

УДК 541.64:536.4

ФАЗОВОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ С НЕАДДИТИВНЫМ ПОТЕНЦИАЛОМ ТВЕРДЫХ СФЕР¹

© 2007 г. А. О. Малахов, В. В. Волков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева

Российской академии наук

119991 Москва, Ленинский пр., 29

Поступила в редакцию 25.07.2006 г.

Принята в печать 17.01.2007 г.

Изучено фазовое поведение бинарной смеси гомополимеров, макромолекулы которой построены из касающихся твердых сфер А и В. Взаимодействие разноименных звеньев характеризуется контактным расстоянием $(1/2)(\sigma_A + \sigma_B)(1 + \Delta)$, где σ_i – диаметр сферы (звена). Δ – параметр неаддитивности. Эффект неаддитивности учтен с помощью теории возмущений относительно аддитивной системы ($\Delta = 0$), рассмотренной ранее (Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2146) в рамках приближения Перкусса–Йевика. Представленная теория является полностью аналитической. Найдено, что при $\Delta > 0$ полимерная смесь расслаивается с увеличением давления; двухфазная область расширяется как с ростом отношения размеров звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$, так и с удлинением самих цепей. Впервые для атермических смесей предсказаны замкнутые фазовые диаграммы: они наблюдаются при $\Delta < 0$ и определенных значениях α . Показано, что термодинамика несжимаемой смеси твердоцепных молекул при $\alpha = 1$ следует теории Флори–Хаггинса с не зависящим от температуры параметром взаимодействия. В работе также проанализировано фазовое расслоение полимерных растворов с неаддитивным потенциалом твердых сфер.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к флюидам, молекулы которых имеют простейший тип потенциала взаимодействия (потенциал твердых сфер), не случаен. Именно эта модельная система является тем “камнем”, без которого немыслимо здание любой теории с более реалистичным потенциалом. Без преувеличения все достижения современной теории жидкостей связаны с этой моделью [1, 2]. Давно установлено, что структура жидкости определяется отталкивательными взаимодействиями; она является в основном функцией плотности и слабо зависит от температуры [3]. Кроме того, модельная система с чисто отталкивательным (hard-core) потенциалом служит базисным, “нулевым” состоянием в представлении свободной энергии жидкости с помощью теории возмущений [1, 2, 4].

Как система твердых сфер представляет идеальную модель для изучения простых жидкостей,

так, по аналогии, система связанных в цепи твердых сфер может выступать в роли референтной модели для исследования жидкостей полимерных. Известные примеры такого подхода дают обобщенная теория Флори [5, 6], термодинамическая теория возмущений Верхейма [7] или эквивалентная ей теория SAFT (Statistical Associating Fluid Theory) [8], различные версии многоплотностных теорий необратимой ассоциации [9, 10], полимерное обобщение приближения Перкусса–Йевика [11]. Перечисленные теории позволяют получить аналитические выражения для уравнения состояния и находятся в целом в прекрасном соответствии с данными компьютерных экспериментов [9, 10, 12]. Это свидетельствует об аккуратном учете в них эффектов исключенного объема (хотя стоит заметить, что точность предсказания давления ухудшается с ростом длины цепи полимера).

Фазовое поведение растворов определяется взаимодействием энталпийного и энтропийного факторов. В системах с hard-core межчастичным потенциалом внутренняя энергия смешения отсутствует, так что энергия Гиббса смешения

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-32717).

E-mail: malakhov@ips.ac.ru (Малахов Александр Олегович).

$G^M = pV^M - TS^M$ (p – давление, T – температура, V^M и S^M – объем и энтропия смешения). Очевидно, что увеличение первого “объемного” слагаемого и уменьшение второго (TS^M) слагаемого будут понижать термодинамическую совместимость. С другой стороны, можно ввести исключительно энтропийную интерпретацию фазового поведения в hard-core смесях. Ввиду того, что приближенно выполняется соотношение $G^M \approx F_v^M$ (F_v^M – свободная энергия Гельмгольца для изохорического смешения) [13], для рассматриваемого случая системы молекул с жестким отталкиванием $G^M \approx -TS_v^M$, т.е. фазовое поведение определяется энтропией, вычисленной для изохорического смешения [14].

В настоящей работе изучается следующая модель бинарной смеси (рис. 1). Компоненты представляют собой гомополимеры, построенные из касающихся твердых сфер А и В, диаметр которых σ_A и σ_B , а степень полимеризации цепей N_A и N_B . Одноименные звенья контактируют друг с другом как обычные твердые сферы, а разноименные – посредством неаддитивного парного потенциала NAHS (Nonadditive Hard Sphere):

$$u_{AB}(r) = \begin{cases} \infty, & r < R_{AB}, \\ 0, & r \geq R_{AB}, \end{cases} \quad (1)$$

$$R_{AB} = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)(1 + \Delta)$$

Другими словами, ближайшее расстояние между центрами сфер R_{AB} может отличаться от полусуммы их диаметров. Параметр неаддитивности Δ может быть как положительным, так и отрицательным ($|\Delta| \geq 1$). В первом случае между частицами вводится некоторый зазор, а во втором допускается их частичное перекрывание.

Введение NAHS-потенциалов в теории жидкостей имеет уже немалую историю. Известный пример дает модель Уидома–Роулинсона [15], в которой одноименные частицы бинарной смеси не взаимодействуют друг с другом, а разноименные взаимодействуют как твердые сферы. Это простейшая hard-core модель, приводящая к фазовому расслоению при увеличении плотности. Еще более ранний пример NAHS-потенциала состоит в том, чтобы контакты AA и AB рассматривать как твердосферные, тогда как сферы В полагать

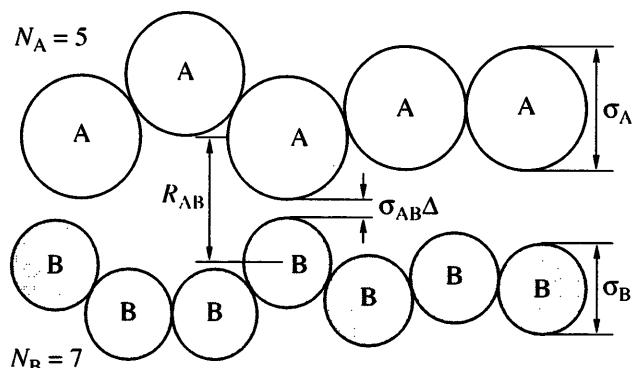


Рис. 1. Цепи из касающихся твердых сфер с неаддитивным потенциалом между мономерами А и В. Ближайшее расстояние между их центрами $R_{AB} = \sigma_{AB}(1 + \Delta)$, где Δ – параметр неаддитивности. $\sigma_{AB} = (\sigma_A + \sigma_B)/2$.

взаимопроницаемыми. Это не что иное, как модель Асакуры–Оосавы [16], одна из основных моделей в физике коллоидно-полимерных смесей [17, 18].

Потенциал типа (1) активно изучался в связи с проблемой фазового расслоения смеси твердых сфер как методами компьютерного моделирования [19–25], так и с помощью различных теоретических подходов [19, 21–23, 26–29]. Обнаружено, в частности, что смесь твердых сфер с равными диаметрами и $\Delta = 0.2$ разделяется на фазы при плотности упаковки смеси $\eta \approx 0.2$. В работе [30] методом Монте–Карло исследовали неаддитивную смесь твердых сфер с $\sigma_A/\sigma_B = 10$. Было найдено, что с уменьшением Δ область фазового расслоения сужается и сдвигается в сторону высоких давлений; при $\Delta < 0.2$ расслоение типа флюид–флюид становится метастабильным по отношению к разделению на твердую и флюидную фазы. Считается хорошо установленным фактом отсутствие расслоения в смеси твердых сфер при отрицательной величине параметра неаддитивности [28, 31]. В недавней интересной работе [32] приведены аргументы в пользу фазового разделения и при $\Delta < 0$. Речь в ней, правда, идет о весьма экзотическом случае смеси d -мерных твердых (гипер) сфер в пределе $d \rightarrow \infty$.

Смысл введения NAHS-потенциала (1) состоит в том, чтобы учсть, как правило (или даже всегда), имеющееся в реальных смесях отклонение диаметра столкновения от среднеарифметического значения (невыполнение правила Лоренца). Неаддитивная смесь твердых сфер оказалась по-

лезней при изучении ряда экспериментальных систем. Среди них моделирование структуры в металлических сплавах (с параметром $\Delta < 0$) [33], расслоение газовых смесей при высоких давлениях ($\Delta > 0$) [34], фазовое поведение стерически стабилизованных коллоидных супензий ($\Delta < 0$) [35] и коллоидно-полимерных смесей ($\Delta > 0$) [36]. Включение неаддитивности взаимодействия между полимерными звеньями позволяет описывать жесткость цепи, специфические взаимодействия между звеньями [37] и перекрывание соседних по цепи звеньев [38]. Еще одно приложение NAHS-потенциала – компьютерное моделирование фазового перехода клубок–глобула [39].

В настоящей работе мы учитываем неаддитивность отталкивания с помощью теории возмущений (первого порядка) относительно аддитивной ($\Delta = 0$) смеси цепей из касающихся твердых сфер. Этот путь подобен теории MIX1 [19] для неаддитивной смеси твердых сфер, которая оказалась удачной альтернативой трудоемким методам интегральных уравнений теории жидкости [28]. Фазовое поведение аддитивной смеси “твердоцепных” молекул было рассмотрено в предыдущей работе [14] в рамках полимерной теории Перкусса–Йевика.

Цель данной работы – исследовать спинодальную нестабильность смесей и растворов твердоцепных полимеров с NAHS-потенциалом и проанализировать возможные фазовые диаграммы в зависимости от молекулярных параметров.

ТЕОРИЯ

Свободная энергия и уравнение состояния

Запишем выражение для свободной энергии Гельмгольца исследуемой бинарной смеси гомополимеров в рамках теории возмущения первого порядка. По сравнению с референтной системой (индекс “0”) модифицируются (“возмущаются”) взаимодействия между разноименными звеньями А и В. Обозначив $f = \beta F/N_{\text{tot}}$, где $\beta = 1/k_B T$ (k_B – постоянная Больцмана), N_{tot} – полное число мономерных звеньев, имеем

$$f = f^0 + \rho \phi_A \phi_B \int d\mathbf{r} g_{AB}^0(r) \beta u_{AB}^{\text{pert}}(r) \quad (2)$$

Выражение (2) – естественный полимерный аналог теории возмущений первого порядка для смесей простых жидкостей [1, 2, 4]. Здесь ρ – полная

числовая плотность звеньев, $\phi_i = n_i N_i / N_{\text{tot}}$ обозначает мольную долю звеньев компонента i (n_i – число молекул типа i , N_i – их степень полимеризации). Средняя радиальная функция распределения звеньев А и В в референтной системе определена как

$$g_{AB}^0(r) = \frac{1}{N_A N_B} \sum_{\alpha} \sum_{\beta} g_{A\alpha, B\beta}^0(r), \quad (3)$$

где $g_{A\alpha, B\beta}^0(r)$ есть радиальная функция распределения, пропорциональная вероятности найти звено А на месте α в цепи поли-А и звено В на месте β в цепи поли-В на расстоянии r друг от друга.

Парный потенциал возмущения $u_{AB}^{\text{pert}}(r) = u_{AB}(r) - u_{AB}^0(r)$ представляет разность NAHS-потенциала (1) и соответствующего аддитивного взаимодействия. Апроксимируя его с помощью ряда Тейлора

$$u_{AB}^{\text{pert}}(r) = \left(\frac{\partial u_{AB}(r)}{\partial R_{AB}} \right)_{R_{AB} = \sigma_{AB}} (R_{AB} - \sigma_{AB}) + \dots$$

и используя тождество

$$\frac{\partial \beta u_{AB}(r)}{\partial R_{AB}} = \exp(\beta u_{AB}(r)) \delta(r - R_{AB}),$$

получаем из выражения (2)

$$f^{\Delta} \equiv f - f^0 = 4\pi\rho\sigma_{AB}^3 \phi_A \phi_B g_{AB}^0(\sigma_{AB}) \Delta \quad (4)$$

Здесь $\sigma_{AB} = (1/2)(\sigma_A + \sigma_B)$, $\delta(x)$ – дельта-функция Дирака.

Для неаддитивной смеси твердых сфер уравнение (4) сводится к выражению теории возмущений MIX1 [19]. Отметим, что первоначально оно было получено в теории возмущений Леонарда–Хендersona–Баркера [40]. Линейная по Δ аппроксимация (4) оправдана при малых значениях параметра неаддитивности. Как будет показано ниже, так обстоит дело как раз при фазовом расслоении смесей цепных молекул.

Выражение (4) требует знания средней контактной радиальной функции распределения звеньев А и В в смеси $g_{AB}^0(\sigma_{AB})$. Ее мы оцениваем в рамках теории Перкусса–Йевика для цепных мо-

лекул, разработанной Чью [11, 41–43]. Заметим, что эта теория развита на основе точно решаемой модели Бакстера для твердых сфер с поверхностной адгезией (“клейких” твердых сфер) [44, 45]. Вытекающее из этих работ выражение для искомой корреляционной функции можно записать как

$$g_{AB}^0(\sigma_{AB}) = g_{AB}^{hs}(\sigma_{AB}) - \frac{X_{AB}}{1 - \xi_3}, \quad (5)$$

где $g_{AB}^{hs}(\sigma_{AB})$ – контактная радиальная функция распределения для несвязанных (разорванных) звеньев А и В в приближении Перкуса–Йевика

$$g_{AB}^{hs}(\sigma_{AB}) = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_2}{2(1 - \xi_3)^2} \frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_{AB}} \quad (6)$$

Здесь $\xi = (\pi/6)\rho(\phi_A \sigma_A^3 + \phi_B \sigma_B^3)$; ϕ_A и ϕ_B – мольные доли звеньев А и В в смеси ($\phi_A + \phi_B = 1$). Выражение для X_{AB} для бинарной смеси гомополимеров А и В имеет вид

$$X_{AB} = \frac{1}{2\sigma_{AB}} \left[\sigma_A \left(1 - \frac{1}{N_B} \right) + \sigma_B \left(1 - \frac{1}{N_A} \right) \right] \quad (7)$$

Уравнение (5) показывает, что цепная связанность приводит к уменьшению вероятности контакта звеньев данной цепи со звеньями других цепей при данной плотности и составе смеси (эффект корреляционной полости [46]). Величина X_{AB} изменяется от нуля (для разорванных звеньев) до единицы (для молекул с бесконечно большой длиной цепи).

Функция $g_{AB}^0(\sigma_{AB})$ может быть извлечена из других альтернативных подходов. К ним относятся различные вариации многоплотностной теории Верхейма–Оринштейна–Цернике [9, 10], а также подход Калюжного и Каммингса [47], базирующийся на молекулярной версии уравнения Оринштейна–Цернике. В обоих случаях использование замыкания Перкуса–Йевика для прямых мономер–мономерных корреляционных функций и “приближения идеальной цепи” приводит к тому же выражению (5) для контактного значения межмолекулярной радиальной функции распределения и к тому же выражению для фактора сжимаемости (см. ниже).

Свободная энергия для аддитивной смеси цепей из касающихся твердых сфер такова:

$$f^0 = f^{id} + f^{ex,0} \quad (8)$$

Здесь первый вклад – идеально-газовый, имеющий с точностью до константы, зависящей от температуры, вид

$$f^{id} = \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \phi_i + \sum_i \frac{\phi_i}{N_i} \ln \frac{\rho}{N_i e}$$

Второй вклад (избыточный) в рамках рассматриваемого подхода выражается как [14, 48]

$$f^{ex,0} = -\frac{1}{N} \ln(1 - \xi_3) + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)} + \frac{3\xi_2^3}{2\xi_0(1 - \xi_3)^2} - \frac{3\xi_2}{2(1 - \xi_3)} \sum_i \frac{N_i - 1}{N_i} \sigma_i \phi_i,$$

где \bar{N} – среднечисленная степень полимеризации ($1/\bar{N} = \sum_i \phi_i/N_i$, $i = A, B$).

Фактор сжимаемости $Z \equiv \beta p/\rho$ бинарной смеси “твердосферных” цепей с неаддитивными потенциалами (1)

$$Z = Z^0 + Z^\Delta \quad (9)$$

При этом Z^0 – фактор сжимаемости для аддитивной смеси, соответствующий свободной энергии f^0 (8):

$$Z^0 = \frac{1}{1 - \xi_3} + \frac{3\xi_1 \xi_2}{\xi_0(1 - \xi_3)^2} + \frac{3\xi_2^3}{\xi_0(1 - \xi_3)^3} - \sum_i \frac{N_i - 1}{N_i} g_{ii}^{hs}(\sigma_i) \phi_i$$

Неаддитивный вклад определяется из термодинамического равенства

$$Z^\Delta = \rho \left(\frac{\partial f^\Delta}{\partial \rho} \right)_{B, \{\phi_i\}}$$

Используя выражения (4)–(6), получаем

$$Z^\Delta = \frac{4\pi\rho\sigma_{AB}^3}{1-\xi_3}\phi_A\phi_B\left(g_{AB}^0(\sigma_{AB}) + \frac{3\xi_2}{2(1-\xi_3)^2}\frac{\sigma_A\sigma_B}{\sigma_{AB}}\right)\Delta \quad (10)$$

Уравнение состояния (9) упрощается в случае одинаковых диаметров звеньев ($\sigma_A = \sigma_B = \sigma$). Обозначив через $p^* \equiv \beta\rho\sigma^3$ приведенное давление, легко получить

$$\begin{aligned} \frac{\pi}{6}p^* &= \frac{3}{2}y^2 + 3y^3 + \frac{1}{N}y\left(1 + \frac{3}{2}y\right) + \\ &+ 24y^2\phi_A\phi_B\left(3y + \frac{N_A + N_B}{2N_A N_B}\right)\Delta \end{aligned} \quad (11)$$

Здесь $y \equiv \eta/(1 - \eta)$, причем $\eta = (\pi/6)\rho\sigma^3$ и обозначает плотность упаковки смеси ($\eta = \xi_3$).

Уравнение спинодали и случай Флори–Хаггинса

Спинодаль бинарной смеси при данных p и T определяется условием $(\partial^2 g / \partial \phi_A^2)_{B,p} = 0$, где $g \equiv \beta G / N_{tot}$ – энергия Гиббса на одно звено (в единицах $k_B T$). Учитывая, что $g = f + Z$, уравнение спинодали может быть выражено как

$$\frac{1}{N_A\phi_A} + \frac{1}{N_B\phi_B} + \left(\frac{\partial^2 f^{ex}}{\partial \phi_A^2}\right)_{B,V} - K_T \left(\frac{\partial Z}{\partial \phi_A}\right)_{B,V} = 0 \quad (12)$$

($f^{ex} = f^{ex,0} + f^\Delta$ – избыточная свободная энергия неаддитивной системы, $K_T = (\partial p / \partial \beta p)_{B,\{n_i\}}$ – приведенная изотермическая сжимаемость). В критической точке наряду с выражением (12) должно выполняться условие $(\partial^3 g / \partial \phi_A^3)_{B,p} = 0$. Явные выражения для уравнений спинодали и критической точки смеси гомополимеров с NAHS-потенциалом приведены в Приложении.

Отметим, что последнее слагаемое в выражении (12), связанное со сжимаемостью, оказывает существенное влияние на термодинамическую стабильность аддитивной hard-core полимерной смеси: только при его учете происходит фазовое расслоение [14]. Его влияние тем больше, чем заметнее геометрические различия компонентов (чем более асимметрична смесь). Для hard-core

смеси с $\Delta > 0$ расслоение может быть вызвано даже для несжимаемой смеси (заметим, что приближение несжимаемой смеси представляет верхнюю границу устойчивости по сравнению с реалистичной (сжимаемой) смесью [49]). Продемонстрируем это для несжимаемой бинарной смеси гомополимеров, построенных из твердых сфер одного размера ($\sigma_A = \sigma_B = \sigma$). Сделанные допущения соответствуют приближению Флори–Хаггинса. Поскольку в данном случае $(\partial^2 f^{ex} / \partial \phi_A^2)_{B,p} = (\partial^2 f^\Delta / \partial \phi_A^2)_{B,p}$, а последнее слагаемое в выражении (12) исчезает, уравнение спинодали сводится к простому виду

$$\frac{1}{N_A\phi_A} + \frac{1}{N_B\phi_B} - 2\chi = 0, \quad (13)$$

где

$$\chi \equiv 24\eta g_{AB}^0(\sigma)\Delta = 12\frac{\eta}{1-\eta}\left(3\frac{\eta}{1-\eta} + \frac{N_A + N_B}{N_A N_B}\right)\Delta \quad (14)$$

Параметр χ не зависит от температуры, что вполне очевидно для рассматриваемой “атермической” модели, но является функцией плотности упаковки и длины цепи компонентов. Соответствующая свободная энергия Гельмгольца (с точностью до независящих и линейных по составу членов) принимает классическую форму: $f = (\phi_A/N_A)\ln\phi_A + (\phi_B/N_B)\ln\phi_B + \chi\phi_A\phi_B$. Последнее слагаемое в этом выражении – не что иное как f^Δ .

Критические значения состава и параметра χ будут формально те же, что и в теории Флори–Хаггинса [46]:

$$\begin{aligned} \phi_{B,cr} &= \sqrt{N_A}/(\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}), \\ \chi_{cr} &= (\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B})^2/2N_A N_B \end{aligned} \quad (15)$$

Из формул (14) и (15) находим критическое значение параметра неаддитивности (т.е. минимальное Δ , вызывающее расслоение). Для случая полимерного раствора ($N_A = 1, N_B \gg 1$) легко получить, что

$$\Delta_{cr} \approx \frac{1}{12y(1+3y)}\left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N_B}}\right) \quad (16)$$

Таким образом, для несжимаемого атермического полимерного раствора $\chi_{cr} \sim \Delta_{cr} \sim N_B^{-1/2}$.

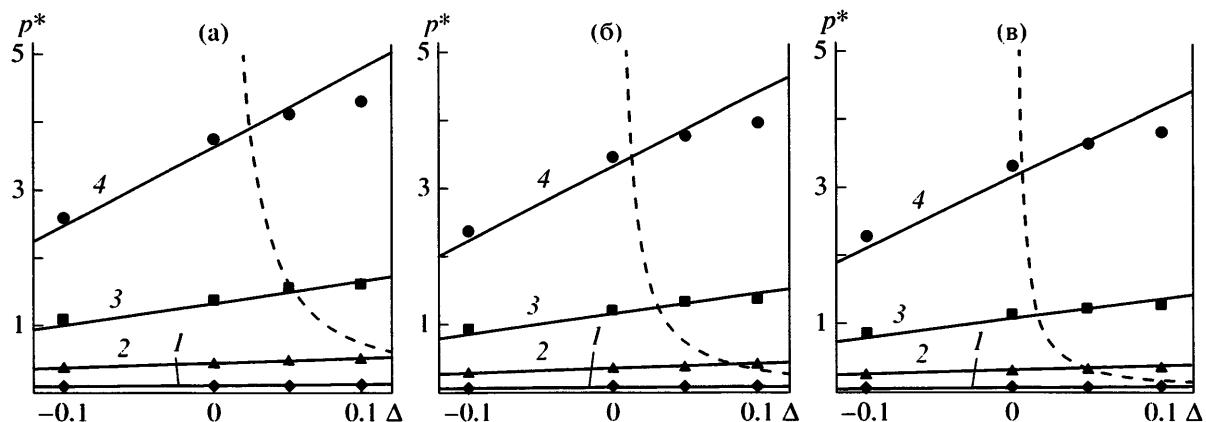


Рис. 2. Приведенное давление бинарной эквимольной смеси цепей из касающихся твердых сфер в зависимости от параметра неаддитивности. Длина цепей $N = 4$ (а), 8 (б) и 16 (в). Точки – данные молекулярной динамики [50], линии – расчет по теории при плотности упаковки $\eta = 0.1$ (1), 0.2 (2), 0.3 (3) и 0.4 (4).

В случае симметричной полимерной смеси ($N_A = N_B = N$, $\alpha \equiv \sigma_A/\sigma_B = 1$) критическая точка, очевидно, соответствует эквимольной смеси ($\phi_A = \phi_B = 1/2$). Используя равенства (14) и (15), находим выражение для критического значения параметра неаддитивности:

$$\Delta_{cr} = [6y(3Ny + 2)]^{-1} \quad (17)$$

При достаточно больших N формула (17) дает $\Delta_{cr} \approx 1/18Ny^2$, т.е. для типичных плотностей упаковки ($y \sim 1$) величина $\Delta_{cr} \leq 1/N$. Отсюда видно сколь малые отклонения от аддитивности способны вызвать фазовое расслоение. Если при данном Δ выразить критическую величину плотности упаковки, то получим

$$\eta_{cr} = [1 + 6\Delta(1 + \sqrt{1 + N/2\Delta})]^{-1} \quad (18)$$

Тем самым для длинных цепей $\eta_{cr} \approx [1 + 3(2N\Delta)^{1/2}]^{-1} \sim N^{-1/2}$. Интересно, что результат (18) оказывается весьма точным для смеси мономеров ($N = 1$). Так, при моделировании неаддитивной смеси твердых сфер методом Монте-Карло [25] при $\Delta = 0.1, 0.2, 0.3$ и 0.4 были получены значения критической плотности упаковки $0.3312, 0.2251, 0.1681$ и 0.1312 ; соответствующие величины η_{cr} согласно формуле (18), таковы: $0.3258, 0.2250, 0.1742$ и 0.1429 . Используя выражение для давления (11) для рассматриваемого случая симметричной смеси совместно с результатом (17), нетрудно показать, что для длинных цепей $p_{cr}^* \sim 1/N$. Отметим, что поскольку для атермической (hard-core)

системы обратное давление играет роль температуры [28], $T_{cr} \sim N$ в согласии с предсказанием теории Флори–Хаггинса.

Для тестирования развитой теории мы воспользовались данными работы [50], где методом молекулярной динамики изучено уравнение состояния бинарной неаддитивной смеси цепных молекул из касающихся твердых сфер в частном случае $N_A = N_B = N$, $\sigma_A = \sigma_B$ и $\phi_A = \phi_B = 1/2$. Заметим, что для симметричной эквимольной смеси последний член в правой части равенства (12) исчезает, и уравнение спинодали описывается выражением (13). Результаты сравнения машинных экспериментов [50] и уравнения состояния (11) для рассматриваемого случая приведены на рис. 2.

Можно констатировать очень хорошее соответствие теоретических расчетов с данными моделирования. Штриховые линии на рис. 2 показывают расчетную зависимость критического давления от параметра неаддитивности (выражение (11) при $\phi_A = \phi_B = 1/2$ и Δ_{cr} , согласно формуле (17)). Слева от штриховых линий смеси однородны, а справа представляют собой двухфазную систему. Видно, что чем длиннее цепи, тем, при данном Δ , шире область неустойчивости.

Существенно, что параметр χ , определенный в выражении (14), содержит только энтропийный вклад, а потому и фазовое расслоение в атермическом аналоге модели Флори–Хаггинса чисто энтропийное. Это заключение перекликается с работой Френкеля и Луиса [51], в которой не зависящий от температуры параметр взаимодействия

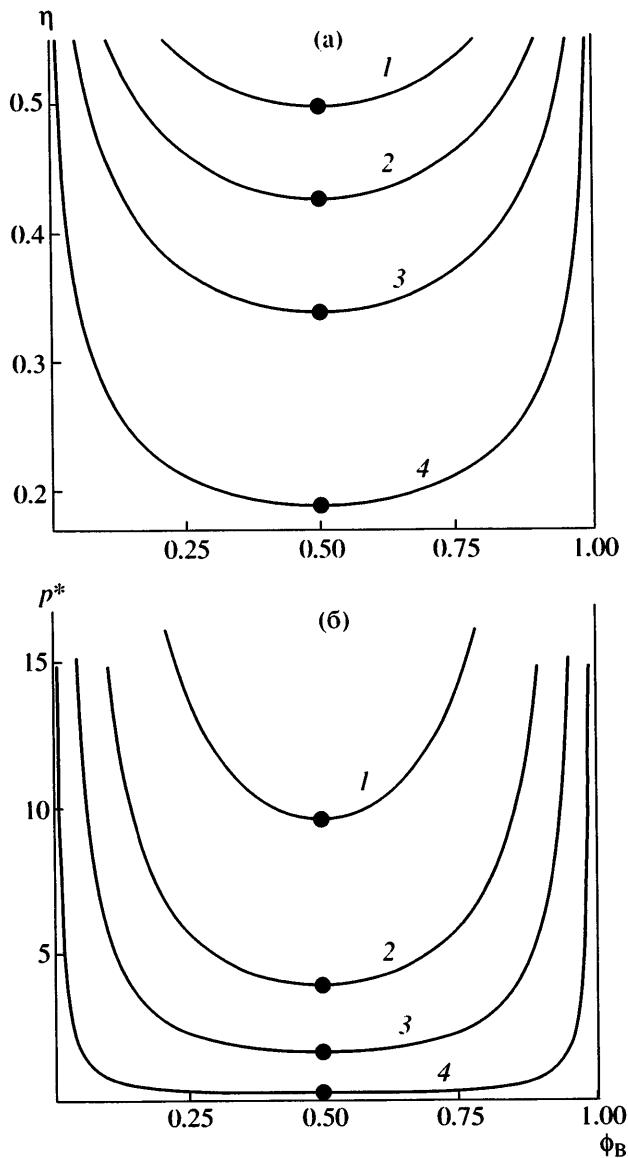


Рис. 3. Спинодали для бинарной неаддитивной смеси гомополимеров ($N_A = N_B = N$) при $\alpha = 1$: 1 – $N = 5$, $\Delta = 0.01$; 2 – $N = 100$, $\Delta = 0.001$; 3 – $N = 20$, $\Delta = 0.01$; 4 – $N = 100$, $\Delta = 0.01$. Кривые приведены в координатах плотность упаковки–мольная доля звеньев компонента B (а), приведенное давление–мольная доля звеньев компонента B (б). Здесь и на рис. 5–8, 10 точки обозначают критические значения.

χ был получен для решеточной модели полимерного раствора с неаддитивным hard-core потенциалом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ниже представлены результаты расчетов спинодальных фазовых диаграмм и координат кри-

тических точек бинарных полимерных систем с NAHS-потенциалом. При этом в качестве независимых переменных выбраны полная плотность упаковки η и мольная доля звеньев одного из компонентов ϕ_B . Параметрами задачи являются степень полимеризации N_A и N_B , отношение диаметра звеньев $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$ и параметр неаддитивности Δ .

Кроме того, вычислялись избыточные функции смешения при изобарно-изотермических условиях. Их удобно выразить в интенсивной безразмерной форме: $g^E = h^E - s^E$ ($g^E \equiv \beta G^E/N_{\text{tot}}$, $h^E \equiv \beta H^E/N_{\text{tot}}$, $s^E \equiv S^E/k_B N_{\text{tot}}$). Специфика парных потенциалов (1) такова, что энергия Гиббса g^E , энталпия h^E и энтропия s^E становятся не зависящими от температуры. То же относится и к (полным) термодинамическим функциям смешения: $g^M = g^E + g^{M(id)}$, $s^M = s^E - g^{M(id)}$, $h^M = h^E = \beta p V^M/N_{\text{tot}}$, где $g^{M(id)}$ – энергия Гиббса смешения для идеального раствора (на один мономер, в единицах $k_B T$), V^M – изменение объема при смешении.

Положительная неаддитивность

Сначала рассмотрим результаты для бинарной смеси гомополимеров А и В, звенья которых имеют одинаковые размеры.

На рис. 3 показаны спинодали для монодисперсной смеси в координатах η – ϕ_B и p^* – ϕ_B ($p^* \equiv \beta p \sigma_B^3$ – приведенное давление). Пересчет от одних координат к другим осуществляется с помощью уравнения состояния. Внутри спинодалей смеси нестабильны относительно бесконечно малых флуктуаций состава. Расслоение в данном случае происходит благодаря положительной неаддитивности отталкивания разноименных звеньев. Это дополнительное отталкивание эквивалентно эффективному притяжению между одноименными частицами. Увеличение плотности смеси делает более выгодными контакты AA и BB и приводит в итоге к фазовому разделению. Отметим, что удлинение цепей сдвигает начало расслоения к меньшим плотностям (давлениям) смеси. Так, при $\Delta = 0.01$ изменение N от 5 до 100 понижает η_{cr} более чем в 2.5 раза, а p_{cr}^* более чем в 40 раз. Можно сказать, что рост степени полимеризации существенно усиливает эффективное

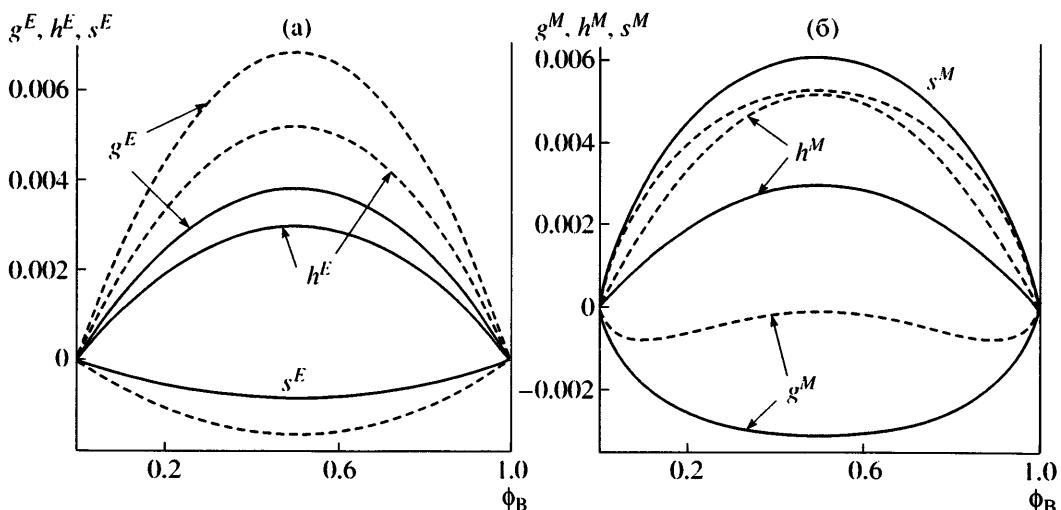


Рис. 4. Избыточные (а) и полные функции смешения (б) для смеси гомополимеров ($N_A = N_B = 100$) при $\Delta = 0.001$ и $\alpha = 1$. Сплошные линии построены при давлении $p^* = 0.7 p_{cr}^*$, штриховые – при $p^* = 1.5 p_{cr}^*$.

межмолекулярное притяжение одноименных цепей. Из рис. 3 также следует, что увеличение Δ (при данном N) ведет к уменьшению критических величин плотности упаковки (в соответствии с выражением (18)) и к расширению двухфазной области. Сильная роль полимерной специфики проявляется в том, что, как уже отмечалось выше, $\Delta_{cr} \sim 1/N$ для достаточно длинных цепей.

Избыточные и полные функции смешения для смеси полимеров “одинаковой толщины” и $\Delta > 0$ показаны на рис. 4. Мы констатируем, что $g^E > h^E > s^E$. Энталпийный и энтропийный вклады в g^E неблагоприятны для смешения, но определяющую для фазовой нестабильности роль играет положительная избыточная энталпия (рис. 4а). Это означает, что расслоение в данном случае связано в основном с увеличением объема смеси. Энергия смешения Гиббса (рис. 4б) при $p^* > p_{cr}^*$ демонстрирует наличие двух минимумов, указывающих на образование двухфазной системы.

Рассмотрим теперь ситуацию, когда наряду с положительной неаддитивностью АВ-контактов различаются размеры мономеров А и В ($\alpha = \sigma_A/\sigma_B \neq 1$). Спинодали для этого случая показаны на рис. 5. Если полимерная смесь расслаивается благодаря асимметрии размеров мономеров при $\Delta = 0$ (кривая 1), то введение положительной неаддитивности усугубляет ситуацию: двухфазная область заметно расширяется, а критическое

давление сильно уменьшается. Здесь налицо проявление синергетического влияния α и $\Delta > 0$ на фазовую нестабильность, которое ранее было документировано для бинарной смеси твердых сфер [35, 52, 53].

Не такая однозначная картина наблюдается для полимерного раствора (рис. 6). Предположим, что раствор полимера В в растворителе А

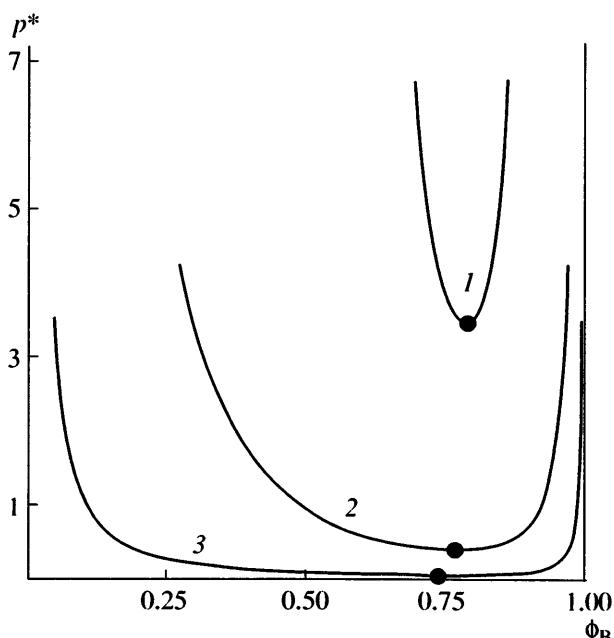


Рис. 5. Спинодали для смеси цепей А и цепей В ($N_A = N_B = 100$) с отношением диаметров звеньев $\alpha = 1.6$ при величине параметра неаддитивности $\Delta = 0$ (1), 0.001 (2) и 0.01 (3).

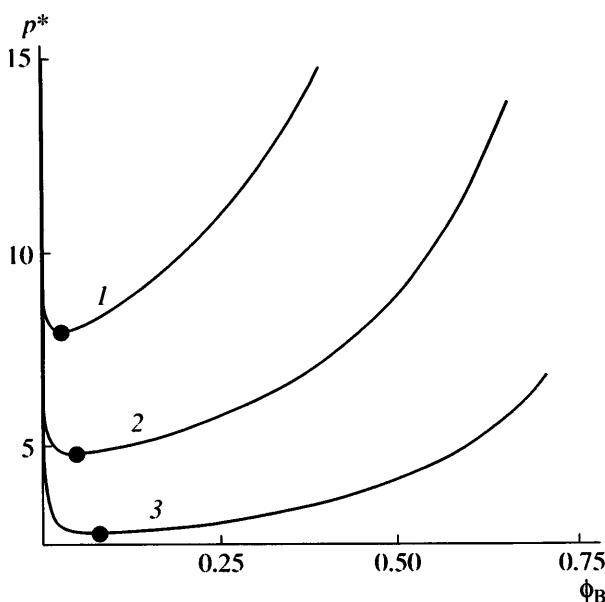


Рис. 6. Спинодали для раствора цепей B в растворителе A ($N_A = 1, N_B = 1000$) при фиксированном параметре $\Delta = 0.02$ и $\alpha = 0.8$ (1), 1 (2) и 1.25 (3).

расслаивается за счет неаддитивности АВ-взаимодействий; при этом размеры мономеров А и В одинаковы (кривая 2). Введение асимметрии их размеров сдвигает спинодали вверх в область высоких давлений, когда диаметр молекул растворителя меньше диаметра звена полимера ($\alpha < 1$, кривая 1) или вниз при обратном соотношении диаметров ($\alpha > 1$, кривая 3). Повышение критического давления при $\alpha < 1$ сопровождается сужением области расслаивания. Тем самым отмеченный выше синергизм “ Δ и α ” наблюдается только, когда молекула растворителя больше полимерного звена.

Возможная трактовка такого поведения состоит в следующем (мы частично используем аргументацию работы [54]). Если $\alpha < 1$, то взаимодействия типа исключенного объема между молекулами растворителя и полимерными цепями слабее, чем при $\alpha = 1$: полимерные клубки более проницаемы для меньших молекул растворителя. Можно сказать, что качество растворителя А улучшается при уменьшении α , а клубки становятся более набухшими. Поэтому чтобы вызвать расслоение, нужно приложить большее давление (чем при $\alpha = 1$), увеличив плотность молекул растворителя. Напротив, в случае $\alpha > 1$ большим мо-

лекулам растворителя труднее проникнуть в “полости” полимерных клубков, эффекты исключенного объема становятся более существенными, и качество растворителя при этом ухудшается по сравнению со случаем равных диаметров. Следовательно, для расслоения в этой ситуации достаточно меньших давлений, чем при $\alpha = 1$.

Обратим внимание на то, что при расслоении смесей с неотрицательным параметром неаддитивности наблюдаются фазовые диаграммы с нижним критическим давлением p_{cr}^* . Они могут быть перестроены в координатах температура T^* -состав, где $T^* = 1/p^* = k_B T / p \sigma_B^3$. Тем самым мы приедем к диаграммам с ВКТР (обратная зависимость между нижним критическим давлением и ВКТР для hard-core систем не раз отмечалась в литературе [28]).

Отрицательная неаддитивность

Отрицательная неаддитивность взаимодействий разноименных частиц физически означает допущение некоторого их перекрытия. Такое перекрытие подобно короткодействующему притяжению и, следовательно, должно предотвращать фазовое разделение. Действительно, имеющиеся в литературе сведения о фазовом поведении атермических смесей с отрицательным Δ свидетельствуют о том, что они всегда гомогенны независимо от различия размеров частиц (исключение составляет упоминавшаяся работа [32]).

Как обстоит дело для изучаемых полимерных смесей с NAHS-потенциалом? Выше мы убедились в сильном деструктивном влиянии цепной природы молекул на термодинамическую стабильность. Сможет ли этот фактор в совокупности с различием размеров звеньев “заставить” смесь расслаиваться при $\Delta < 0$? Ответ на поставленный вопрос положительный (рис. 7 и 8).

Определенная комбинация отношения диаметров звеньев α с отрицательной неаддитивностью контактов АВ приводит к фазовым диаграммам с замкнутой неустойчивой областью. Баланс α и Δ весьма тонкий. Увеличение $|\Delta|$ при данном α сужает двухфазную область, приводя в итоге к ее исчезновению. Напротив, рост α при фиксированном Δ расширяет область неустойчивости, вы-

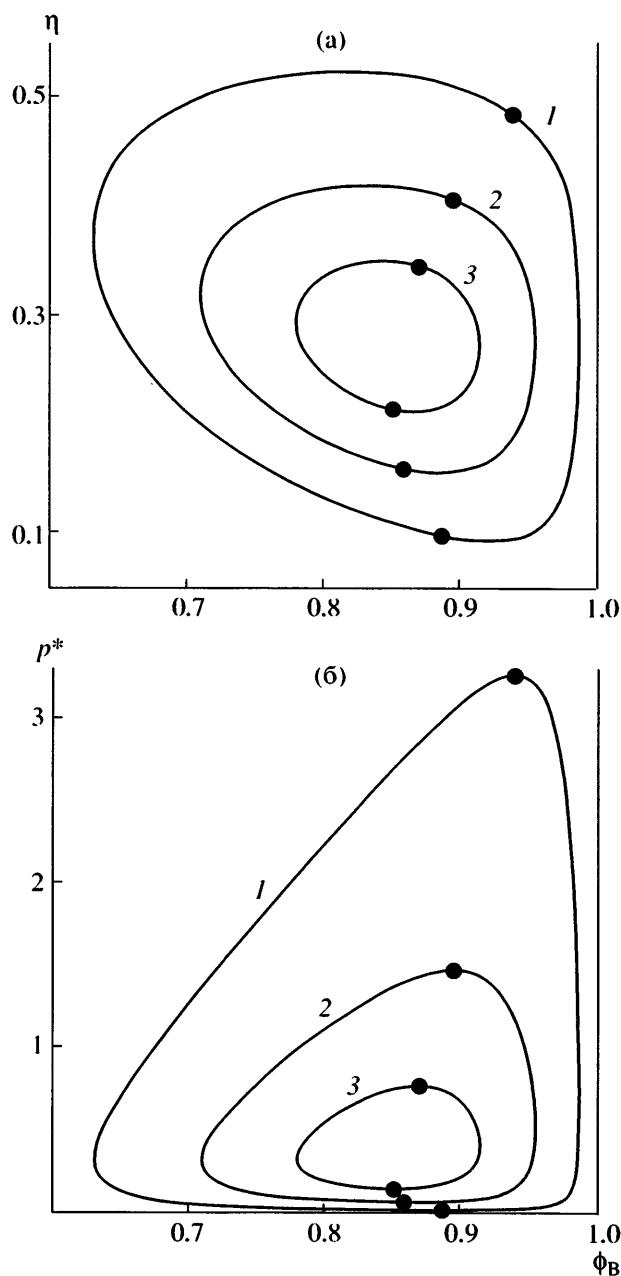


Рис. 7. Спинодали для смеси гомополимеров со степенью полимеризации $N_A = N_B = 100$ и параметром неаддитивности $\Delta = -0.001$ в координатах $\eta - \phi_B$ (а). $p^* - \phi_B$ (б). $\alpha = 2.3$ (1), 2 (2) и 1.9 (3).

тягивая ее вверх (рис. 7), но при дальнейшем увеличении α замкнутая область разрывается, и мы приходим к U-образной спинодали с нижней критической точкой. Замкнутые фазовые диаграммы являются следствием цепной природы молекул компонентов в том смысле, что наблюдаются лишь при некоторой минимальной длине цепей. Так, при $\alpha = 2.3$ и $\Delta = -0.001$ замкнутая двухфазная

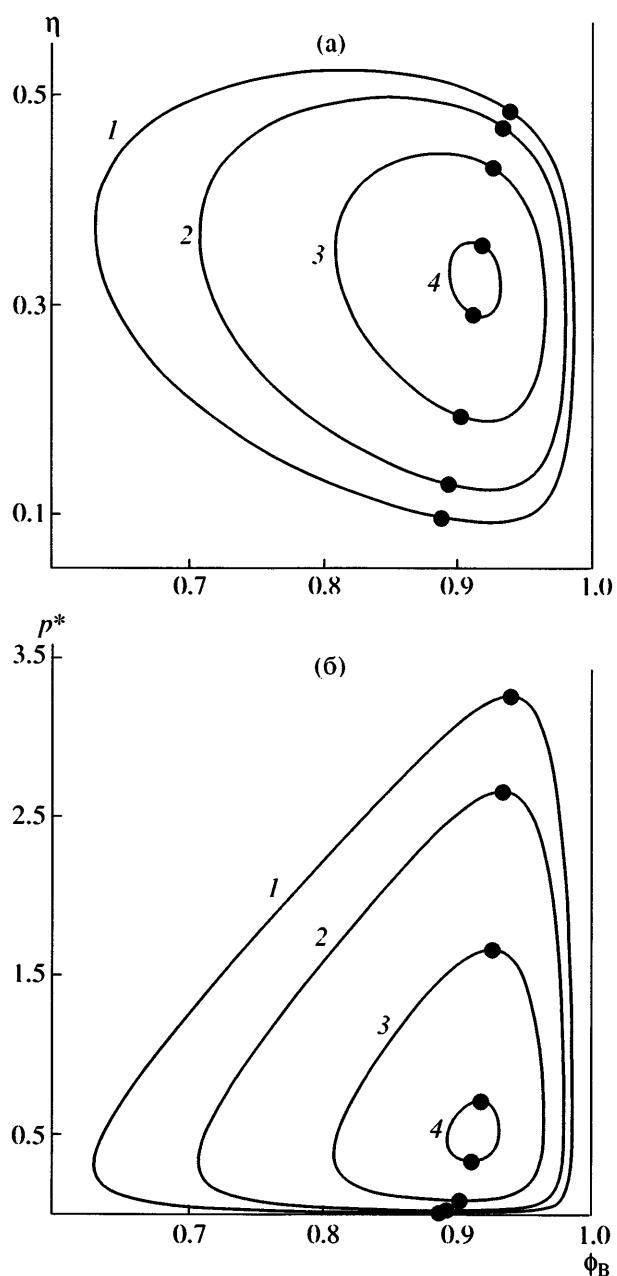


Рис. 8. Спинодали для смеси гомополимеров одинаковой длины при $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 2.3$ и $\Delta = -0.001$ в координатах $\eta - \phi_B$ (а). $p^* - \phi_B$ (б) в зависимости от длины цепи N . $N = 100$ (1), 80 (2), 60 (3) и 50 (4).

область появляется, начиная со степени полимеризации цепей А и В, равной 50 (рис. 8).

Избыточные функции смешения для полимерной смеси с замкнутой спинодалью показаны на рис. 9. Вблизи нижней критической точки (рис. 9а) изменение избыточных функций смешения с составом смеси аналогично случаю расслоения аддитивной смеси [14]. Избыточная энталпия сме-

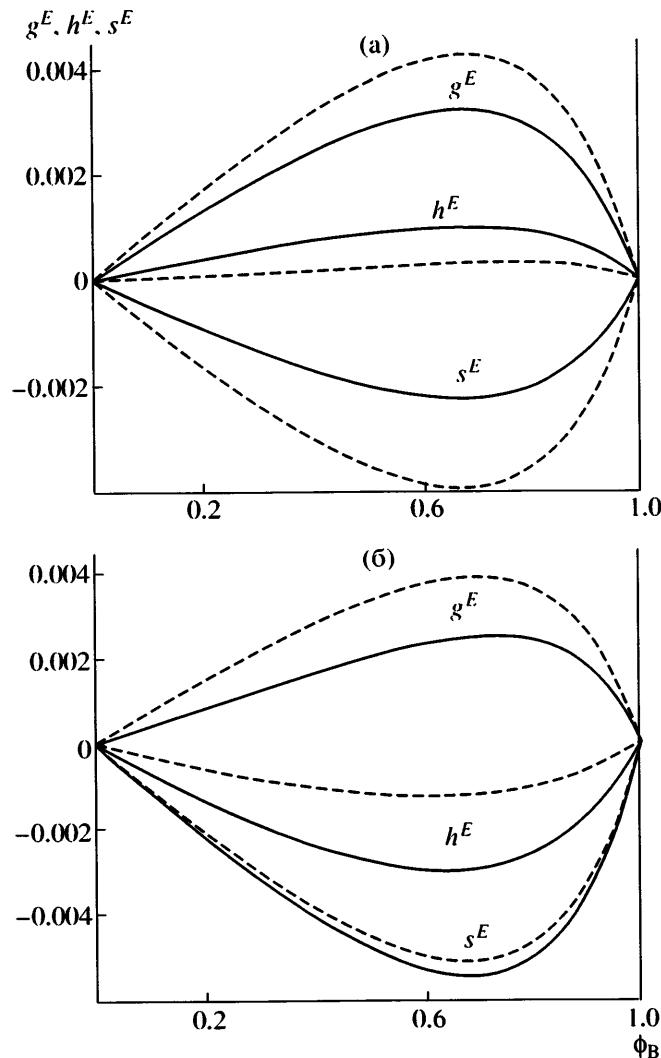


Рис. 9. Избыточные функции смешения для смеси гомополимеров с отрицательной неаддитивностью ($N_A = N_B = 100$, $\Delta = -0.001$, $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 2$), построенные при нижнем критическом давлении $p_{LCP}^* \cong 0.06$ (сплошные линии) и при давлении $4p_{LCP}^*$ (штриховые) (а); при верхнем критическом давлении $p_{UCP}^* \cong 1.47$ (сплошные) и давлении $0.5p_{UCP}^*$ (штриховые) (б).

шения положительна и мала, так что фазовое расслоение определяется отрицательной величиной избыточной энтропии смешения. Для верхней критической точки (рис. 9б) также $g^E > h^E > s^E$, но отрицательна не только избыточная энтропия смешения, но и энталпия. Последнее означает сжатие смеси ($V^M < 0$). Положительные отклонения от идеальности ($g^E > 0$) обусловлены исключительно энтропийным фактором. Заметим, что

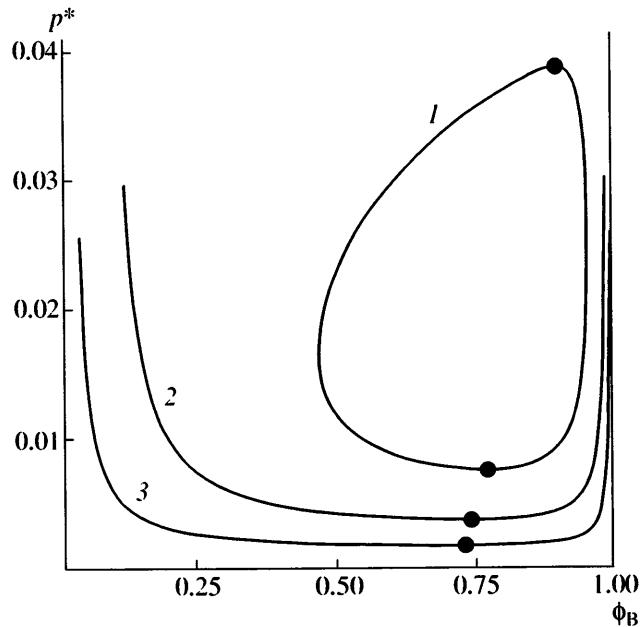


Рис. 10. Спинодали для смеси полимера В ($N_B = 10^4$) и мономера А ($N_A = 1$) при $\alpha = 8$ и $\Delta = -0.006$ (1), 0 (2) и 0.02 (3). Критические значения плотности упаковки $\eta_{cr} \cong 0.34$ и 0.50 (1), 0.27 (2) и 0.18 (3).

нижнее критическое давление будет соответствовать ВКТР, а верхнее критическое давление – НКТР в обычной “термической” системе с вандер-ваальсовыми взаимодействиями.

Фазовое расслоение с двумя критическими точками обнаруживается не только в монодисперсной полимерной смеси. На рис. 10 показаны спинодали для раствора цепей В в мономере А при отношении диаметров $\alpha = \sigma_A/\sigma_B = 8$. Если взаимодействие твердых сфер А и В аддитивно, то раствор теряет термодинамическую стабильность при повышении давления (кривая 2), причем известно [14, 55], что для этого необходимо не менее чем пятикратное превышение размера частиц А над частицами В. Положительная неаддитивность контактов АВ расширяет двухфазную область и понижает критическое давление (кривая 3). С другой стороны, даже очень малая отрицательная неаддитивность приводит к замыканию спинодали (кривая 1). Область несовместимости будет расти вместе с увеличением длины цепи полимера N_B . Рассмотренный пример имеет отношение к расслоению в смеси полимер–наночастицы в том смысле, что размер “наноча-

стицы" А лежит между величиной статистического сегмента цепи и ее радиусом инерции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Мы изучили фазовое поведение бинарных смесей макромолекул, построенных из твердых сфер. Для этого был использован подход, являющийся полимерным расширением теории Перкусса–Йевика для смесей твердых сфер, а также теория возмущений для учета неаддитивности контактов разноименных звеньев.

Данный приближенный подход позволил рассмотреть проблему фазового расслоения твердоцепных (атермических) полимерных смесей и растворов в аналитическом виде. К важным результатам работы относятся следующие.

Атермические полимерные смеси и растворы с положительной неаддитивностью ($\Delta > 0$) контактов разноименных мономеров испытывают фазовое разделение при давлении больше критического. Удлинение цепей полимерных компонентов приводит к заметному понижению критической плотности или давления.

Комбинация положительной неаддитивности и различия размеров звеньев усиливает термодинамическую нестабильность бинарной полимерной смеси. В случае полимерного раствора с $\Delta > 0$ двухфазная область растет с увеличением размера молекулы растворителя.

Обнаружено, что термодинамика несжимаемой смеси твердоцепных молекул одинаковой толщины описывается теорией Флори–Хаггинса с не зависящим от температуры энтропийным параметром взаимодействия. Расслоение смеси происходит при очень малых значениях параметра неаддитивности (порядка обратной степени полимеризации).

Для бинарной полимерной системы с отрицательной неаддитивностью разноименных контактов и определенным различием диаметров мономеров впервые получены фазовые диаграммы с замкнутой областью несовместимости. Площадь этой области существенно контролируется степенью полимеризации компонентов.

Развитая молекулярная теория представляет интерес не только для сугубо полимерных прило-

жений, но и для моделирования смесей полимеров с наноколлоидами.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Для бинарной смеси цепей А и цепей В, состоящих из твердых сфер с диаметром σ_A и σ_B соответственно, полная плотность упаковки (или доля занятого объема) по определению равна

$$\eta = (\pi/6)\rho(\phi_A\sigma_A^3 + \phi_B\sigma_B^3) = \rho^*(\phi_A\alpha^3 + \phi_B) \quad (\text{П.1})$$

($\rho^* = (\pi/6)\rho\sigma_B^3$, $\alpha \equiv \sigma_A/\sigma_B$). Представим сначала выражение для приведенного изотермического модуля упругости $B_T = (\partial\beta p/\partial\rho)_{B,\{n_i\}}$. Он состоит из аддитивного (когда $\Delta = 0$) и неаддитивного вкладов:

$$B_T = B_T^0 + B_T^\Delta \quad (\text{П.2})$$

Здесь

$$\begin{aligned} B_T^0(1-\eta)^2 &= \frac{1}{N} + \\ &+ \frac{3\rho^*\omega}{1-\eta} \left[\alpha\phi_A \left(1 + \frac{1}{N_A} \right) + \phi_B \left(1 + \frac{1}{N_B} \right) + \frac{3\rho^*\omega^2}{1-\eta} \right], \\ B_T^\Delta(1-\eta)^2 &= \\ &= \frac{6\rho^*(\alpha+1)^2}{1-\eta} \phi_A \phi_B \Delta \left[\frac{1}{N_A} + \frac{\alpha}{N_B} + \frac{9\rho^*\alpha\omega}{1-\eta} \right], \end{aligned}$$

где $\omega \equiv \phi_A\alpha^2 + \phi_B$, \bar{N} – среднечисленная степень полимеризации. Заметим, что условие механической стабильности смеси требует, чтобы изотермическая сжимаемость $K_T = 1/B_T$ была положительной.

Входящие в уравнение спинодали производные после ряда преобразований могут быть записаны как

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial^2 f^{ex}}{\partial \phi_A^2} \right)_{B,V} &= \\ &= L + \rho^*(\alpha^3 - 1) \left[B_T \rho^*(\alpha^3 - 1) + \frac{2C}{1-\eta} \right] \end{aligned} \quad (\text{П.3})$$

$$\left(\frac{\partial Z}{\partial \phi_A}\right)_{B,V} = B_T \rho^* (\alpha^3 - 1) + \frac{C}{1-\eta}, \quad (\text{П.4})$$

в результате чего уравнение (12) принимает вид

$$\frac{1}{N_A \phi_A} + \frac{1}{N_B \phi_B} + L - K_T \left(\frac{C}{1-\eta} \right)^2 = 0 \quad (\text{П.5})$$

Выражения для функций L и C приводятся ниже. Они содержат аддитивный и неаддитивный вклады:

$$L = L^0 + L^\Delta, \quad C = C^0 + C^\Delta \quad (\text{П.6})$$

Здесь

$$L^0 = \frac{3\rho^*}{1-\eta} (\alpha^2 - 1) \times \\ \times \left[\alpha - 1 + \frac{3\rho^*\omega}{1-\eta} (\alpha^2 - 1) + \frac{\alpha}{N_A} - \frac{1}{N_B} \right]$$

$$L^\Delta = -\frac{6\rho^*}{1-\eta} (\alpha + 1)^2 \Delta \times \\ \times \left\{ \frac{3\rho^*}{1-\eta} \alpha [1 + (\alpha^2 - 1)(3\phi_A - 1)] + \frac{1}{N_A} + \frac{\alpha}{N_B} \right\}$$

$$C^0 = \frac{1}{N_A} - \frac{1}{N_B} + \frac{3\rho^*\alpha}{2(1-\eta)} \left[\left(1 + \frac{1}{N_A} \right) - \alpha \left(1 + \frac{1}{N_B} \right) \right] + \\ + \frac{3\rho^*}{1-\eta} (\alpha^2 - 1) \left[\alpha \phi_A \left(1 + \frac{1}{N_A} \right) + \phi_B \left(1 + \frac{1}{N_B} \right) + \frac{3\rho^*\omega^2}{1-\eta} \right]$$

$$C^\Delta = \frac{3\rho^*}{1-\eta} (\alpha + 1)^2 \Delta \left[(\phi_B - \phi_A) \left(\frac{1}{N_A} + \frac{\alpha}{N_B} + \frac{6\rho^*\alpha\omega}{1-\eta} \right) + \right. \\ \left. + \frac{6\rho^*\alpha}{1-\eta} (\alpha^2 - 1) \phi_A \phi_B \right]$$

Критическое состояние определяется совместно уравнением спинодали (П.5) и равенством $(\partial^3 g / \partial \phi_A^3)_{B,p} = 0$. Для последнего было получено выражение

$$D_0 - 3\Gamma D_1 + 3\Gamma^2 D_2 - \Gamma^3 D_3 = 0, \quad (\text{П.7})$$

где

$$\Gamma \equiv C / (B_T (1 - \eta)^2)$$

$$D_0 = -\frac{1}{N_A \phi_A^2} + \frac{1}{N_B \phi_B^2} + \\ + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta} \right)^2 (\alpha^2 - 1) (\alpha + 1)^2 [(\alpha - 1)^2 - 6\alpha\Delta]$$

$$D_1 = -\frac{1}{N_A \phi_A} - \frac{1}{N_B \phi_B} + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta} \right)^2 (\alpha + 1)^2 \times$$

$$\times \{ (\alpha - 1)^2 \omega + 2\alpha\Delta [(\phi_B - \phi_A)(\alpha^2 - 1) - \omega] \}$$

$$D_2 = \frac{1}{N_B} - \frac{1}{N_A} + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta} \right)^2 (\alpha + 1) \{ (\alpha - 1)\omega^2 + \\ + 2(\alpha + 1)\alpha\Delta [\omega(\phi_B - \phi_A) + \phi_A \phi_B (\alpha^2 - 1)] \}$$

$$D_3 = -\frac{1}{N} + \left(\frac{3\rho^*}{1-\eta} \right)^2 \omega [\omega^2 + 6\alpha(\alpha + 1)^2 \phi_A \phi_B \Delta]$$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boublík T., Nezbeda I., Hlavatý K. Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and their Mixtures. Amsterdam: Elsevier, 1980.
2. Hansen J.P., McDonald I.R. Theory of Simple Liquids. London: Academic, 1986.
3. Физика простых жидкостей / Под ред. Темнерли Г., Роулинсона Дж., Рашибрука Дж. М.: Мир, 1971.
4. Barker J.A., Henderson D. // Rev. Mod. Phys. 1976. V. 48. № 4. P. 587.
5. Honnella K.G., Hall C.K. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 6. P. 4481.
6. Wichert J.M., Gulati H.S., Hall C.K. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 17. P. 7669.
7. Wertheim M.S. // J. Chem. Phys. 1987. V. 87. № 12. P. 7323.
8. Chapman W.G., Jackson G., Gubbins K.E. // Mol. Phys. 1988. V. 65. № 5. P. 1057.
9. Chang J., Sandler S.I. // J. Chem. Phys. 1995. V. 103. № 8. P. 3196.
10. Stell G., Lin C.-T., Kalyuzhnyi Yu.V. // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. № 11. P. 5444, 5458.
11. Chiew Y.C. // Mol. Phys. 1990. V. 70. № 1. P. 129.
12. Yethiraj A., Hall C.K. // Mol. Phys. 1993. V. 80. № 2. P. 469.
13. Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.

14. Малахов А.О., Волков В.В. // Высокомолек. соед. А. 2005. Т. 47. № 12. С. 2146.
15. Widom B., Rowlinson J.S. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 4. P. 1670.
16. Asakura S., Oosawa F. // J. Polym. Sci. 1958. V. 33. № 126. P. 183.
17. Dijkstra M., Brader J.M., Evans R. // J. Phys., Condens. Matter. 1999. V. 11. P. 10079.
18. Tuinier R., Rieger J., de Kruif C.G. // Adv. Colloid Interface Sci. 2003. V. 103. P. 1.
19. Melnyk T.W., Sawford B.L. // Mol. Phys. 1975. V. 29. № 3. P. 891.
20. Amar J. // Mol. Phys. 1989. V. 67. № 4. P. 739.
21. Jung J., Jhon M. S. // J. Chem. Phys. 1995. V. 102. № 3. P. 1349.
22. Lomba E., Alvarez M., Lee L.L., Almarza N.G. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 11. P. 4180.
23. Saija F., Pastore G., Giaquinta P.V. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. № 50. P. 10368.
24. Jagannathan K., Yethiraj A. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 17. P. 7907.
25. Gozdz W.T. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. № 6. P. 3309.
26. Kahl G. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 7. P. 5105.
27. Mazo R.M., Bearman R.J. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 9. P. 6694.
28. Gazzillo D. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. № 6. P. 4565.
29. Hamad E.Z. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 8. P. 3222.
30. Dijkstra M. // Phys. Rev. E. 1998. V. 58. № 6. P. 7523.
31. Louis A.A., Roth R. // J. Phys., Condens. Matter. 2001. V. 13. L777.
32. Santos A., López de Haro M. // Phys. Rev. E. 2005. V. 72. № 1. P. 010501(R).
33. Gazzillo D., Pastore G., Enzo S. // J. Phys., Condens. Matter. 1989. V. 1. № 22. P. 3469.
34. Barrat J.-L., Vos W.L. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 8. P. 5707.
35. Louis A.A., Finken R., Hansen J.P. // Phys. Rev. E. 2000. V. 61. № 2. R1028.
36. Louis A.A. // Phil. Trans. Roy. Soc. A. 2001. V. 359. № 1782. P. 939.
37. Hamad E. Z. // J. Chem. Phys. 1999. V. 111. № 12. P. 5599.
38. Abu-Sharkh B.F., Sunaidi A., Hamad E.Z. // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. № 12. P. 5795.
39. Polson J.M. // Phys. Rev. E. 1999. V. 60. № 3. P. 3429.
40. Henderson D., Leonard P.J. // Physical Chemistry. An Advanced Treatise / Ed. by Eyring H., Henderson D., Jost W. New York; London: Academic, 1971. V. VIIIB. P. 414.
41. Chiew Y.C. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. № 7. P. 5067.
42. Chiew Y. C. // Mol. Phys. 1991. V. 73. № 2. P. 359.
43. O'Lenick R., Li X. J., Chiew Y. C. // Mol. Phys. 1995. V. 86. № 5. P. 1123.
44. Barboy B. // Chem. Phys. 1975. V. 11. P. 357.
45. Perram J. W., Smith E. R. // Chem. Phys. Lett. 1975. V. 35. P. 138.
46. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
47. Kalyuzhnyi Yu.V., Cummings P.T. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. № 5. P. 2011.
48. Malakhov A.O., Brun E.B. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 23. P. 6262.
49. Sanchez I.C. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 4. P. 908.
50. Abu-Sharkh B.F. // Macromolecules. 2000. V. 33. № 25. P. 9437.
51. Frenkel D., Louis A.A. // Phys. Rev. Lett. 1992. V. 68. № 22. P. 3363.
52. Biben T., Hansen J.-P. // Physica. A. 1997. V. 235. P. 142.
53. Roth R., Evans R., Louis A.A. // Phys. Rev. E. 2001. V. 64. № 5. P. 051202.
54. Luna-Barcenas G., Bennett G.E., Sanchez I., Johnston K.P. // J. Chem. Phys. 1996. V. 104. № 24. P. 9971.
55. Paricaud P., Varga S., Jackson G. // J. Chem. Phys. 2003. V. 118. № 18. P. 8525.

Phase Behavior of Polymer Blends with Nonadditive Hard-Sphere Potential

A. O. Malakhov and V. V. Volkov

*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 119991 Russia
e-mail: malakhov@ips.ac.ru*

Abstract—The phase behavior of a binary blend of homopolymers in which macromolecules are composed of tangent hard spheres was studied. The interaction of unlike units is characterized by the contact distance $(1/2)(\sigma_A + \sigma_B)(1 + \Delta)$, where σ_i is the diameter of the i th sphere (unit) and Δ is the nonadditivity parameter. The effect of nonadditivity was taken into account by means of the perturbation theory relative to the additive system ($\Delta = 0$) considered earlier (Polymer Science, 47, 2146 (2005)) in terms of the Percus–Yevick approximation. The theoretical consideration presented is completely analytical. It was found that a polymer blend experiences phase separation with an increase in pressure; the two-phase region extends with an increase in both the size ratio between the units $\alpha = \sigma_A/\sigma_B$ and the length of the chain per se. Closed phase diagrams were first predicted for athermal mixtures; such diagrams appear at $\Delta < 0$ and certain values of α . It was shown that the thermodynamics of an incompressible mixture of hard-chain molecules at $\alpha = 1$ follows the Flory–Huggins theory with the temperature-independent interaction parameter. Phase separation in polymer solutions with the nonadditive hard-sphere potential was also analyzed.