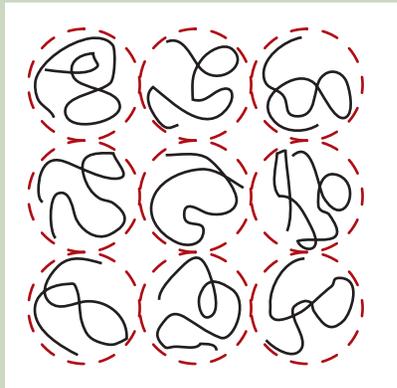


Полуразбавленные и концентрированные полимерные растворы

Полимерные растворы.

До сих пор мы обсуждали, с одной стороны, разбавленные полимерные растворы, и с другой - полимерные расплавы. Остановимся теперь более подробно на термодинамических свойствах **концентрированных и полуразбавленных растворов перекрывающихся клубков**.



Концентрация перекрывания клубков:

$$c^* \sim \frac{N}{4\pi R^3/3} \sim \frac{N}{\alpha^3 N^{3/2} a^3} \sim \frac{1}{\alpha^3 N^{1/2} a^3}$$

Соответствующая **объемная доля**

$$\phi^* \sim c^* v \sim \frac{v}{\alpha^3 N^{1/2} a^3} \sim 1$$

Полуразбавленные растворы.

$\phi^* \ll 1$, т.е. перекрывание клубков происходит при очень малой концентрации полимера. Поэтому, существует широкая область концентраций, где (i) клубки сильно перекрываются; и (ii) $\phi \ll 1$. Такие растворы называются **полуразбавленными**.



Полуразбавленный режим существует **только в полимерных растворах**. **Объемная доля**, соответствующая переходу от разбавленного к полуразбавленному режиму, равна

$\phi^* \sim N^{-1/2}$ в Θ -растворителях (идеальные клубки),

$\phi^* \sim \alpha N^{-1/2} \sim N^{-4/5}$ в хороших растворителях (набухшие клубки).

Экранирование объемных взаимодействий.

Рассмотрим цепь, набухающую в хорошем растворителе из-за эффекта исключенного объема. Если концентрация полимера превышает концентрацию перекрывания c^* происходит **экранирование исключенного объема** (Flory, Edwards):

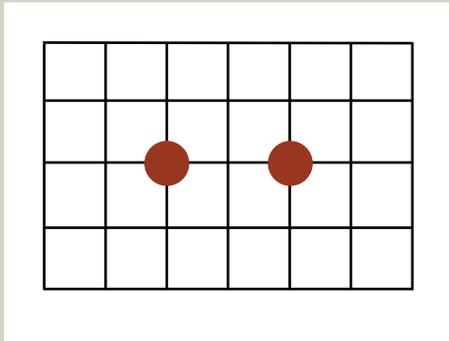
по мере **увеличения концентрации** в области $c > c^*$, **набухание** клубков постепенно **уменьшается** и полностью исчезает в полимерном расплаве, в расплаве клубки идеальны (**теорема Флори**).

Дадим качественное объяснение этому явлению.

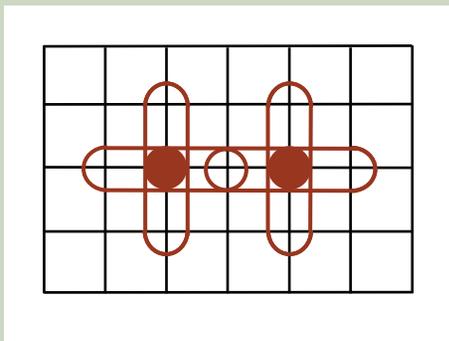
Экранирование состоит в возникновении некоторого **дополнительного притяжения**, которое нейтрализует отталкивание.

Рассмотрим квадратную решетку, чьи ячейки заполнены расплавом димеров (каждый димер занимает две ячейки) и пусть в этом расплаве диспергировано небольшое количество мономеров.

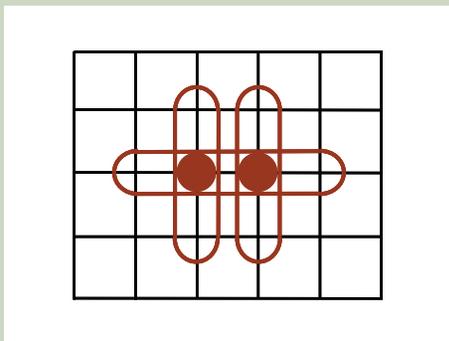
Экранирование объемных взаимодействий.



Два мономера отталкиваются за счет исключенного объема (не могут занимать одну ячейку).



В димерной жидкости два мономера обычно запрещают 8 возможных положений димеров.



Если мономеры находятся в соседних ячейках, они запрещают только 7 положений димеров, что приводит к дополнительному притяжению.

В полимерном расплаве этот эффект усиливается и приводит к **полному экранированию объемных взаимодействий.**

Теорема Флори.

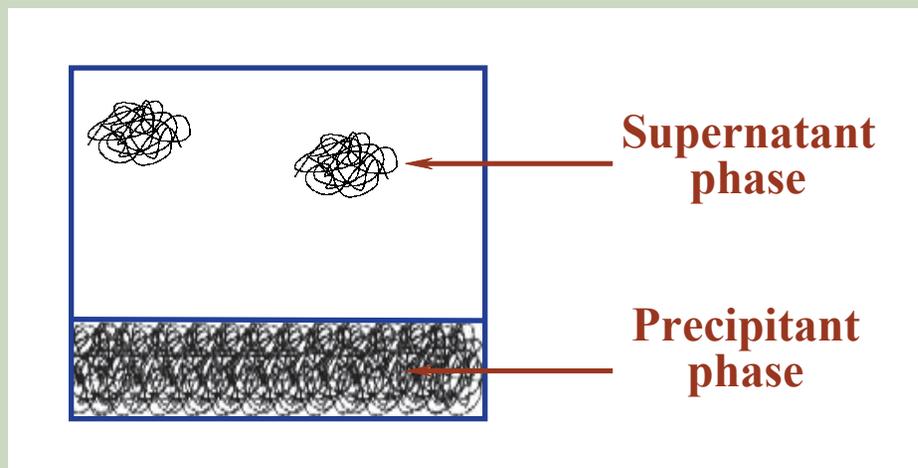
Мы говорили до сих пор только об идеальных цепях, в которых звенья, расположенные далеко друг от друга вдоль по цепи, не взаимодействуют между собой. В реальных цепях это, конечно, не так. Поэтому встает вопрос: можно ли использовать результат, полученный для **идеальной цепи** при вычислении упругости **реальной сетки**? Ответ на него дает так называемая

Теорема Флори: статистические свойства цепей в полимерном расплаве совпадают со свойствами идеальных цепей.

Объяснение этого на первый взгляд парадоксального утверждения состоит в том, что в расплаве **любое звено** каждой цепи **всегда плотно окружено другими** звеньями, из-за этого все направления оказываются полностью равноправными. Скажем, сближение с одним из “своих” звеньев всегда полностью компенсируется одновременным удалением от звеньев чужих цепей.

Полимеры в плохих растворителях.

В плохом растворителе (т.е., ниже Θ -точки) преобладает притяжение между мономерными звеньями. Уединенные цепи **коллапсируют**, образуя **глобулы**. В концентрированных растворах одновременно происходит **расслоение на макроскопические фазы**, которое можно рассматривать как межмолекулярный коллапс.



Для того, чтобы найти условия фазового расслоения, необходимо задаться **свободной энергией полимерного раствора**.

Простейшая форма такой свободной энергии была предложена Флори и Хаггинсом независимо в 1941-42 годах.

Модель Флори-Хаггинса. Свободная энергия.

$$\frac{F}{\Omega kT} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + (1 - \phi) \ln (1 - \phi) - \chi \phi^2$$

Физический смысл слагаемых в свободной энергии Флори-Хаггинса:

$$\frac{\phi}{N} \ln \phi$$

Этот член описывает трансляционную энтропию полимерных клубков

$$(1 - \phi) \ln (1 - \phi)$$

Этот член, “трансляционная энтропия дырок”, учитывает взаимодействия типа исключенного объема: действительно, именно он обеспечивает расходимость сжимаемости при стремлении объемной доли полимера ϕ к единице.

$$- \chi \phi^2$$

Этот член учитывает притяжение мономерных звеньев.

Модель Флори-Хаггинса.

С увеличением χ качество растворителя ухудшается.
Какое значение χ соответствует Θ -точке? Чтобы ответить на этот вопрос, разложим F в ряд по степеням ϕ :

$$\frac{F}{\Omega kT} = \frac{\phi}{N} \ln \phi + \frac{1}{2}(1 - 2\chi)\phi^2 + \frac{1}{6}\phi^3 + \dots$$

где

$$\frac{\phi}{N} \ln \phi$$

идеально-газовый член

$$\frac{1}{2}(1 - 2\chi)\phi^2$$

член, описывающий парные столкновения
(второй вириальный коэффициент B)

$$\frac{1}{6}\phi^3$$

соответствует тройным столкновениям и
третьему вириальному коэффициенту C

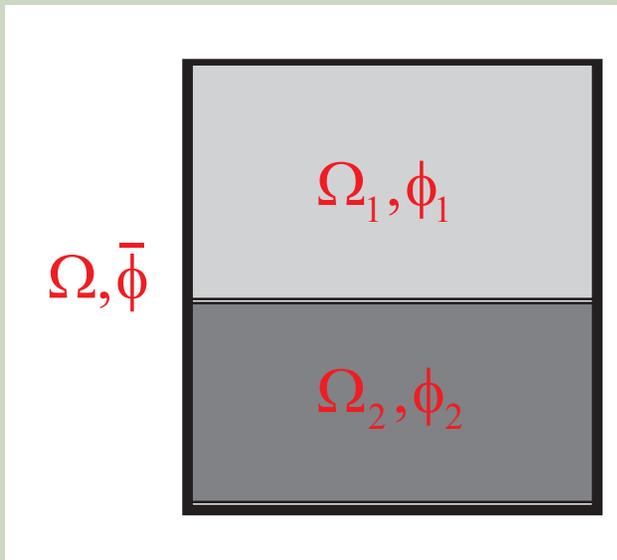
При $T = \Theta$ $B = 0$. Поэтому Θ -точка соответствует $\chi = 1/2$:

$\chi < 1/2$ - хороший растворитель

$\chi > 1/2$ - плохой растворитель

Макрофазное расслоение.

Как выяснить, является ли однородная фаза с объемной долей $\bar{\phi}$ устойчивой относительно расслоения на две макроскопические фазы?



Предположим, что новые фазы имеют объемные доли ϕ_1 и ϕ_2 и объемы Ω_1 и Ω_2 , соответственно. Тогда

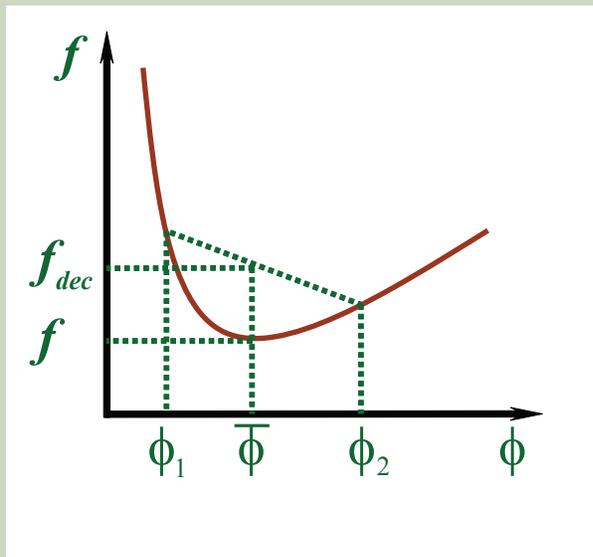
$$\Omega_1 = \frac{\phi_2 - \bar{\phi}}{\phi_2 - \phi_1} \Omega; \quad \Omega_2 = \frac{\bar{\phi} - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} \Omega$$

$$f_{dec}(\phi_1, \phi_2, \bar{\phi}) = \frac{F_{dec}(\phi_1, \phi_2, \bar{\phi})}{\Omega} = \frac{\phi_2 - \bar{\phi}}{\phi_2 - \phi_1} f(\phi_1) + \frac{\bar{\phi} - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} f(\phi_2)$$

Макрофазное расслоение.

$$f_{dec}(\phi_1, \phi_2, \bar{\phi}) = \frac{\phi_2 - \bar{\phi}}{\phi_2 - \phi_1} f(\phi_1) + \frac{\bar{\phi} - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} f(\phi_2)$$

Оказывается, что эта формула имеет очень простой **геометрический смысл**.

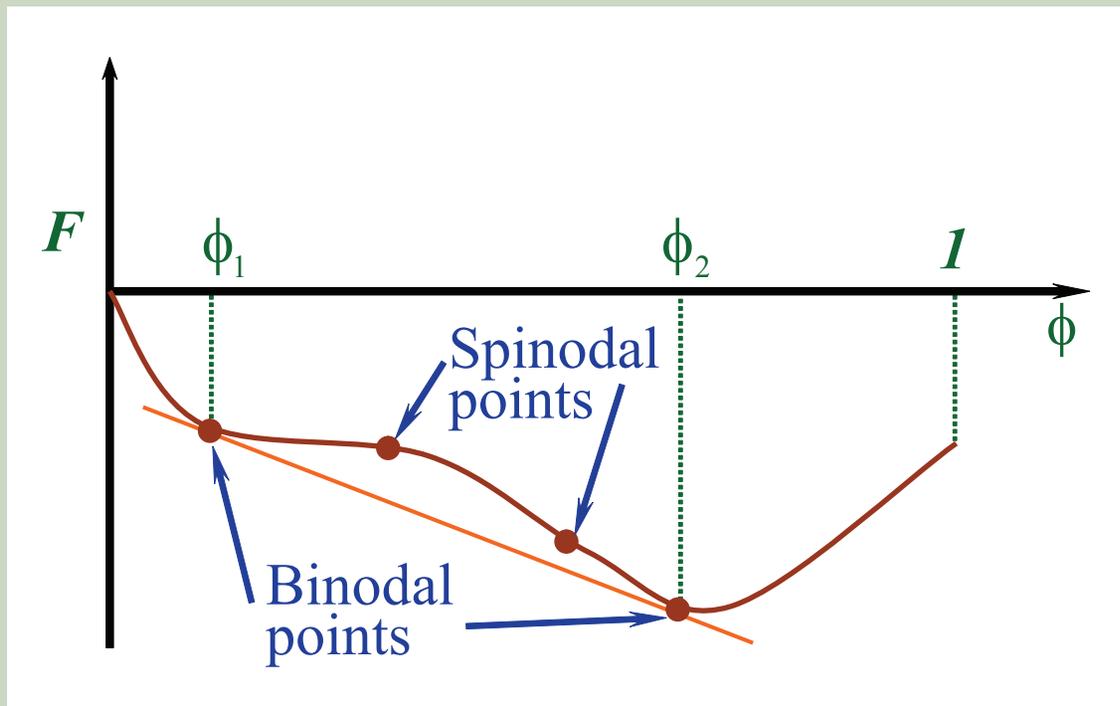


На графике удельной свободной энергии как функции ϕ , f_{dec} - это ордината точки пересечения линии $\phi = \bar{\phi}$ и секущей, соединяющей точки графика с объемными долями ϕ_1 и ϕ_2 .

Поэтому фазовое расслоение возможно только в том случае, когда на графике свободной энергии как функции ϕ есть область, **выпуклая книзу**.

Макрофазное расслоение.

Типичная зависимость **свободной энергии Флори-Хаггинса** от объемной доли полимера ϕ в плохом растворителе:



На этой зависимости есть области, выпуклые как книзу, так и кверху. Поэтому **расслоение на макроскопические фазы** возможно. Оно происходит в области объемных долей, находящихся между так называемыми точками **бинодали**.

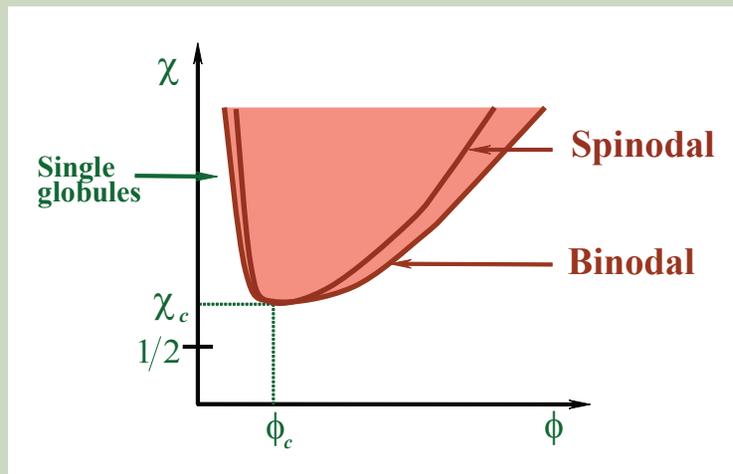
Макрофазное расслоение.

Область макрофазного расслоения ограничена **общей касательной** к графику свободной энергии. Точки касания задают границу однородной области, называемую **бинодалью**. Точки перегиба ($\partial^2 F / \partial \phi^2 = 0$) ограничивают область абсолютной неустойчивости однородной фазы. Линия, состоящая из этих точек называется **спинодалью**.

Уравнение спинодали

$$\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{1-\phi} - 2\chi = 0 \quad \text{или} \quad \chi = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{N\phi} + \frac{1}{1-\phi} \right)$$

На картинке показаны положения бинодали и спинодали:

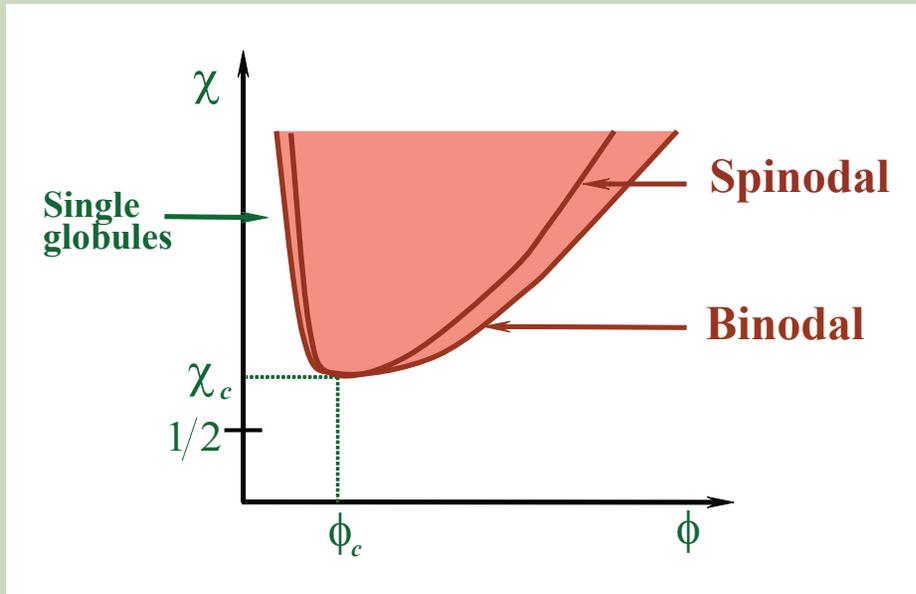


$$\chi_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Макрофазное расслоение. Выводы.

Фазовая диаграмма с **бинодалью** и **спинодалью**:



1. Макрофазное расслоение происходит, когда качество растворителя лишь **чуть хуже**, чем в Θ -условиях:

$$\chi_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$$

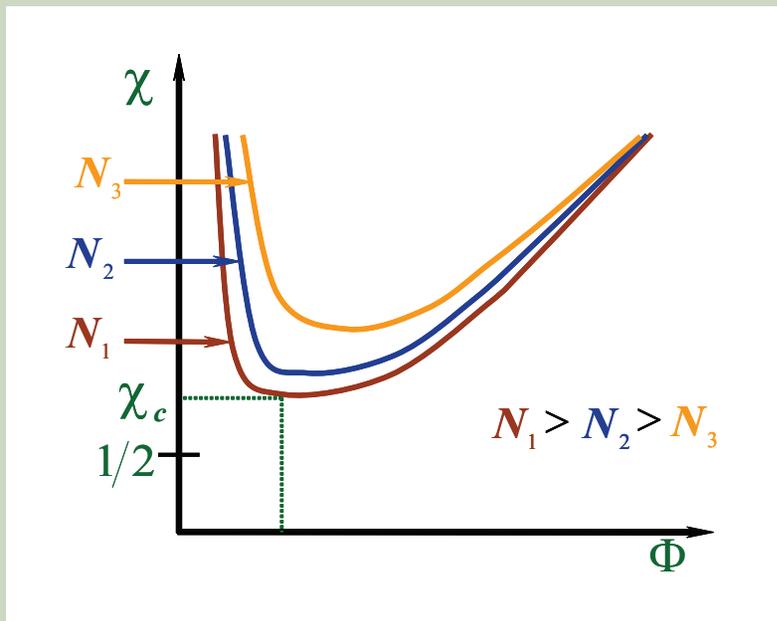
2. Критическая точка соответствует достаточно **разбавленному** раствору:

$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N}}$$

Макрофазное расслоение.

Выводы.

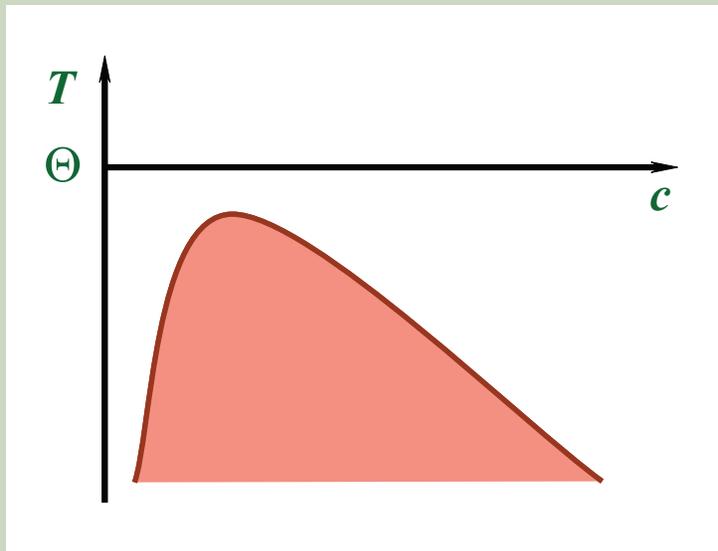
3. Область **изолированных глобул в растворе** соответствует крайне низким концентрациям полимера, особенно при χ существенно больших, чем $1/2$.
4. Вблизи Θ -точки фаза **пресипитанта** очень сильно разбавлена.
5. Для различных N границы области фазового расслоения (бинодали) имеют, схематично, такой вид:



С ростом N критическая температура приближается к Θ -точке, а критическая концентрация понижается.

Зависимость χ от температуры.

Как параметр Флори-Хаггинса χ связан с температурой T ? В рамках классической решеточной модели Флори-Хаггинса должно быть $\chi \sim \varepsilon/kT$. Тогда в экспериментально наблюдаемых переменных T, c фазовая диаграмма полимерного раствора имеет такой вид (область плохого растворителя соответствует $T < \Theta$):

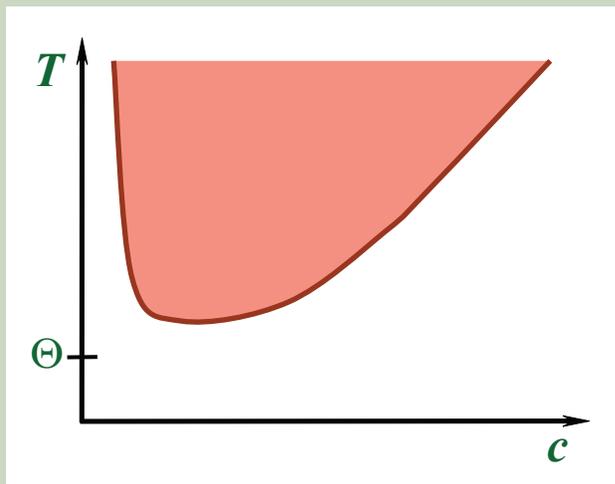


Такая ситуация называется диаграммой с **верхней критической температурой растворимости** (ВКТР) - критическая точка находится наверху области расслоения

Примеры: полистирол в циклогексане, полизобутилен в бензоле, ацетилцеллюлоза в хлороформе.

Зависимость χ от температуры.

Однако, в некоторых случаях, за счет вызванной растворителем ренормализации полимер-полимерных взаимодействий, оказывается, что эффективное χ увеличивается с ростом T . Тогда T, c - диаграммы приобретают вид, показанный ниже, т.е. плохой растворитель соответствует $T > \Theta$.



Эта ситуация называется диаграммой с **нижней критической температурой растворимости (НКТР)**.

Примеры: водные растворы полиэтиленоксида, метилцеллюлозы и другие.

Объяснение: усиление так называемых **гидрофобных взаимодействий** с ростом температуры (гидрофобные полимеры нарушают сетку водородных связей воды и уменьшают ее **энтропию**).