

УДК 541.64:532.77

ПОЛИМЕРНЫЕ РАСТВОРЫ В ПОРАХ: КАПИЛЛЯРНОЕ РАССЛАИВАНИЕ В КРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© 2005 г. А. И. Долинный

Институт физической химии Российской академии наук
119991 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 14.12.2004 г.
Принята в печать 15.03.2005 г.

С привлечением теории, основанной на функционале плотности, исследовано капиллярное расслаивание растворов полимеров в условиях, когда раствор полимера, формирующийся в открытых щелевидных порах путем концентрирования макромолекул из разбавленного объемного раствора в плохом растворителе, оказывается в критическом состоянии. Обнаружено, что на зависимости $\Delta\mu$ (отклонения обменного химического потенциала от его значения на кривой сосуществования) от размера поры L и степени полимеризации высокомолекулярного компонента имеются два асимптотических режима, которые отвечают широким и узким порам. Приведены соотношения, описывающие вид зависимости $\Delta\mu(L)$ для каждого из режимов. Показано, что смена режимов происходит при размерах пор, сравнимых с размерами невозмущенного полимерного клубка.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее исследуя свойства растворов полимеров в плохом растворителе, находящихся в виде прослойки (пленки) между параллельными непроницаемыми стенками, мы установили [1, 2], что условия фазового разделения существенно зависят от ее толщины. По результатам этих исследований в координатах температура–состав–обратная толщина прослойки была построена обобщенная фазовая диаграмма полимерного раствора. Диаграмма демонстрирует, что по мере утончения прослойки, во-первых, сужаются области температур и составов, в которых раствор распадается на фазы, во-вторых, сдвигается положение критической точки, в-третьих, величина, обратная толщине прослойки, выполняет функцию, свойственную температуре для фазовых переходов в объемной системе. Следствием изменения условий объемного фазового перехода при варьировании толщины прослойки раствора является капиллярное расслаивание, при котором макромолекулы самопроизвольно концентрируются в порах из разбавленных растворов полимеров в плохом растворителе.

Капиллярное расслаивание полимерных растворов было подробно исследовано в работе [3], данные которой свидетельствуют о том, что ли-

нейная зависимость $\Delta\mu$ (отклонения обменного химического потенциала μ_0 от его значения на кривой сосуществования μ_{coex}) от величины, обратной толщине прослойки L раствора, хорошо описывается модифицированным уравнением Кельвина:

$$\Delta\mu = -\frac{2(\sigma_{s\alpha} - \sigma_{s\beta})}{L(\bar{\phi}_\beta(L) - \bar{\phi}_\alpha(L))}, \quad (1)$$

где $\sigma_{s\alpha}$, $\sigma_{s\beta}$ – межфазные напряжения на границах с субстратом соответственно разбавленного (α) и полуразбавленного (β) объемных растворов полимера, существующих в равновесии при данной температуре. Вывод уравнения (1) базируется на двух положениях, а именно: на условии механического равновесия находящихся в пленке фаз, которое сводится к равенству напряжений пленок γ этих фаз

$$\gamma_\alpha = \gamma_\beta, \quad (2)$$

и на возможности разделения напряжения пленки на объемную и поверхностную составляющие

$$2\gamma_i(T, \mu_0, L) = -P_i(T, \mu_0, L)L + \\ + 2\sigma_{si}(T, \mu_0, L), \quad (3)$$

E-mail: danig@hotmail.ru (Долинный Анатолий Иванович).

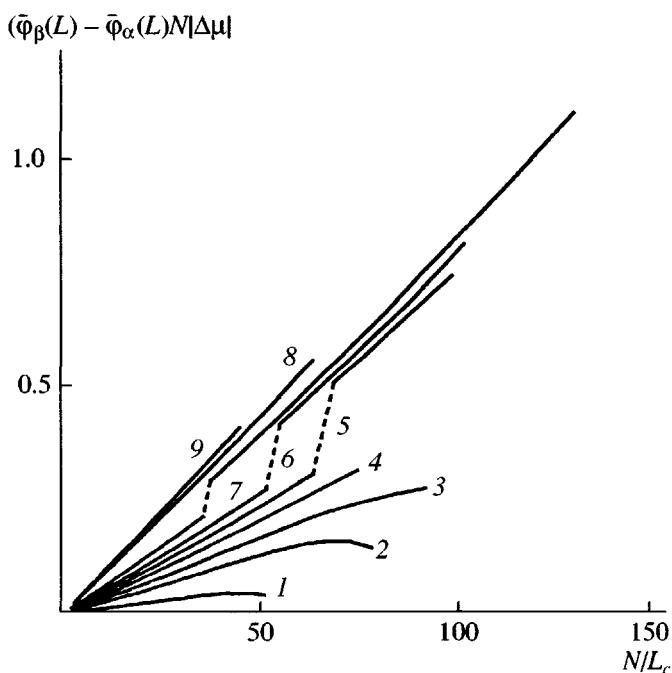


Рис. 1. Изменение с размером поры отклонения химического потенциала объемного раствора, при котором происходит капиллярное концентрирование полимера, от химического потенциала насыщенного раствора. Число сегментов в цепи $N = 1000$. Второй вириальный коэффициент $-v = 0.1026$ (1), 0.1323 (2), 0.1454 (3), 0.1576 (4), 0.1667 (5), 0.1754 (6), 0.1887 (7), 0.2248 (8) и 0.2558 (9).

где $P_i(T, \mu_0, L)$ – избыточное по сравнению с объемным давление в пленке i -й фазы, направленное перпендикулярно поверхности стенок, $\sigma_{si}(T, \mu_0, L)$ – межфазное натяжение на границе пленки i -й фазы. Впервые уравнение (1) было получено в работах Binder с сотрудниками [4, 5]. Его отличие от классического уравнения Кельвина [6] состоит в том, что величины $\bar{\Phi}_\beta(L)$ и $\bar{\Phi}_\alpha(L)$ соответствуют средним концентрациям растворов, сосуществующим в термодинамическом равновесии в пространстве между стенками, а не в неограниченной системе.

Результаты, представленные на рис. 1 в координатах модифицированного уравнения, показывают, что графики (или участки графиков) зависимости $\Delta\mu$ от размера щелевидной поры, на стенках которой адсорбируются сегменты цепей, являются линейными в широком диапазоне температур. (Приведенные данные отвечают таким условиям взаимодействия сегментов полимерных

цепей с ограничивающими пору стенками, при которых на границе полимерный раствор–одиночная стенка происходит переход предсмачивания [7].) При этом, как видно из рисунка, реализуется одна из трех типичных ситуаций. Вдали от критической точки полимерного раствора внутри поры линейная зависимость $\Delta\mu$ от L^{-1} сохраняется вплоть до очень малых L (рис. 1, кривые 7–9). И лишь в том случае, когда при уменьшении размера поры достигается критическое состояние раствора полимера, уравнение (1) выполняется в асимптотическом пределе $L \rightarrow \infty$, а при $L \rightarrow L_c$ наблюдаются значительные отклонения от линейности (рис. 1, кривые 1–3). Очевидно, что при достижении критического состояния, которому отвечает равенство $\bar{\Phi}_\beta(L) = \bar{\Phi}_\alpha(L)$, модифицированное уравнение Кельвина не выполняется. (В этом случае разделение натяжения пленки на объемную и поверхностную составляющие (уравнение (3)) оказывается некорректным.) Вопрос о характере зависимости $\Delta\mu$ от L_c^{-1} на линии критических точек исследован в литературе исключительно слабо, а для полимерных систем подобная информация полностью отсутствует, хотя и может быть весьма полезной для разнообразных практических приложений.

Цель настоящей работы – прояснить поставленный выше вопрос.

МОДЕЛЬ

В качестве модели рассматривается заполненная раствором монодисперсного полимера открытая щелевидная пора. Поведение раствора в поре контролируется свойствами (поддерживающего в равновесии с ним) объемного полимерного раствора, а также температурой и взаимодействиями компонентов раствора с ограничивающими пленку стенками. Натяжение пленки раствора представляется в виде функционала от распределения концентрации сегментов по сечению поры $\phi(z)$ [1–3]:

$$\gamma[\phi(z)] = F_1(z=0) + F_1(z=L) + \int_0^L dz \left[f(\phi) - \mu_0 \phi + \pi + \frac{k_B T}{24 a \phi} \left(\frac{d\phi}{dz} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где локальная плотность энергии Гельмгольца полимерного раствора

$$f(\phi) = k_B T a^{-3} (\phi N^{-1} \ln \phi + v \phi^2 / 2 + w \phi^3 / 6), \quad (5)$$

π – осмотическое давление объемного раствора с концентрацией ϕ_0 , k_B – постоянная Больцмана, a – характеристическая длина (параметр решетки), N – число сегментов в полимерной цепи, v , w – виральные коэффициенты. Принимаем $w = 1$. В применяемой модели фазовое состояние раствора полимера регулируется путем изменения величины параметра v , который мы будем использовать в качестве характеристики температуры.

Короткодействующий адсорбционный потенциал стенки F_1 задается в виде функции от поверхностной концентрации сегментов ϕ_s :

$$F_1 = \sigma_0 + k_B T a^{-2} (\sigma_1 \phi_s + \sigma_2 \phi_s^2) \quad (6)$$

(σ_i – постоянные). Далее выбираем области значений $\sigma_1 < 0$ и $\sigma_2 > 0$.

По схеме, подробно описанной в работах [1–3], определяли, соответствующие заданным параметрам модели (v , ϕ_0 , σ_1 , N) минимум функционала (4)–(6) и профиль концентрации сегментов $\phi(z)$ по сечению поры. Затем на основании средней концентрации полимера в поре и вида распределения сегментов по сечению поры идентифицировали состояние раствора, после чего с помощью соотношения (2) находили условия равновесия различных состояний и условия, отвечающие критическому состоянию полимерного раствора внутри поры: (S_c, L_c) , $S = \phi_0/\phi_\alpha(\infty)$. Значения L_c и S_c были рассчитаны для широкого набора параметров модели: температур (при $v < v_c$, где v_c – критическая температура раствора, имеется область составов, в которой объемный раствор распадается на фазы с концентрациями полимера $\phi_\alpha(\infty)$ и $\phi_\beta(\infty)$, $\phi_0 < \phi_\alpha(\infty)$), величин короткодействующего адсорбционного потенциала стенок ($-\sigma_1 = 1/6 - 1/60$), длин полимерных цепей ($N = 100–40000$). В расчетах отталкивание между сегментами в поверхностном слое поддерживалось постоянным ($\sigma_2 = 1/36$) [1, 2].

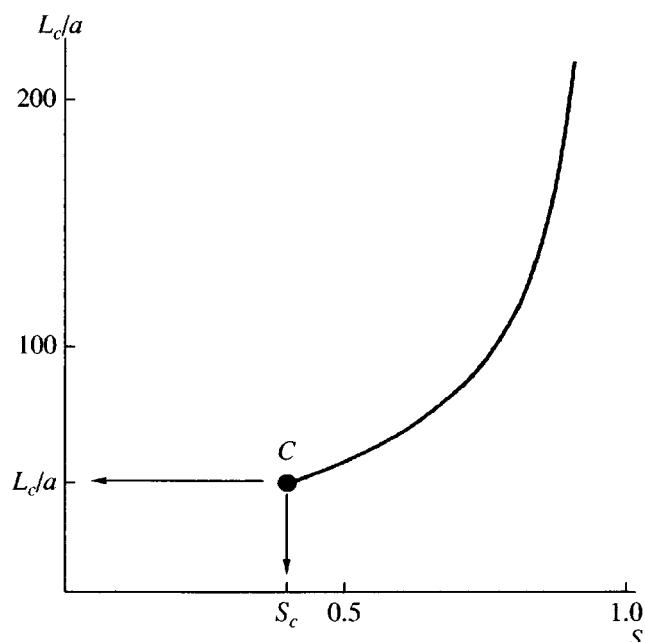


Рис. 2. Изменение условий капиллярного расслаивания растворов полимеров в зависимости от размера щелевидной поры. Кривая отвечает условиям, при которых капиллярное расслаивание растворов происходит как фазовый переход первого рода. $C = (S_c, L_c)$ – критическая точка.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Пример оканчивающейся в критической точке $C = (S_c, L_c)$ кривой, которая описывает зависимость L от степени ненасыщенности объемного раствора S , приведен на рис. 2. Отчетливо видно, что положение точки C существенно удалено от положения критической точки объемного полимерного раствора [2] $C_\infty = (1, \infty)$.

Изменение критической величины S_c при варьировании температуры и длины полимерной цепи показано на рис. 3. Анализируя эти данные, отметим следующие моменты. Во-первых, по мере понижения (повышения) температуры для систем с ВКТС (НКТС) величина S_c , характеризующая концентрацию объемного раствора, при контакте с которым раствор внутри поры оказывается в критическом состоянии, постепенно уменьшается (рис. 3а), т.е. критическое состояние раствора внутри открытых пор устанавливается при более низких концентрациях объемного раствора. Во-вторых, при переходе к полимерам большей ММ температурная зависимость S_c усиливается (рис. 3а). В-третьих, со-

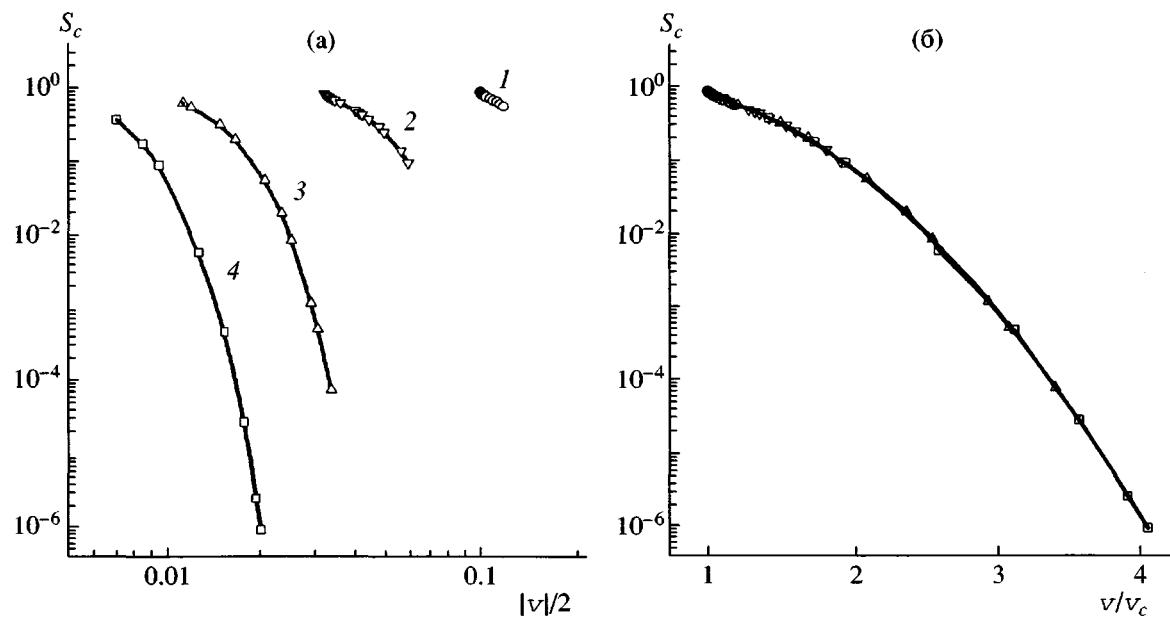


Рис. 3. Температурные зависимости степени ненасыщенности S_c объемного раствора полимера, при контакте с которым в щелевидной поре определенного размера полимерный раствор находится в критическом состоянии. $N = 100$ (1), 1000 (2), 10000 (3) и 40000 (4). v_c характеризует критическую температуру системы полимер–растворитель. $\sigma_1 = -1/30$, $\sigma_2 = 1/36$.

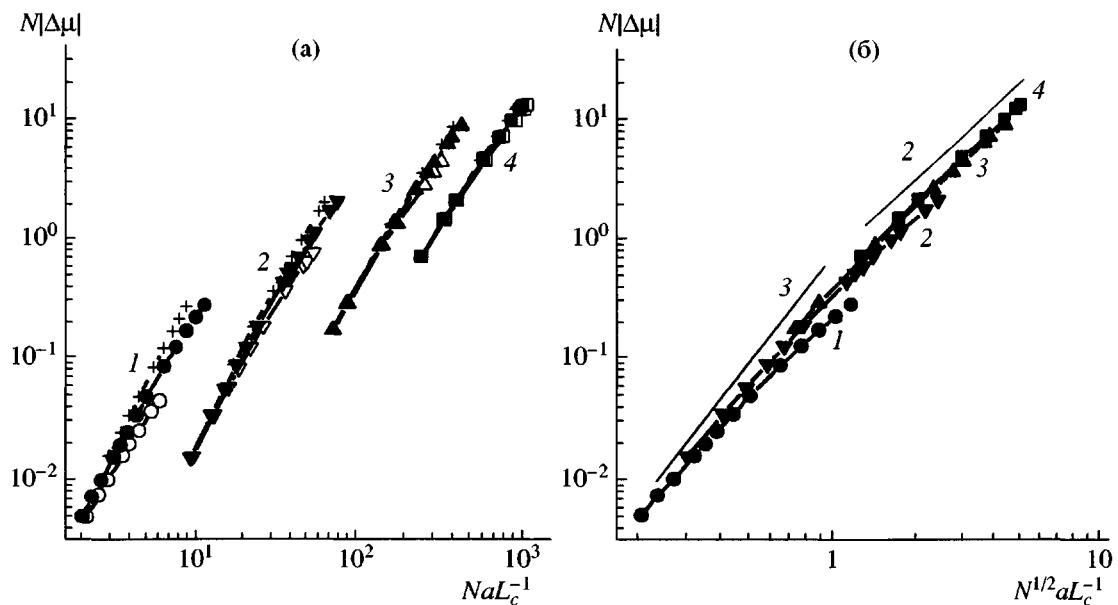


Рис. 4. Зависимости $\Delta\mu$ от L_c для $N = 100$ (1), 1000 (2), 10000 (3) и 40000 (4). а – кривые (сверху вниз) в каждом семействе отвечают значениям $\sigma_1 = -1/6$, $-1/30$ и $-1/60$, $\sigma_2 = 1/36$; б – приведено по одной кривой из представленных на рисунке (а) семейств кривых, наклоны тонких линий равны 3 и 2.

ответствующей нормировкой температуры удастся разрозненные кривые для различных N (рис. 3а) свести на единую кривую (рис. 3б), которая в координатах $\lg S_c - v/v_c$ имеет форму параболы. Из последнего обстоятельства вытекает

зависимость $\ln(\phi_{0c}/\phi_a(\infty)) = \ln S_c \propto -v^2/v_c^2 = -Nv^2$, где ϕ_{0c} – концентрация объемного полимерного раствора, существующего в термодинамическом равновесии с находящимся в критическом состоянии полимерным раствором в открытой поре.

На рис. 4 результаты расчетов S_c и L_c , выполненные для широкого набора температур, размеров полимерных цепей и величин адсорбционного потенциала стенок, приведены в координатах, позволяющих определить степенную зависимость $\Delta\mu$ от L^{-1} . Каждое из изображенных на рис. 4а семейств кривых соответствует одной и той же длине полимерной цепи, но различным величинам энергии адсорбции сегментов на стенках поры, причем для нижней и верхней кривых в каждом из семейств величины параметра, описывающего адсорбционный потенциал стенок, различаются на порядок. Из вида кривых и их взаимного расположения на рис. 4а заключаем следующее: величина $N|\Delta\mu|$ постепенно увеличивается по мере роста энергии притяжения сегментов цепи к стенкам поры; с увеличением длины цепи влияние величины энергии адсорбции на положение кривых в пределах одного семейства ослабевает (в семействе 4 кривые оказываются практически неразличимыми); зависимость $\Delta\mu$ от L_c^{-1} существенно отличается от предсказываемой классическим уравнением Кельвина.

Представление данных рис. 4а в координатах $N|\Delta\mu| - N^{1/2}L_c^{-1}$ (рис. 4б) позволяет обнаружить два асимптотических режима. В пределе $N^{1/2}L_c^{-1} \rightarrow 0$ кривые, отвечающие различным параметрам модели, совпадают (рис. 4б), причем результирующая кривая в логарифмических координатах имеет наклон, равный трем. В пределе $N^{1/2}L_c^{-1} \rightarrow \infty$ кривые располагаются параллельно друг другу с наклоном, равным двум.

Таким образом, на основании анализа результатов расчетов можно заключить, что на линии критических точек полимерного раствора, находящегося в щелевидной поре, зависимость $\Delta\mu$ от размера поры и степени полимеризации высокомолекулярного компонента описывается выражениями

$$|\Delta\mu| \propto \begin{cases} N^{1/2}a^3L_c^{-3} & \text{при } N^{1/2}aL_c^{-1} \rightarrow 0 \\ a^2L_c^{-2} & \text{при } N^{1/2}aL_c^{-1} \rightarrow \infty \end{cases} \quad (7)$$

Сопоставление соотношений (7) между собой указывает на то, что смена одного режима другим происходит тогда, когда толщина прослойки рас-

твора по порядку величины совпадает с размером невозмущенного полимерного клубка

$$L_c \propto aN^{1/2} \quad (8)$$

Обратим внимание на то, что существование двух асимптотических режимов с различным характером зависимости $\Delta\mu$ от толщины пленки и длины полимерной цепи было установлено нами ранее [2] при исследовании критических условий смешения полимера и растворителя в пространстве между непроницаемыми стенками. Переход между режимами также осуществляется в условиях, описываемых выражением (8).

Если в соотношении (7) подставить соответствующую мономеру величину $N = 1$, получим известные для низкомолекулярных систем зависимости $\Delta\mu$ от размера щелевидной поры [8, 9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С привлечением теории типа среднего поля исследовано капиллярное расслаивание растворов полимеров в условиях, когда раствор полимера, формирующийся в открытых щелевидных порах путем концентрирования макромолекул из разбавленных объемных растворов в плохом растворителе, оказывается в критическом состоянии; при этом объемный раствор находится далеко от критического состояния. Обнаружено, что в условиях, отвечающих критическому состоянию полимерного раствора в щелевидной поре, на зависимости $\Delta\mu$ от размера поры и степени полимеризации высокомолекулярного компонента выделяются два асимптотических режима, которые характерны для широких и узких пор. Соответствующее сглаживание данных расчетов позволило получить соотношения (7), описывающие вид зависимости $\Delta\mu(L)$ для каждого из режимов, и указать условия (8), при которых происходит смена одного режима другим.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1929.
- Долинный А.И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9. С. 1938.
- Долинный А.И. // Коллоид. журн. 2003. Т. 65. № 6. С. 756.

4. Albano E.V., Binder K., Heermann D.W., Paul W. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 6. P. 3700.
5. Binder K., Landau D.P. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. № 2. P. 1444.
6. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
7. Долинный А.И. // Коллоид. журн. 2000. Т. 62. № 3. С. 313.
8. Nakanishi H., Fisher M.E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 6. P. 3279.
9. Fisher M.E., Nakanishi H. // J. Chem. Phys. 1981. V. 75. № 12. P. 5857.

Polymer Solutions in Pores: Capillary Separation under Critical Conditions

A. I. Dolinnyi

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 119991 Russia*

Abstract—Using a density functional-based theory, the capillary separation of polymer solutions was considered under the conditions where the polymer solution formed in open slitlike pores via accumulation of macromolecules from a dilute bulk solution in a poor solvent turns out to be in the critical state. The dependence of $\Delta\mu$ (deviation of the exchange chemical potential from its value on the coexistence curve) on the pore size L and the polymerization degree of the macromolecular component shows two asymptotic regimes, which correspond to wide and narrow pores. Relationships describing the pattern of the $\Delta\mu(L)$ function for each of the regimes are given. Regimes are shown to replace each other at pore sizes comparable to dimensions of the unperturbed polymer coil.