

УДК 541.64:532.77

© 1990 г. А. И. Долинный

СДВИГ КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ В ТОНКИХ СЛОЯХ РАСТВОРОВ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

В рамках теории Кана — де Женна рассмотрено влияние толщины слоя на координаты критической точки полимерного раствора. Результаты исследования показывают, что реализуются два режима изменения критической температуры по мере уменьшения толщины слоя. В «достаточно толстых» слоях устанавливается режим $\Delta v \sim L_c^{-2}$. В этом режиме при фиксированной толщине слоя сдвиг критической температуры пропорционален корню квадратному из числа сегментов в полимерной цепи. Концентрация сегментов в центре слоя, соответствующая критическому состоянию полимерного раствора, мало отличается от критической концентрации объемной системы. В «достаточно тонких» слоях реализуется режим $\Delta v \sim L_c^{-1}$. В этом случае по мере уменьшения толщины слоя одновременно с изменением критической температуры происходит значительный рост критической концентрации полимерного раствора. Результаты исследования свидетельствуют о том, что в критических условиях концентрация сегментов в центре поры соответствует концентрации сегментов в индивидуальном сколлапсированном клубке, находящемся в очень разбавленном объемном растворе.

В настоящее время признано, что изменение условий фазового перехода в тонких слоях обусловлено как модификацией свойств молекул вещества вблизи стенок, так и конечными размерами системы. Изменение условий перехода отражается двояко на фазовых диаграммах. С одной стороны, результаты исследования этого феномена показывают [1–3], что диаграммы, описывающие равновесие фаз в тонких слоях, сдвигаются относительно фазовых диаграмм объемной системы. Величина сдвига варьируется обратно пропорционально толщине образца, а направление сдвига зависит от природы стенок. Зависимостью температуры перехода от толщины слоя L выделяется критическая точка фазовой диаграммы. Согласно результатам работ [4–8], изменение критической температуры $\Delta T = T_c(L) - T_c(\infty)$ связано с L посредством соотношения

$$\Delta T = \delta T_1 L^{-1/\nu} + \delta T_2 L^{-\lambda},$$

где $T_c(\infty)$, $T_c(L)$ — критические температуры для объемного образца и слоя соответственно; ν — критический показатель, характеризующий температурную зависимость радиуса корреляции флуктуаций вблизи $T_c(\infty)$. Экспериментально установлено [5], что $\lambda \approx 0,8$ и природа стенок определяет знак коэффициента δT_2 , но не влияет на знак коэффициента δT_1 , который оказывается отрицательным для систем с верхней критической температурой смещения [6–8].

С другой стороны, результаты, полученные в работах [9–14], свидетельствуют о том, что модификация свойств молекул под воздействием ограничивающих систему стенок может способствовать появлению новых фаз в тонких слоях. Существование трех состояний вещества в тонком слое продемонстрировано в работах [9–14]. Это обстоятельство обуславливает трансформацию фазовых диаграмм при переходе от объемной системы к тонкому слою [9, 14]. Теперь, фазовые диаграммы отражают также трехфазное равновесие (когда свободные энергии системы, пребывающей в каждом из возможных состояний, оказываются равными) и равновесие фаз, образующихся в результате поверхностного перехода, при котором скачком изменяется концентрация (плотность) вблизи поверхности стенки.

В работе [14] были исследованы фазовые равновесия в тонких слоях растворов гибкоцепных полимеров и прослежена эволюция фазовых диаграмм по мере утоньшения слоя. Согласно работе [14], критические условия смещения полимера и растворителя внутри щелевидной поры заметно отличаются от критических условий для объемного раствора. Цель настоящей работы — рассмотреть влияние толщины слоя и энергии взаимодействия сегмент цепи — субстрат на координаты критической точки системы гибкоцепной полимер — растворитель.

Модель [14], в рамках которой проводили исследование, базируется на предположении о том, что изменение концентрации полимерных сег-

ментов внутри щелевидной поры происходит в направлении, перпендикулярном поверхности стенок, и контролируется следующими факторами: объемными свойствами полимерного раствора, в равновесии с которым находится раствор внутри поры; градиентами концентрации, возникающими вблизи стенок; энергией взаимодействия сегмент цепи — стенка. Модели отвечает функционал избыточной (по сравнению с объемом) свободной энергии раствора, находящегося в пространстве между стенками

$$\gamma[\varphi(z)] = F_1(z=0) + F_1(z=L) + \int_0^L dz \left[f(\varphi) - \mu\varphi + \pi + \frac{kT}{24a\varphi} \left(\frac{d\varphi}{dz} \right)^2 \right], \quad (1)$$

где φ — локальная концентрация сегментов; μ , π — химический потенциал и осмотическое давление объемного раствора соответственно; k — постоянная Больцмана; a — постоянная решетки в модели Флори [15]. Локальную плотность свободной энергии описывали выражением вида

$$f(\varphi) = kTa^{-3}(\varphi N^{-1} \ln \varphi + v\varphi^2/2 + w\varphi^3/6), \quad (2)$$

где N — число сегментов в полимерной цепи; v , w — вириальные коэффициенты, характеризующие парные и тройные взаимодействия между сегментами полимерных цепей в растворе. В расчетах принимали $w=1$. Из уравнения (2) находим координаты критической точки объемного раствора полимера:

$$\varphi_c = (wN)^{-1/2}, \quad v_c = -2(wN)^{1/2}. \quad (3)$$

Изменение энергии, обусловленное взаимодействиями сегмент — стенка, представлено в функционале (1) слагаемыми F_1 . Считаем, что F_1 зависит от поверхностной концентрации сегментов φ_s ,

$$F_1 = \sigma_0 + kTa^{-2}(\sigma_1\varphi_s + \sigma_2\varphi_s^2), \quad (4)$$

где σ_0 — межфазная энергия чистого растворителя; σ_1 — выигрыш в энергии от вытеснения молекулы растворителя с поверхности стенки сегментом полимерной цепи ($\sigma_1 < 0$); σ_2 характеризует парные взаимодействия между сегментами в поверхностном слое (выбираем $\sigma_2 > 0$, тем самым полагая, что отталкивание, возникающее между сегментами по мере роста поверхностной концентрации, замедляет падение F_1). Стенки считаем одинаковыми: $F_1(z=0) = F_1(z=L)$.

Метод решения вариационной задачи (1), (2), (4), который использован для определения равновесного распределения полимерных сегментов в поровом пространстве, а также построение на основе данных о $\varphi(z)$ фазовых диаграмм полимерного раствора, заключенного в щелевидную пору, подробно описаны в работе [14]. Отметим, что концентрацию полимера в равновесных фазах φ_α , φ_β характеризуем либо концентрацией сегментов в центре поры $\varphi_i(L/2)$, либо средней концентрацией сегментов внутри поры $\varphi_i(L)$ ($i=\alpha, \beta$). В пространстве переменных $\{v, \varphi, L^{-1}\}$ фазовая диаграмма, отвечающая переходу в «объемной части» порового пространства, представляет собой поверхность S (рис. 1). Пересечение S плоскостью $L=\text{const}$ или $v=\text{const}$ дает кривую сосуществования S_v или S_L , которая характеризует соответственно или зависимость составов равновесных фаз от величины v для слоя фиксированной толщины или зависимость составов от L при постоянной величине v . Общая огибающая семейств кривых S_v и S_L представляет собой геометрическое место критических точек на поверхности S (рис. 1), в которых становятся неразличимыми два равновесных состояния полимерного раствора с различными профилями концентрации сегментов, но равными величинами свободной энергии.

Для расчета критического значения параметра парных взаимодействий сегментов $v_c(L_c)$ и критической толщины слоя L_c используем разность концентраций полимера в равновесных фазах $\Delta\varphi = \varphi_\beta - \varphi_\alpha$. Теория скейлинга [6, 16, 17] предсказывает, что изменение температурной зависимости $\Delta\varphi$ при переходе от объемной системы к тонкому слою можно

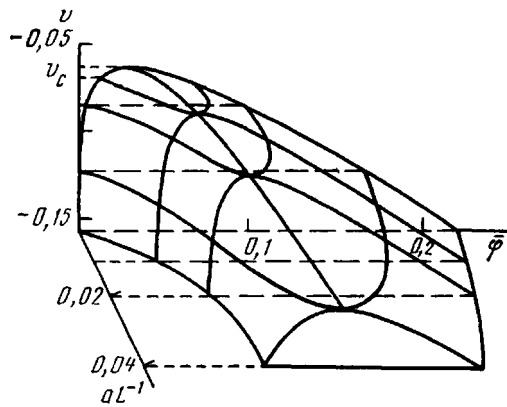


Рис. 1. Фазовая диаграмма полимерного раствора. $N=1000$, $\sigma_1=-1/30$, $\sigma_2=1/36$. Пояснения в тексте

описать с помощью скейлинговой функции от единственной переменной L/ξ ($\xi=\xi_0 t^{-\nu}$ — радиус корреляции флуктуаций в объемной системе)

$$\Delta\varphi \sim L^{-\beta/\nu} F(y) \quad (5)$$

Здесь β — критический показатель, характеризующий изменение концентраций в равновесных фазах объемной системы по мере приближения температуры к критической; $y=L^{1/\nu}t$; $t=(T_c(\infty)-T)/T_c(\infty)$. Когда значение переменной y варьируется вблизи значения y_c , соответствующего критическому состоянию системы в тонком слое, функция $F(y)$ приобретает следующий вид [16, 17]:

$$F(y) \sim (y - y_c)^{\dot{\beta}} \quad (6)$$

где $y_c=L_c^{1/\nu}(T_c(\infty)-T_c(L_c))/T_c(\infty)$. В общем случае $\beta \neq \dot{\beta}$. Из соотношений (5), (6) следует, что для $L=L_c$ и $T \rightarrow T_c(L_c)$ температурная зависимость величины $\Delta\varphi$ имеет вид

$$\Delta\varphi \sim L_c^{(\dot{\beta}-\beta)/\nu} t^{\dot{\beta}}, \quad t=(T_c(L_c)-T)/T_c(\infty), \quad (7)$$

а при постоянной температуре $T=T_c(L_c)$ вариация составов равновесных фаз с толщиной слоя ($L \rightarrow L_c$) описывается выражением

$$\Delta\varphi \sim L_c^{(\dot{\beta}-\beta)/\nu} (L_c^{-1/\nu} - L^{-1/\nu})^{\dot{\beta}} \quad (8)$$

Итак, согласно формулам (7), (8), вблизи критической точки зависимость между величинами $\Delta\varphi^{1/\dot{\beta}}$ и v (или $L^{-1/\nu}$) оказывается линейной, и ее удобно использовать для нахождения критических значений $v_c(L_c)$ (или L_c), при которых исчезает различие в концентрациях сосуществующих фаз ($\Delta\varphi=0$). Поскольку расчеты φ_α и φ_β проводили в рамках теории среднеполевого типа, которой соответствуют классические значения критических показателей, то результаты расчетов представляем в координатах $(\Delta\varphi)^2-v$ (для кривых сосуществования из семейства S_v , $L_c=\text{const}$) или в координатах $(\Delta\varphi)^2-L^{-2}$ (для кривых из S_L , $v_c=\text{const}$). Получаем, что в координатах $(\Delta\varphi)^2-L^{-2}$ результаты хорошо укладываются на прямые вне зависимости от того, характеризуются ли концентрации равновесных фаз величинами $\varphi_i(L/2)$ или $\varphi_i(L)$ ($i=\alpha, \beta$). Типичный пример приведен на рис. 2, а. Для кривых из семейства S_v линейная зависимость между величинами $(\Delta\varphi)^2$ и v наблюдается лишь в случае достаточно толстых слоев, когда в качестве φ_α и φ_β используем значения концентраций в центре поры. В других ситуациях возникают отклонения от линейности, поэтому $v_c(L_c)$ определяем в соответствии с соотношением (7), не фиксируя значение показателя β . Критическую концентрацию полимерного раствора рассчитывали, исходя из концентраций в равновесных фазах, полагая, что выполняется закон прямолинейности диа-

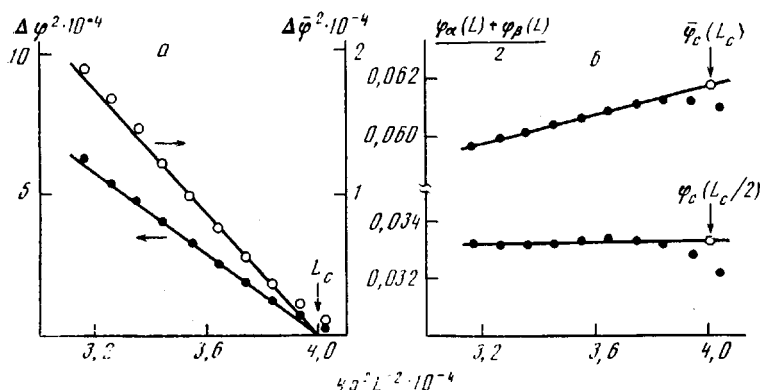


Рис. 2. К определению координат критической точки полимерного раствора, находящегося внутри поры. $N=1000$, $\sigma_1=-1/30$, $\sigma_2=1/36$, $v=-0,0698$. Пояснения в тексте

метра кривой сосуществования как для кривых из семейства S_L (рис. 2, б), так и кривых из S_v . Значения $v_c(L_c)$ и $\phi_c(L_c)$, рассчитанные указанными способами, хорошо совпадают между собой.

Результаты расчета параметра парных взаимодействий, отвечающего критическому состоянию полимерного раствора внутри поры, представлены на рис. 3 в виде зависимости $\Delta v = v_c(L_c) - v_c$ от толщины слоя для различных величин энергии адсорбции сегментов полимерной цепи на стенках поры. Из рис. 3 следует, что по мере уменьшения толщины слоя значения $v_c(L_c)$ заметно отклоняются от значений v_c , свойственных объемному раствору. На графиках можно выделить два интервала толщин, в пределах которых зависимость Δv от L_c^{-1} оказывается различной. Анализ показывает, что в «достаточно толстых» слоях Δv изменяется обратно пропорционально квадрату толщины слоя, тогда как в «достаточно тонких» слоях варьирование L_c^{-1} приводит к линейной зависимости между величинами Δv и L_c^{-1} . Это свидетельствует о двух механизмах, вызывающих сдвиг критической точки в слоях растворов полимеров.

Режим $\Delta v \sim L_c^{-2}$ («достаточно толстые» слои). В литературе [4–8, 16, 17], посвященной исследованию критического состояния тонких слоев, в качестве причины, обуславливающей изменение критической температуры при переходе от объемной системы к слою, рассматривают ограничение роста радиуса корреляции флуктуаций в одном измерении. Основываясь на этом, авторы работ [6, 16, 17] нашли соотношение между величиной сдвига ΔT и толщиной слоя

$$\Delta T \sim L_c^{-1/\nu} \quad (9)$$

Для ферромагнетиков, жидкостей, двухкомпонентных жидкостей, растворов полимеров значение показателя степени в уравнении (9) $\sim 1,6$. Режим $\Delta v \sim L_c^{-2}$, установленный в настоящей работе для слоев растворов полимеров с помощью теории Кана — де Женна, для которой $\nu=0,5$, полностью согласуется с соотношением (9). Это может служить основанием для утверждения, что ограничения, накладываемые стенками поры на распространение флуктуаций, вызывают сдвиг критической температуры в «достаточно толстых» слоях растворов полимеров.

Если характер зависимости Δv от L_c сохраняется при варьировании числа сегментов в полимерной цепи, то величина отклонения параметра парных взаимодействий, отвечающего критическому состоянию полимерного раствора внутри поры, от объемного значения оказывается весьма чувствительной к N . По рис. 3 можно проследить, что при фиксированной толщине слоя с ростом N возрастает величина Δv . Анализ результатов расчета показывает, что в режиме $\Delta v \sim L_c^{-2}$ смещение Δv , вызванное вариацией толщины слоя и числа сегментов в полимерной цепи, хорошо описывается универсальной кривой в координатах $\Delta v \sim a^2 L_c^{-2} N^{1/2}$.

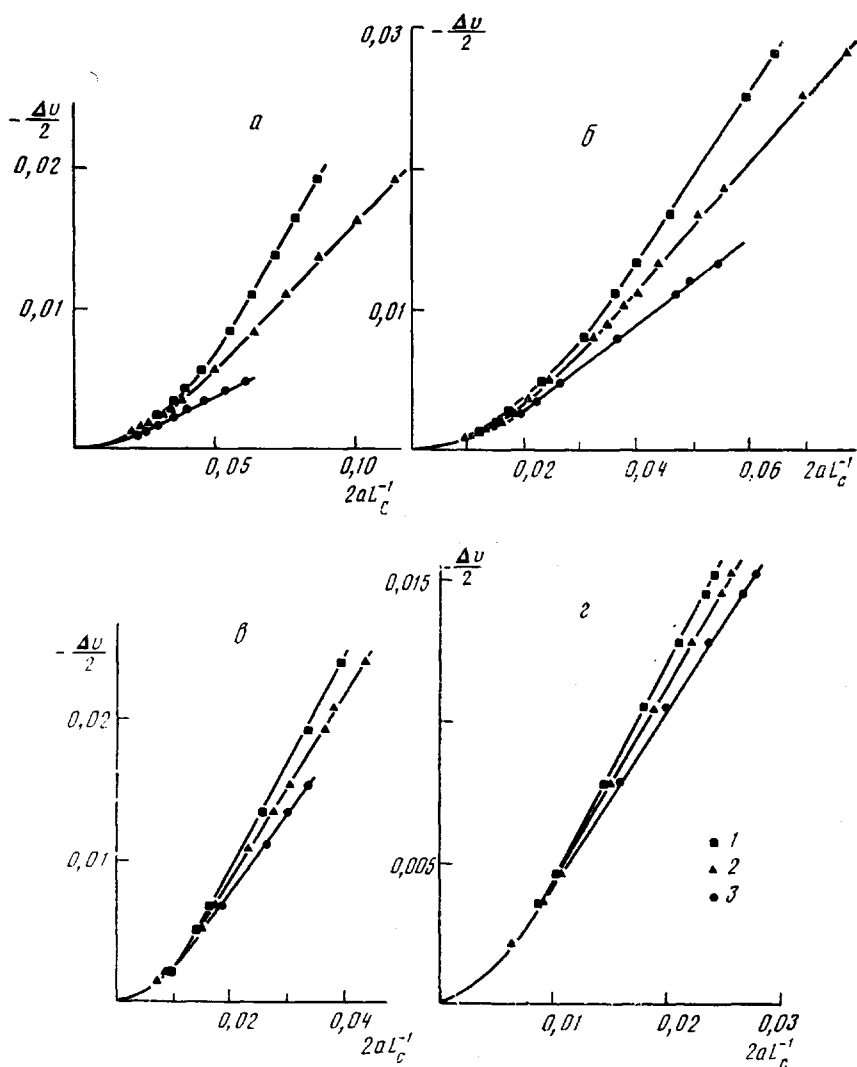


Рис. 3. Зависимость критического значения параметра парных взаимодействий сегментов ($\Delta v = v_c(L_c) - v_c$) от толщины слоя полимерного раствора при $N=100$ (а), 1000 (б), 10 000 (в) и 40 000 (г) и $-\sigma_1 = 1/30$ (1), $1/60$ (2) и $1/36$ (3). $\sigma_2 = 1/36$

(В приведенных координатах $\Delta v/v_c - a^2 L_c^{-2} N$ результаты представлены на рис. 4). Таким образом, можно заключить, что сдвиг критической температуры ($\Delta T \sim \Delta v$) полимерного раствора, находящегося в поре фиксированного размера, растет прямо пропорционально корню квадратному из ММ полимера. При этом для систем, имеющих верхнюю (нижнюю) критическую температуру смешения, наблюдается уменьшение (увеличение) критической температуры полимерного раствора внутри поры.

Данные о концентрации в центре поры, соответствующие критическому состоянию полимерного раствора в поровом пространстве, представлены на рис. 5. Как видно, в «достаточно толстых» слоях (когда отклонение $v_c(L_c)$ от v_c мало) концентрация $\phi_c(L_c/2)$ несколько ниже критической концентрации объемного раствора ϕ_c . Такое соотношение между $\phi_c(L_c/2)$ и ϕ_c обнаружено также в работе [6]. Отметим, что интервал значений Δv , для которого $\phi_c(L_c/2) < \phi_c$, сужается по мере роста числа сегментов в полимерной цепи.

Режим $\Delta v \sim L_c^{-1}$ («достаточно тонкие» слои). При переходе к «достаточно тонким» слоям наблюдаемая выше картина поведения полимерного раствора в пространстве между стенками существенно меняется. Это про-

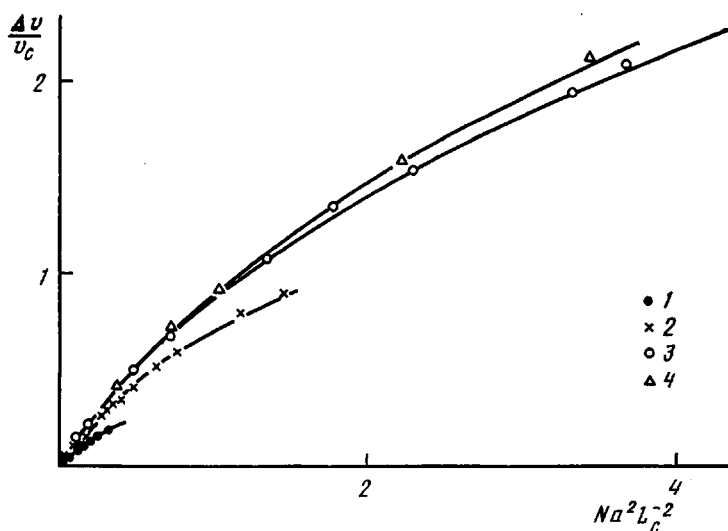


Рис. 4. Зависимость $\Delta v/v_c$ от $Na^2 L_c^{-2}$. Здесь и на рис. 5 и 6 $N=100$ (1), 1000 (2), 10 000 (3) и 40 000 (4). $\sigma_1=-1/30$, $\sigma_2=1/36$

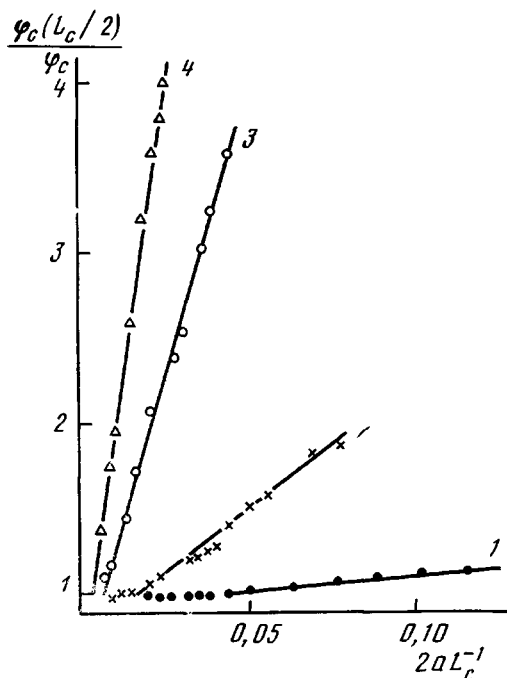


Рис. 5. Зависимость критической концентрации полимерного раствора от толщины слоя. $\sigma_1=-1/30$, $\sigma_2=1/36$

является в следующем. Во-первых, изменяется характер зависимости сдвига критической температуры от толщины слоя. Во-вторых, заметно возрастает влияние энергии взаимодействия сегментов со стенкой на величину сдвига Δv : чем больше $|\sigma_1|$, тем сильнее отклоняется параметр $v_c(L_c)$ от критического значения в объемном растворе при фиксированной толщине слоя (рис. 3). В режиме $\Delta v \sim L_c^{-2}$ эффект от изменения σ_1 (в рассмотренном интервале значений $\sigma_1=-1/60$ — $-1/6$) выражен слабее. В-третьих, концентрация сегментов в центре поры, соответствующая критическому состоянию полимерного раствора, линейно увеличивается с ростом величины L_c^{-1} (рис. 5). Как видно из рис. 5, значения $\phi_c(L_c/2)$ могут в несколько раз превосходить значения ϕ_c для объемного раствора, причем эффект усиливается по мере повышения длины полимерной цепи.

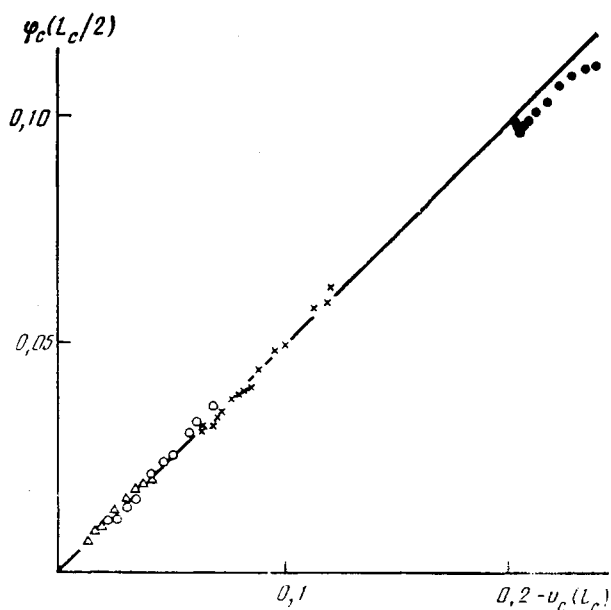


Рис. 6. Зависимость критической концентрации сегментов в центре поры $\varphi_c(L_c/2)$ от параметра парных взаимодействий $v_c(L_c)$. $\sigma_1 = -1/30$, $\sigma_2 = 1/36$

Итак, в рассматриваемом режиме по мере утоньшения слоя происходит сдвиг как критической температуры, так и критической концентрации полимерного раствора относительно их объемных значений. Представление результатов расчетов в координатах $\varphi_c(L_c/2) - v_c(L_c)$ показывает, что при критическом состоянии раствора в «достаточно тонких» слоях между значениями параметра парных взаимодействий и концентрацией сегментов в центре слоя устанавливается линейная зависимость (рис. 6). Анализируя результаты, находим, что критическая концентрация сегментов в центре слоя определяется исключительно значениями параметра парных взаимодействий; длина полимерной цепи и энергия взаимодействия сегмент — стенка практически не влияют на $\varphi_c(L_c/2)$. Наблюдаемая зависимость точно воспроизводит зависимость концентрации сегментов в сколлапсированном полимерном клубке от величины параметра парных взаимодействий [18]. Действительно, когда формирование глобулярной структуры индивидуальной макромолекулы происходит в результате конкуренции сил притяжения между парами сегментов и отталкивания, обусловленного тройными взаимодействиями сегментов, при условии, что эффектом уменьшения конфигурационной энтропии цепи при сжатии можно пренебречь, из выражения (2) для плотности свободной энергии полимерного раствора получаем, что радиус глобулы меняется пропорционально величине $(wN/|v|)^{1/4}$, а концентрация сегментов внутри глобулы — пропорционально $|v|/w$. На основании этого можно заключить, что при критическом состоянии полимерного раствора внутри поры концентрация сегментов в центре поры соответствует концентрации сегментов в индивидуальном сколлапсированном клубке, находящемся в очень разбавленном объемном растворе.

Приведенные выше результаты, а также данные о распределении сегментов внутри щелевидной поры (при критическом состоянии полимерного раствора в поровом пространстве) свидетельствуют о том, что режим $\Delta v \sim L_c^{-1}$ устанавливается тогда, когда пора становится настолько узкой, что происходит перекрытие профилей концентрации, формирующихся вблизи каждой из стенок поры. В этом случае, как отмечено выше, заметно возрастает влияние энергии адсорбции сегментов, которая определяет поверхностную концентрацию сегментов и регулирует плотность сегментов в приповерхностном слое. Для того чтобы в этом режиме достичь критического состояния полимерного раствора, необходимо при фикс-

сированном значении параметра парных взаимодействий обеспечить такую степень перекрытия профилей концентрации, при которой концентрация сегментов в центре поры окажется равной концентрации сегментов в индивидуальном сколлапсированном клубке.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lipowsky R., Gompper G. // Phys. Rev. B. 1984. V. 29. № 9. P. 5213.
2. Sornette D. // Phys. Rev. B. 1985. V. 31. № 7. P. 4672.
3. Чижик С. П., Григорьева Л. К., Кузлин Р. Н., Кузьмин В. Н. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 4. С. 1132.
4. Scheibner B. A., Meadows M. R., Mockler R. C., O'Sullivan W. J. // Phys. Rev. Letters. 1979. V. 43. № 8. P. 590.
5. Meadows M. R., Scheibner B. A., Mockler R. C., O'Sullivan W. J. // Phys. Rev. Letters. 1979. V. 43. № 8. P. 592.
6. Nakanishi H., Fisher M. E. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 6. P. 3279.
7. Nakanishi H., Fisher M. E. // J. Phys. C. 1983. V. 16. № 4. P. L95.
8. Han J. L., Ciftan M. // Phys. Letters A. 1987. V. 124. № 9. P. 495.
9. Chalupa J., Huberman B. A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 5276.
10. Evans R., Marini Bettolo Marconi U. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 6. P. 3817.
11. Evans R., Marini Bettolo Marconi U. // J. Chem. Phys. 1987. V. 85. № 12. P. 7138.
12. Evans R., Marini Bettolo Marconi U., Tarazona P. // J. Chem. Phys. 1986. V. 84. № 4. P. 2376.
13. Bruno E., Marini Bettolo Marconi U., Evans R. // Phys. A. 1987. V. 141. № 1. P. 181.
14. Долинный А. И. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 9.
15. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca, 1953.
16. Дайсон Ф., Монролл Э., Кац М., Фишер М. // Устойчивость и фазовые переходы. М., 1973. С. 245.
17. Barber M. N. // Phase Transitions and Critical Phenomena. V. 8./Eds. Domb C., Lebowitz J. L. L.; N. Y., 1983. P. 145, 475.
18. Хохлов А. Р. Статистическая физика макромолекул. М., 1985. С. 192.

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию
27.07.89

A. I. Dolinnyi

DISPLACEMENT OF THE CRITICAL POINT IN THIN LAYERS OF FLEXIBLE POLYMERS SOLUTIONS

Summary

The effect of the thickness of the layer on coordinates of the critical point of a polymer solution has been analysed in the framework of the Kahn-de Gennes theory. Two regimes of the change of critical temperature are shown to be realized with decrease of the layer thickness. For «rather thick» layers the $\Delta v \sim L_s^{-2}$ regime is observed. In this regime for the fixed layer thickness the displacement of the critical temperature is proportional to the square root of the segments number in the polymer chain. The segments concentration in the middle of a layer corresponding to the critical state of the polymer solution is close to that of the volume system. For «rather thin» layers the $\Delta v \sim L_s^{-1}$ regime is observed. In this case with decrease of the layer thickness the change of the critical temperature is accompanied by the essential increase of the critical concentration of a polymer solution. In critical conditions the segments concentration in the pore centre is shown to correspond to the segments concentration in the particular collapsed coil being in very dilute volume solution.