

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В КРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

*И. Я. Ерухимович**

*Институт элементо-органических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук
117813, Москва, Россия*

Поступила в редакцию 6 февраля 1998 г.

Рассмотрена термодинамика высокополимеров, находящихся в равновесии с низкомолекулярным растворителем с большим радиусом корреляции (сверх- и околокритическим растворителем). Особое внимание уделено анализу типичных фазовых диаграмм, описывающих условия растворимости полимера в таком растворителе, характер которых определяется наличием дальнедействующего многочастичного притяжения звеньев полимера, нарастающего с приближением к критической точке растворителя. В критической точке вклад этого притяжения в свободную энергию системы неаналитичен по концентрации полимера. Показано, что при количественном построении фазовых диаграмм растворимости полимера важную роль играют нетривиальные зависимости от давления и температуры растворителя констант связи полимер-полимер и полимер-растворитель, которые фигурируют в феноменологическом рассмотрении. Эти зависимости найдены в явном виде в предположении, что в отсутствие связей между звеньями полимера систему можно описывать как сжимаемый двухкомпонентный решеточный сплав. Дано представление статистической суммы рассматриваемой системы в виде континуального интеграла по двум связанным сильно флуктуирующим полям, одно из которых, описывающее флуктуации плотности полимера, является 0-компонентным. При этом в силу специфики задачи эффективная температура, соответствующая 0-компонентному полю, не задается независимо, а определяется условием минимизации полной свободной энергии системы.

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время большой интерес вызывает поведение полимеров в сверх- и околокритических растворителях. С одной стороны, этот интерес обусловлен многочисленными приложениями последних в промышленных масштабах для самых различных целей: экстрагирования, хроматографии, очистки, растворения и т.п. (см., например, [1]). Все эти приложения основаны на возможности тонкого регулирования растворимости полимеров в сверхкритических жидкостях путем комбинирования характерных для них (и газов) процессов быстрого массопереноса и сильной зависимости растворяющей способности от температуры и давления, характерной для критических растворителей. Непосредственная связь последнего фактора с высокой восприимчивостью и, соответственно, наличием аномально больших флуктуаций, характерными для околокритических систем, привлекает к промышленным свойствам критических растворителей и внимание теоретиков. Так, особенности растворимости примесей вблизи критической точки чистого растворителя проанализированы в работах [2, 3] с феноменологической точки зрения, не учитывающей микроскопическую структуру примесей.

* E-mail: ierukhs@ierukh.phys.msu.su

Между тем, поведение в критических растворителях именно полимеров вызывает особенный интерес. Действительно, из-за аномально (по сравнению с низкомолекулярными веществами) высокой восприимчивости и большого радиуса корреляции растворов полимеров для них имеет место хорошо известная аналогия с n -компонентным магнетиком, для $n = 0$ впервые указанная де Женом [4,5] и де Клуазо [6], а для непрерывного значения $n > 0$ автором [7,8] (см. также [9–14]). Поэтому для растворов полимеров в критических растворителях следует ожидать аналогии с системой двух связанных флуктуирующих полей, описываемых различными эффективными температурами и константами связи [15,16]. Тем самым развитие теории растворов полимеров в критических растворителях может позволить получить новые следствия из общей флуктуационной теории фазовых переходов и проверить их на лабораторном и промышленном уровнях. Количественное микроскопическое описание поведения полимеров в критических и сверхкритических растворителях и анализ некоторых его особенностей и являются целью настоящей работы.

Последующее изложение проводится следующим образом. В разд. 2 мы напоминаем основные результаты теории полуразбавленных растворов полимеров и вводим понятие эффективной свободной энергии полимеров в критических растворителях $F_{eff}(\rho, \mu, T)$, где μ и T — химический потенциал растворителя и температура системы, ρ — плотность звеньев полимера. Здесь же описана перенормировка парного взаимодействия и второго вириального коэффициента звеньев полимера за счет экранировки частицами критического растворителя [17–22]. В разд. 3 впервые проведен учет перенормировки многочастичного взаимодействия звеньев полимера и получено выражение для неполиномиальной по ρ функции $F_{eff}(\rho, \mu, T)$, с помощью которого рассмотрен ряд свойств конденсированной полимерной фазы. Анализ и обсуждение особенностей фазовых диаграмм для простой модели раствора полимера в критическом растворителе даны в разд. 4, где для этой модели получены также явные зависимости от температуры T и давления P констант связи полимер–полимер и полимер–растворитель, которые в предыдущих разделах вводились лишь феноменологически. Наконец, в разд. 5 приведен вывод основных уравнений теории перехода клубок–глобула для полимерной цепи в критическом растворителе на основе представления статистической суммы в виде континуального интеграла по двум связанным полям. Проведенное здесь рассмотрение не содержит дополнительных результатов, но позволяет понять место рассматриваемой системы в общем контексте теории фазовых переходов [16,23] и открывает возможности ее рассмотрения за рамками приближения Ландау. В разд. 6 приведена краткая сводка полученных результатов.

2. ФИЗИКА ПОЛУРАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ В ПРОСТЫХ И КРИТИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Рассмотрим систему, в объеме V которой заключены n частиц растворителя и M тождественных линейных полимерных цепей, каждая из которых состоит из N звеньев. Характерными параметрами этой системы являются концентрации частиц растворителя $\rho_s = n/V$, цепей $\nu = M/V$ и звеньев полимера $\bar{\rho} = \nu N$, среднеквадратичный радиус инерции цепи как целого $R_G \sim a\sqrt{N}$ (a — среднее расстояние между соседними звеньями (длина связи)) и радиус r_0 потенциала взаимодействия между звеньями, принадлежащими разным цепям. При

$$\bar{\rho} r_0^3 \ll 1 \quad (2.1)$$

вероятность столкновения звеньев, принадлежащих разным цепям, мала. Поэтому при описании их взаимодействия достаточно использовать вириальные разложения [23, 24]. Если также имеет место неравенство

$$\nu R_G^3 \sim \bar{\rho} a^3 \sqrt{N} \gg 1, \quad (2.2)$$

которое всегда выполняется для достаточно больших степеней полимеризации N , то в объеме R_G^3 каждой цепи одновременно находится много других цепей. Такие растворы называют полуразбавленными [25], и в них основной вклад в энергию взаимодействия дают столкновения звеньев, принадлежащих разным полимерным цепям. Усреднение вклада этих столкновений при вычислении статистической суммы рассматриваемых растворов выполняется на низкомолекулярных масштабах $\sim r_0$ и потому статистически независимо от усреднения вклада конформационного набора цепей, происходящего на макромолекулярных масштабах $\sim R_G$. Другими словами, статсумма полуразбавленных растворов полимеров с заданным (вообще говоря, неоднородным и неравновесным) пространственным распределением плотностей их звеньев $\{\rho(\mathbf{r})\}$ факторизуется в произведение, а свободная энергия разбивается на сумму соответствующих вкладов:

$$F_{poly}(\{\rho(\mathbf{r})\}) = F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}) + F_{str}(\{\rho(\mathbf{r})\}). \quad (2.3)$$

В силу сказанного первое слагаемое в (2.3) не зависит от степени полимеризации цепей и может быть отождествлено с энергетическим вкладом в свободную энергию системы разорванных звеньев (низкомолекулярной системы, частицы которой имеют ту же энергию взаимодействия, что и звенья полимера). Этот член называют также вкладом «объемного взаимодействия» звеньев полимера и записывают в виде

$$F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}) = F_{bls}(\{\rho(\mathbf{r})\}) T - T \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) \ln(\rho(\mathbf{r})/e) = \int d\mathbf{r} f^*(\rho(\mathbf{r})), \quad (2.4)$$

$$f^*(\rho) = T \sum_{i=2}^{i=\infty} \frac{a_i \rho^i}{i-1},$$

где a_i — вириальные коэффициенты, фигурирующие в разложении по степеням плотности уравнения состояния системы разорванных звеньев [23, 24]:

$$P_{bls} = T\rho + P^*(\rho) = T(\rho + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots). \quad (2.5)$$

Второе же слагаемое в (2.3) представляет собой свободную энергию системы невзаимодействующих N -меров с распределением $\{\rho(\mathbf{r})\}$, и его обычно называют структурно-энтропийным членом. Первое из равенств (2.4) следует из того факта, что для системы разорванных звеньев этот член есть энтропия идеального газа. Необходимость разномасштабных усреднений для справедливости аддитивного разбиения (2.3) свободной энергии полимеров и представление о системе разорванных звеньев впервые сформулировал И. М. Лифшиц [26], см. также [25, 27].

В пренебрежении флуктуационными эффектами (2.3) принимает простой вид [25]:

$$F_{poly}(\{\rho(\mathbf{r})\}) = F^*(\{\bar{\rho}\}) + VT\nu \ln(\nu/e), \quad (2.6)$$

из которого следует вириальное уравнение состояния полуразбавленных растворов полимеров в приближении среднего поля [5, 25, 28]:

$$P_{poly} = -(\partial F / \partial V)_{v,T} = (T\rho/N) + P^*(\rho) = T((\rho/N) + a_2\rho^2 + a_3\rho^3 + \dots), \quad (2.7)$$

где величина $P^*(\rho)$ (энергетический вклад в давление, одинаковый для полимеров и разорванных звеньев), фигурирующая также в (2.5), определяется выражением

$$P^*(\rho) = \rho(\partial f^* / \partial \rho)_T - f^*(\rho, T). \quad (2.8)$$

Таким образом, уравнения состояния полуразбавленного раствора полимера (2.7) и системы разорванных звеньев (2.5) имеют одинаковые вириальные коэффициенты, но линейный член уравнения состояния для высокополимерных систем ($N \rightarrow \infty$) пренебрежимо мал в силу аномально малой трансляционной энтропии больших молекул. Поэтому поведение полимерного раствора существенно зависит от знака второго вириального коэффициента a_2 . А именно, при $a_2 < 0$ область малых плотностей звеньев полимера, ограниченная неравенством

$$(\partial P_{poly} / \partial \rho)_T = T(2a_2 + 3a_3\rho + \dots)\rho < 0, \quad (2.9)$$

является неустойчивой относительно конденсации полимера в фазу, плотность ρ_g которой определяется условием равенства (осмотического) давления полимера нулю:

$$P^*(\rho_g) = a_2\rho_g^2 + a_3\rho_g^3 + \dots = 0. \quad (2.10)$$

Смысл обозначения ρ_g объясняется тем, что решение уравнения (2.10) определяет также плотность глобулы, сформированной одной бесконечно длинной полимерной цепью [25, 26]. Если наряду с неравенством (2.8) выполняется также условие

$$\varepsilon = |a_2 a_4| / a_3^2 \ll 1, \quad (2.11)$$

то следующее из (2.10) выражение для плотности конденсированной фазы есть

$$\rho_g = -a_2 / a_3, \quad (2.12)$$

и она обращается в нуль в точке $a_2 = 0$, которая играет роль трикритической точки полуразбавленных полимерных растворов [29]. (Мы игнорировали малую поправку $\sim O(\varepsilon)$ к плотности конденсированной фазы и исчезающе малые поправки $\sim O(N^{-1})$ к плотности разбавленной фазы и положению критической точки, которую в теории полимерных растворов обычно называют θ -точкой.)

Таким образом, знак второго вириального коэффициента системы разорванных звеньев качественно определяет поведение полуразбавленных растворов полимеров. Чтобы исследовать зависимость значения a_2 от состояния растворителя, рассмотрим изменение свободной энергии растворителя при добавлении в него звеньев полимера с некоторым распределением $\{\rho(\mathbf{r})\}$:

$$\Delta F(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = -T \ln \frac{\int \delta \rho_s(\mathbf{r}) \exp(-F(\{\rho(\mathbf{r})\}, \{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) / T)}{\int \delta \rho_s(\mathbf{r}) \exp(-F_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) / T)}, \quad (2.13)$$

где континуальный интеграл берется по всем распределениям плотностей частиц растворителя $\{\rho_s(\mathbf{r})\}$, $F_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, T)$ — свободная энергия растворителя в отсутствие полимера, а $F(\{\rho(\mathbf{r})\}, \{\rho_s(\mathbf{r})\}, T)$ — свободная энергия рассматриваемой системы как функционал распределения обеих плотностей. Повторяя те же рассуждения, что и при выводе выражения (2.3), последнюю можно представить в виде

$$F(\{\rho(\mathbf{r})\}, \{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) = F_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) + F_0^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) + F_1^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, \{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) + F_{str}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T), \quad (2.14)$$

где члены $F_1^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, \{\rho_s(\mathbf{r})\}, T)$ и $F_0^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T)$ описывают вклады взаимодействия звеньев полимера соответственно с частицами растворителя и друг с другом. Подставляя (2.14) в (2.13), получаем

$$\Delta F = F_{eff}^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) + F_{str}(\{\rho(\mathbf{r})\}, T), \quad (2.15)$$

где вклад эффективного объемного взаимодействия определяется следующим образом:

$$F_{eff}^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = F_0^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T) + \Delta F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T), \quad (2.16)$$

т. е. как сумма вклада затравочного объемного взаимодействия $F_0^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T)$ и перенормировки $\Delta F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T)$, связанной с изменением свободной энергии растворителя за счет перераспределения частиц последнего в поле, созданном заданным распределением звеньев полимера $\{\rho(\mathbf{r})\}$:

$$\frac{\Delta F^*(\{\rho(\mathbf{r})\}, T)}{T} = - \ln \frac{\int \delta \rho_s(\mathbf{r}) \exp\left(-\left(\tilde{F}_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T)\right)/T\right)}{\int \delta \rho_s(\mathbf{r}) \exp\left(-F_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, T)/T\right)}, \quad (2.17)$$

$$\tilde{F}_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T) = F_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) + F_1^*(\{\rho(\mathbf{r})\}\{\rho_s(\mathbf{r})\}, T).$$

Эта перенормировка очевидным образом растет с восприимчивостью растворителя. Действительно, разложим фигурирующую в (2.17) величину $\tilde{F}_{solv}(\{\rho_s(\mathbf{r})\}, \{\rho(\mathbf{r})\}, T)$ в ряд по степеням флуктуаций плотности частиц растворителя $\psi(\mathbf{r}) = \rho_s(\mathbf{r}) - \bar{\rho}_s$ ($\bar{\rho}_s$ — среднее значение последней) и средней плотности звеньев полимера $\bar{\rho}$, ограничившись пока лишь членами не выше второго порядка по ψ и первого по $\bar{\rho}$:

$$\begin{aligned} \tilde{F}_{solv}(\bar{\rho}, \{\rho_s(\mathbf{r})\}, T) &= F_{solv}(\bar{\rho}_s, T) + F_1^*(\bar{\rho}, \bar{\rho}_s, T) + \mu_s(\bar{\rho}_s, T) \int \psi(\mathbf{r}) dV + \\ &+ \frac{T}{2} \int dV \left(\psi \hat{G}^{-1} \psi + v_0 b_2 \bar{\rho} \psi^2(\mathbf{r}) \right) + T b_1 \bar{\rho} \int \psi(\mathbf{r}) dV. \end{aligned} \quad (2.18)$$

Здесь оператор \hat{G}^{-1} обратен интегральному оператору

$$\hat{G}f = \int d\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') f(\mathbf{r}'),$$

роль ядра которого играет корреляционная функция плотность–плотность частиц чистого растворителя. Ограничиваясь для простоты в этой работе описанием свойств критического растворителя в приближении Ландау, мы можем представить фурье-представления этой функции в стандартном виде Орнштейна–Цернике [23]:

$$G(\mathbf{r}) = \langle \psi(0)\psi(\mathbf{r}) \rangle, \quad \tilde{G}(\mathbf{q}) = \int d\mathbf{r} G(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{q}\mathbf{r}) = (v_0(\tau_{eff} + d^2 q^2))^{-1}. \quad (2.19)$$

В выражениях (2.18), (2.19) масштаб $d \sim \tau_0$ и имеющие размерность объема параметры b_1 , b_2 и $v_0 = \rho_{max}^{-1}$ (ρ_{max} — максимальная плотность упаковки частиц растворителя) являются феноменологическими константами, а параметр $\tau_{eff} = (\partial\mu_s/\partial\rho_s)_T/v_0T$ в критической точке растворителя обращается в нуль.

Подставляя (2.18) в (2.17) с учетом обращения в нуль (в силу сохранения числа частиц растворителя) члена в (2.18), пропорционального хипотенциалу μ_s растворителя и линейного по ψ , и вычисляя полученный гауссов интеграл, имеем

$$\Delta F^* (\{\rho(\mathbf{r})\}, T) = -\frac{T}{2} \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \frac{b_1^2 |\rho_{\mathbf{q}}|^2 / v_0}{\tau_{eff} + b_2\rho + d^2q^2} \quad (2.20)$$

откуда окончательное выражение для первого неисчезающего члена в свободной энергии полуразбавленного раствора полимера с точностью до членов $\sim O(N^{-1})$ есть

$$\frac{F_{eff}^* (\{\rho(\mathbf{r})\}, T)}{T} = \int \frac{d^3\mathbf{q}}{(2\pi)^3} \left(a_2 - \frac{1}{2} \frac{b_1^2/v_0}{\tau_{eff} + d^2q^2} \right) |\rho_{\mathbf{q}}|^2. \quad (2.21)$$

Как видно из (2.21), перераспределение частиц растворителя вокруг внесенных в него частиц растворенного вещества (экранировка) всегда играет роль притяжения, сила и радиус действия которого нарастают с уменьшением τ , т.е. приближением к критической точке. Этот эффект, частным случаем которого является хорошо известная в теории электролитов экранировка Дебая–Хюккеля [23], в теории полимеров впервые рассмотрел Эдвардс [17] (см. также [8, 14, 18–22]).

Интересуясь в этой работе в первую очередь равновесием фаз, в дальнейшем мы пренебрежем наличием флуктуаций плотности полимера и перепишем (2.21) в виде

$$F_{eff}^* (\rho, T) = VT a_2^{eff} \rho^2, \quad a_2^{eff} = a_2 - (b_1^2/2v_0)\tau_{eff}^{-1}. \quad (2.22)$$

Таким образом, условие $a_2^{eff} < 0$, гарантирующее неустойчивость полуразбавленного раствора полимера в критических растворителях относительно образования конденсированной фазы, заведомо выполняется вблизи критической точки растворителя. Поэтому здесь для длинной одиночной цепи можно ожидать перехода клубок–глобула, а для системы многих цепей — выделения из раствора конденсированной фазы, концентрация полимера ρ_g в которой зависит от близости к критической точке растворителя.

На первый взгляд, значение ρ_g определяется, в соответствии с выражением (2.12), балансом притяжения, обусловленного отрицательным перенормированным значением второго вириального коэффициента a_2^{eff} , и отталкивания из-за наличия у мономеров твердых ядер, описываемого третьим вириальным коэффициентом $a_3 > 0$:

$$\rho_g = -a_2^{eff}/a_3. \quad (2.23)$$

(Аналогичный результат был получен в [30].) Поскольку, однако, отмеченный выше дальнедействующий характер взаимодействия частиц может привести к нарушению условия (2.1), вычисления лишь первых членов вириального разложения недостаточно при определении свойств конденсированной фазы. Поэтому мы проведем более детальный анализ вкладов эффективного объемного взаимодействия в свободную энергию $F_{eff}^* (\rho, T)$ и давление $P_{eff}^* (\rho, T)$, связанных соотношением (2.8).

3. СВОБОДНАЯ ЭНЕРГИЯ ЭФФЕКТИВНОГО ОБЪЕМНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОНОМЕРОВ В КРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

Рассмотрим в качестве простейшей микроскопической модели критического растворителя, позволяющей выразить вершины феноменологического гамильтониана Гинзбурга–Ландау через микроскопические параметры частиц растворителя, решеточный газ (жидкость), свободная энергия которого имеет вид [31]

$$F = \int \frac{dV}{v_0} (f(\phi(\mathbf{r}), T) + 2Td^2(\nabla\phi)^2), \quad (3.1)$$

$$f(\phi, T) = T(\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)) - 2\phi^2, \quad (3.2)$$

где v_0 — объем элементарной ячейки решеточного газа, $\phi(\mathbf{r})$ — локальное значение объемной доли ячеек, занятых частицами растворителя, d — феноменологический масштаб, а единицы измерения температуры, свободной энергии и химпотенциала выбраны так, что температура в критической точке равна 1.

В приближении среднего поля зависимости давления и химпотенциала от среднего значения ϕ и T имеют вид

$$\bar{P} = v_0 P = -T \ln(1 - \phi) - 2\phi^2, \quad \mu = T \ln(\phi/(1 - \phi)) - 4\phi. \quad (3.3)$$

Условие $\partial^2 f / \partial \phi^2 = 0$ определяет значения в критической точке химпотенциала $\mu_c = -2$, объемной доли растворителя $\phi_c = 0.5$ и давления $v_0 P_c = p_c = \ln 2 - 0.5$ (условие $\partial^3 f / \partial \phi^3 = 0$ в точке $\phi_c = 0.5$ выполняется автоматически).

Термодинамический потенциал большого канонического ансамбля, удобного для последующего рассмотрения фазовых равновесий, вблизи критической точки можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Omega(\mu, T, V) &= -T \ln \int \delta\phi(\mathbf{r}) \exp \left(\frac{\mu \int (dV/v_0)\phi(\mathbf{r}) - F(\{\phi(\mathbf{r}), T\})}{T} \right) = \\ &= F(\phi_c, T, V) - (V\mu/2v_0) + \Omega_c(h, \tau, V), \end{aligned} \quad (3.4)$$

где введены приведенные переменные $\tau = 1 - T^{-1}$, $h = (\mu_c - \mu)/T\mu_c$ и функция

$$\Omega_c(h, \tau, V) = -T \ln \int \delta\Psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ \int \frac{dV}{v_0} \left(h\Psi - \frac{\tau\Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2}{2} - \frac{\Psi^4}{12} \right) \right\}, \quad (3.5)$$

описывающая термодинамику растворителя в окрестности критической точки.

Для придания континуальным интегралам (3.4), (3.5) более строгого смысла их можно доопределить, вычитая флуктуационный вклад в свободную энергию решеточного газа (в пределе $T \rightarrow \infty$):

$$\frac{\Omega_c(h, \tau, V)}{T} = - \ln \frac{\int \delta\Psi(\mathbf{r}) \exp \int (dV/v_0) (h\Psi - (\tau\Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2)/2 - \Psi^4/12)}{\int \delta\Psi(\mathbf{r}) \exp (- \int dV (\Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2)/2v_0)}. \quad (3.6)$$

Это представление, несколько отличное от приведенного в [23], полученного на основе другого (изотермически-изобарического) потенциала, справедливо, пока значения

параметра порядка $\Psi(r) = 2\phi(r) - 1$, дающие основной вклад в интегралы (3.5), (3.6), остаются малы по сравнению с единицей.

В приближении Ландау, которым мы ограничимся для простоты в этой работе¹⁾, выражения (3.5) и (3.6) не различаются и приводят к простому результату:

$$\Omega = -P_{solv}V = -\frac{V}{v_0} \left(T(\ln 2 - 0.5) + \frac{\mu - \mu_c}{2} - TR(h, \tau) \right), \quad (3.7)$$

где функция $R(h, \tau)$ есть абсолютный минимум функции

$$H(h, \tau, \Psi) = \frac{\Psi^4}{12} + \tau \frac{\Psi^2}{2} - h\Psi. \quad (3.8)$$

С помощью (3.7) давление чистого растворителя в окрестности критической точки удобно задать через приведенное давление Π :

$$v_0 P_{solv} = T(p_c + \Pi), \quad (3.9)$$

где Π определяется как функция химпотенциала и температуры:

$$\Pi = h - R(h, \tau). \quad (3.10)$$

Аналогично, обобщая рассуждения предыдущего раздела, приведшие к выражениям (2.18), (2.22), легко получить термодинамический потенциал полимерного раствора с заданными значениями химпотенциала растворителя μ и плотности полимера:

$$\Phi(\mu, T, \rho, V) = V \left(f^*(\rho, T, \phi_c) + T v_0^{-1} \left(R \left(h + \frac{b_1 \rho}{2}, \tau + \frac{b_2 \rho}{4} \right) - h - p_c \right) \right), \quad (3.11)$$

где b_1 и b_2 — коэффициенты, фигурирующие в разложении свободной энергии (2.18). Из (3.11) следует выражение для давления такого раствора:

$$P = - \left(\frac{\partial \Phi}{\partial V} \right)_{T, \mu} = P_{solv} + P^* + \Delta P, \quad (3.12)$$

где вклады P_{solv} и P^* определены выражениями (3.9) и (2.8) соответственно, а поправка к давлению за счет дальнедействующей экранировки взаимодействия звеньев полимера частицами растворителя есть

$$v_0 \Delta P = \rho \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial \rho} \right)_T - \Delta f, \quad (3.13)$$

где

$$\Delta f(\rho, T, h, \tau)/T = R(h + b_1 \rho/2, \tau + b_2 \rho/4) - R(h, \tau).$$

¹⁾ Условие применимости приближения Ландау (малость первой поправки к перенормированной четвертой вершине гамильтониана (3.5) по сравнению с ее затравочным значением [16]) в нашем случае принимает вид $|\tau| \gg ((3/16\pi)(v_0/d^3))^2$ и не является слишком жестким, так как отношение v_0/d^3 имеет величину порядка или меньше 1.

Выполняя предписанное в (3.13) дифференцирование, получаем

$$\Delta P = \frac{T}{v_0} \left(\frac{\Psi_0^4 - \Psi^4}{12} + \tau \frac{\Psi_0^2 - \Psi^2}{2} - h(\Psi_0 - \Psi) \right), \quad (3.14)$$

где величины Ψ и Ψ_0 являются положениями абсолютных минимумов, определяемых формулой (3.8), функций $H(h + b_1\rho/2, \tau + b_2\rho/4, \Psi_0)$ и $H(h, \tau, \Psi_0)$ соответственно.

Поправку (3.14) удобно переписать в виде разложения:

$$\Delta P = -\frac{T}{v_0} (\Psi - \Psi_0)^2 \left(\frac{\tau_{eff}}{8} + \Psi_0 \frac{\Psi - \Psi_0}{3} + \frac{(\Psi - \Psi_0)^2}{12} \right), \quad (3.15)$$

где величина $\tau_{eff} = 4(\tau + \Psi_0^2)$, имеющая тот же смысл, что и в предыдущем разделе, везде положительна (кроме критической точки). Подставляя в (3.15) предельное (при $\rho \rightarrow 0$) поведение $\Psi - \Psi_0 = 2b_1\rho/\tau_{eff}$, мы опять приходим к выражению (2.22).

В самой же критической точке $h = \tau = \tau_{eff} = 0$ перенормировки вкладов взаимодействия звеньев полимера за счет их дальнедействующей экранировки частицами растворителя в свободную энергию и давление имеют (как и во многих аналогичных случаях электролитов [14]) неаналитический вид:

$$\Delta P(\rho, T, 0, 0) = -\frac{T}{12v_0} \Psi^4 \approx -\frac{T}{12v_0} \begin{cases} (3b_1\rho/2)^{4/3}, & b_1\rho \ll b_1^3/b_2^3, \\ (2b_1/b_2)^4, & b_1\rho \gg b_1^3/b_2^3. \end{cases} \quad (3.16)$$

Вклад (3.16) с уменьшением плотности полимера убывает медленнее, чем полученный выше перенормированный вклад парных столкновений (2.22). Это означает, что с приближением к критической точке становятся существенны все члены вириального разложения, и в этом смысле даже очень разбавленный раствор должен считаться концентрированным [3]. Однако сумма (3.13) всех этих членов по-прежнему соответствует притяжению, определяющему условия существования и плотность конденсированной фазы (глобулярного состояния) полимеров вблизи критической точки растворителя.

Действительно, плотность ρ_g полимера в конденсированной фазе определяется условием равенства давления (3.11) этой фазы и давления чистого растворителя (3.8), т. е. условием равенства осмотического давления полимера нулю:

$$v_0 \frac{P^* + \Delta P}{T} = a_2 v_0 \rho_g^2 - \left(\frac{\Psi^4(\rho_g) - \Psi_0^4}{12} + \tau \frac{\Psi^2(\rho_g) - \Psi_0^2}{2} - h(\Psi(\rho_g) - \Psi_0) \right) = 0. \quad (3.17)$$

В частности, в самой критической точке подстановка (3.16) в (3.17) дает

$$\phi_g = v_0 \rho_g = \sqrt{\frac{v_0}{3a_2}} \frac{\Psi^2}{2} \approx \begin{cases} \sqrt{\frac{v_0}{3a_2}} \frac{3b_1^2}{32a_2 v_0}, & b_2^2 \ll a_2 v_0, \\ \sqrt{\frac{v_0}{3a_2}} \frac{2b_1^2}{b_2^2}, & b_2^2 \gg a_2 v_0. \end{cases} \quad (3.18)$$

Как видно из (3.18), равновесное значение объемной доли ρ_g вообще не зависит от значения a_3 вопреки приведенному в [30] результату (2.23). Это объясняется тем, что для уравнивания неполиномиального притяжения (3.16) звеньев полимера в критической точке оказывается, вообще говоря, достаточно уже того отталкивания, которое

проявляется в их парных столкновениях и описывается значением $a_2 > 0$ затравочного второго вириального коэффициента. Следует, однако, иметь в виду, что по мере роста ϕ_g количественный вклад тройных и т. д. столкновений может опять стать принципиально важным. В частности, именно старшие столкновения обеспечивают выполнение неравенства $\phi_g < 1$. Поэтому область применимости выражения (3.18) ограничена условием

$$\phi_g \ll 1. \quad (3.19)$$

Условие же обращения плотности ρ_g в нуль

$$\rho_g(h, \tau) = 0, \quad (3.20)$$

или, что то же, равенства нулю эффективного второго вириального коэффициента (2.22)

$$\tau_{eff} = \tau_0 \equiv \frac{b_1^2}{2a_2v_0}, \quad (3.21)$$

определяет линию критических точек полимерного раствора на плоскости PT . Второе равенство в (3.21) есть просто определение параметра τ_0 , характеризующего относительную по сравнению с их отталкиванием друг от друга силу взаимодействия звеньев полимера с растворителем через микроскопические параметры b_1 и a_2 .

4. ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРА В КРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ И PT -ЗАВИСИМОСТИ КОНСТАНТ СВЯЗИ b_1 И a_2

На первый взгляд, из (3.21) следует, что все возможные разбиения плоскости PT на одно- и двухфазные области (где одна из фаз всегда является фазой чистого растворителя) в приближении среднего поля задаются линиями уровня функции

$$\tau_{eff}(P, T) = T^{-1} \left(\frac{\partial \mu_s}{\partial \rho_s} \right)_T = \frac{1}{\phi(1-\phi)} - \frac{4}{T} = \tau_0, \quad (4.1)$$

где объемная доля растворителя ϕ является однозначной функцией P и T , которая определяется первым из уравнений (3.3) для той из фаз, которая при заданных значениях P и T является термодинамически равновесной. Как показано на рис. 1, эти линии являются описанными вокруг критической точки замкнутыми кривыми, причем ограниченная последними область, внутри которой имеет место образование конденсированной фазы, нарастает с ростом параметра τ_0 (т. е. взаимодействия полимера с критическим растворителем).

Эти кривые, однако, не являются истинными линиями фазового перехода, так как микроскопический параметр τ_0 сам зависит от P и T . Для явного (хотя бы феноменологического) учета этой зависимости рассмотрим полимерный раствор в пределе $N \rightarrow \infty$. В этом пределе, согласно (2.4), (2.6), его свободная энергия имеет вид

$$F = (V/v)f^*(\phi_s, \phi, T), \quad (4.2)$$

где ϕ и ϕ_s — объемные доли звеньев полимера и растворителя соответственно и

$$f^*(\phi_s, \phi, T) = f_{ls}(\phi_s, \phi, T) - \phi \ln(\phi/e). \quad (4.3)$$

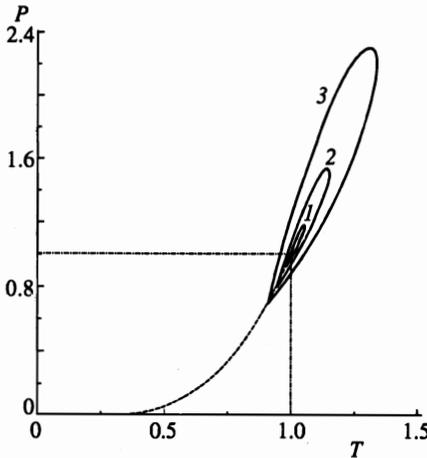


Рис. 1. Фазовые диаграммы растворимости полимера на плоскости PT без учета зависимости феноменологических констант a_2 и b_1 от давления и температуры растворителя. Линии уровня функции (4.1) с $\tau_0 = 0,2, 0,5$ и $1,0$ изображены сплошными кривыми 1, 2, 3 соответственно, линия фазового перехода жидкость-газ для чистого растворителя — штриховой линией, штрих-пунктирные линии указывают положение критической точки чистого растворителя

Таким образом, в этом пределе описание полимерного раствора сводится к выбору выражения для свободной энергии соответствующей двухкомпонентной системы разорванных звеньев (мономеров). В качестве последнего естественно использовать следующее обобщение свободной энергии (3.2) однокомпонентного решеточного газа:

$$f_{bs}(\phi_s, \phi, T) = T(\phi \ln \phi + \phi_s \ln \phi_s + (1 - \phi - \phi_s) \ln(1 - \phi - \phi_s)) - 2(\phi_s + \delta\phi)^2. \quad (4.4)$$

Здесь, как и ранее, за единицу температуры принята температура критической точки чистого растворителя, а δ — параметр, характеризующий притяжение растворенных мономеров к частицам растворителя и друг к другу и связанный с критической температурой чистой системы мономеров простым соотношением

$$T_c^{(1)} = \delta^2. \quad (4.5)$$

Из (4.2)–(4.4) следует выражение для давления раствора полимера с бесконечной степенью полимеризации (или, что то же, глобулы):

$$\tilde{P} = v_0 P = -T(\ln(1 - \phi_s - \phi) + \phi) - 2(\phi_s + \delta\phi)^2, \quad (4.6)$$

которое в отсутствие растворителя ($\phi_s = 0$) принимает вид

$$\tilde{P} = -T(\ln(1 - \phi) + \phi) - 2\delta^2\phi^2. \quad (4.7)$$

Определяемая (4.7) изотерма $P(\phi)$ при $T > 4\delta^2$ положительна и монотонно возрастает на всем интервале значений $0 < \phi < 1$, а при $T < 4\delta^2$ убывает на интервале $0 < \phi < \phi_c$ и возрастает на интервале $\phi_c < \phi < 1$ ($\phi_c = 1 - T/4\delta^2$), оставаясь отрицательной на интервале $0 < \phi < \phi_g$. Здесь величина ϕ_g является корнем уравнения

$$\tilde{P}(\phi_g) = -T(\ln(1 - \phi_g) + \phi_g) - 2\delta^2\phi_g^2 = 0 \quad (4.8)$$

и имеет смысл объемной доли чистого полимера при $T < 4\delta^2$ в отсутствие внешнего давления. Как показано на рис. 2, значение ϕ_g с ростом температуры монотонно убывает и обращается в нуль при $T = 4\delta^2$, а объем образца полимера с бесконечной

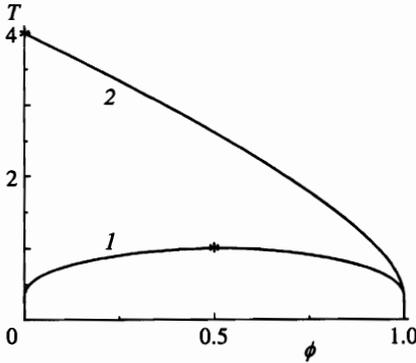


Рис. 2. Фазовые диаграммы на плоскости (объемная доля звеньев ϕ — температура T) системы разорванных звеньев (1) и состоящего из тех же звеньев высокополимера (в пределе бесконечной степени полимеризации) (2). Звездочками отмечены критические точки

степенью полимеризации непрерывно возрастает (полимер набухает), пока при $T = 4\delta^2$ не заполнит весь (сколь угодно большой) предоставленный ему объем. При этом незаполненную часть объема можно формально рассматривать как сосуществующую фазу с нулевой концентрацией полимера (пустоту).

Другими словами в пределе $N \rightarrow \infty$ температура и объемная доля чистого полимера в его критической точке принимают значения [19]

$$\phi_c^{(\infty)} = 0, \quad T_c^{(\infty)} = 4\delta^2 = 4T_c^{(1)}. \quad (4.9)$$

(Для конечных N эти значения приобретают поправки $\sim O(N^{-1/2})$ и, соответственно, рост объема полимера при подходе к его критической точке определяется большим параметром $N^{1/2}$, в дальнейшем мы пренебрегаем такими уточнениями.)

При расслоении на две фазы в растворителе фигурирующая в (4.6) объемная доля ϕ_s растворителя в полимерной фазе не является независимой величиной, а определяется значением μ химического потенциала растворителя в сосуществующей с ней фазе чистого растворителя (которая может быть как жидкостью, так и паром):

$$\mu_s(T, \phi_s, \phi) = T \ln(\phi_s / (1 - \phi_s - \phi)) - 4(\phi_s + \phi\delta) = \mu_s(T, \phi_s^0, 0) = \mu. \quad (4.10)$$

Здесь $\phi_s^0(P, T)$ и $\phi_s(P, T, \phi)$ — объемные доли растворителя в сосуществующих фазах, а задаваемая первым из равенств (4.10) явная зависимость $\mu_s(T, \phi_s, \phi)$ следует из (4.2)–(4.4). Давление полимерной фазы удобно задать параметрически, дополнив уравнение состояния (4.6) уравнениями для объемных долей компонент:

$$\bar{P} = \bar{P}(u) = -T \ln((1-u)(1-\phi(u))) + \phi(u) - 2(\phi_s(u) + \phi(u)\delta)^2, \quad (4.11)$$

$$\phi_s = \phi_s(u) = u(1 - \phi(u)), \quad (4.12)$$

$$\phi = \phi(u) = \frac{T \ln(u/(1-u)) - 4u - \mu}{4(\delta - u)}, \quad (4.13)$$

где, как видно из уравнения (4.12), параметр u имеет физический смысл приведенной объемной доли растворителя, т. е. доли тех мест, незанятых звеньями полимера, которые заняты частицами растворителя.

Непосредственным вычислением легко получить равенства

$$\frac{\partial(\bar{P}/T)}{\partial\phi} = \frac{\phi T}{1-\phi} \left(1 - 4 \frac{(\delta-u)^2}{\tau u(1-u)} \frac{1-\phi}{T} \right), \quad (4.14)$$

$$\left(\frac{\partial^2(\bar{P}/T)}{\partial\phi^2} \right) \Big|_{\phi=0} = \frac{2a_2^{eff}}{v_0} = 1 - 4 \frac{(\delta-\phi_s^0)^2}{T} - \frac{(4(\delta-\phi_s^0)/T)^2}{\tau_{eff}(P,T)}, \quad (4.15)$$

где функция $\tau_{eff}(P, T)$ задана выражением (4.1). Из формул (4.14), (4.15) следует, что при отрицательности правой части выражения (4.15),

$$1 - 4 \frac{(\delta-\phi_s^0)^2}{T} - \frac{(4(\delta-\phi_s^0)/T)^2}{\tau_{eff}(P,T)} < 0, \quad (4.16)$$

добавление малой добавки полимера в чистый растворитель, имеющий химический потенциал μ при температуре T и давлении P , приводит к уменьшению давления полимерной фазы (соответствующая изотерма показана на рис. 3а). В этом случае система всегда неустойчива относительно расслоения на две фазы, одной из которых является чистый растворитель. Вторая же фаза содержит и полимер, и растворитель, значения объемных долей которых определяются подстановкой в (4.12), (4.13) функции $u(T, \mu)$, неявно задаваемой уравнением

$$\Delta\bar{P} = \bar{P}(u, T, \mu) - \bar{P}_s(\mu, T) = 0, \quad (4.17)$$

где $\bar{P}_s(\mu, T)$ — определяемое уравнениями (3.3) давление чистого растворителя. Так как фигурирующая в условии (4.16) объемная доля чистого растворителя ϕ_s^0 зависит от P и T , оно задает границу области растворимости полимера на плоскости PT , которую можно представить в виде

$$4\phi_s^0(P, T) = \frac{T - 4\delta^2}{1 - 2\delta}. \quad (4.18)$$

Форму линии (4.18) определяет значение параметра δ , фигурирующего в (4.4) и последующих выражениях и имеющего смысл относительной (по сравнению с растворителем)

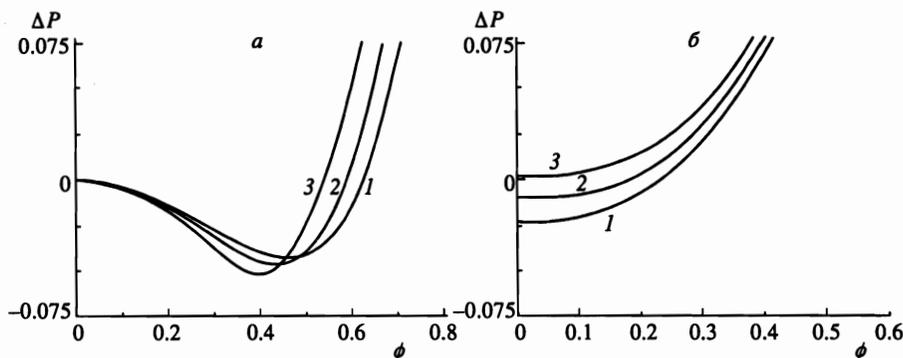


Рис. 3. Типичные зависимости приведенного давления полимерной фазы от ее объемной доли (для определенности при $\delta > 0.5$): а — вне области T_1T_2 под линией (4.18), б — внутри области T_1T_2 . Линии пронумерованы по мере роста давления чистого растворителя

энергии когезии полимера. В частности, на концах этой линии

$$\begin{aligned}\phi_s^0 &= 0, & P &= 0, & T &= 4\delta^2, \\ \phi_s^0 &= 1, & P &= \infty, & T &= 4(1 - \delta)^2.\end{aligned}\tag{4.19}$$

Как видно на рис. 4, при $\delta < \delta_c = 6.79$ она пересекает в точках T_1 и T_2 линию фазового перехода жидкость–пар чистого растворителя, обходя критическую точку последнего сверху при $\delta > 0.5$ и снизу при $\delta < 0.5$. В первом случае все точки линии (4.18) левее критической точки чистого растворителя соответствуют жидкой фазе (для них, как следует из (4.18), $\phi_s^0 > 0.5$), причем ее часть, лежащая под линией фазового перехода чистого растворителя, соответствует метастабильной жидкой фазе. Поэтому внутри области, ограниченной отрезками T_1T_2 линий (4.18) и фазового перехода чистого растворителя, хотя давление и монотонно растет с концентрацией полимера (см. рис. 3б), конденсированная фаза полимера оказывается устойчивой и здесь в силу отрицательности начального значения осмотического давления $\Delta\bar{P}$, связанной с метастабильностью жидкой фазы чистого растворителя в указанной области.

Резюмируя проведенный анализ, который непосредственно обобщается и на ситуацию с $\delta < 0.5$, делаем вывод, что плотность конденсированной полимерной фазы (глобулы) обращается в нуль на той из указанных двух линий (перехода жидкость–пар чистого растворителя и линии (4.18)), которая соответствует более высокому (при $\delta > 0.5$) или низкому (при $\delta < 0.5$) давлению. При прохождении же тех участков линии перехода жидкость–пар чистого растворителя, которые лежат под (при $\delta > 0.5$) или над (при $\delta < 0.5$) линией (4.18), плотность глобулы остается конечной, но ее производные по давлению и температуре терпят разрыв (вместе с производными химпотенциала чистого растворителя). Отметим также, что при $\delta > \delta_c = 6.79$ область T_1T_2 исчезает и диаграмма растворимости принимает вид, показанный на рис. 4в.

В заключение этого раздела отметим, что как модельные фазовые диаграммы, изображенные на рис. 1, так и диаграммы, построенные на рис. 4, характеризуются петлей вокруг критической точки. Наличие этой петли указывает на определяющую роль эффективного притяжения звеньев полимера в критическом растворителе при формировании области набухшего нерастворимого полимера. Различие же в других деталях фазовых диаграмм, изображенных на рис. 1 и рис. 4, объясняется наличием сильной PT -зависимости введенных ранее феноменологических параметров. Действительно, непосредственное сравнение правой части (4.15) с (2.22) приводит к выражениям

$$\begin{aligned}a_2(P, T) &= v_0 \left(\frac{1}{2} - 2 \frac{(\delta - \phi_s^0(P, T))^2}{T} \right), & b_1(P, T) &= 4v_0 \frac{\delta - \phi_s^0(P, T)}{T}, \\ \tau_0 &= \frac{b_1^2}{2a_2v_0} = \frac{16(\delta - \phi_s^0(P, T))^2}{T(T - 4(\delta - \phi_s^0(P, T))^2)}.\end{aligned}\tag{4.20}$$

Близость экспериментально наблюдаемых фазовых диаграмм [1] и диаграмм, представленных на рис. 4, подтверждает важную роль факторов, учтенных в нашем рассмотрении: дальнегодействующего притяжения звеньев полимера, возрастающего с подходом к критической точке растворителя, уменьшения константы связи полимер–критический растворитель и увеличения отталкивания за счет прямых парных столкновений звеньев полимера с увеличением объемной доли растворителя.

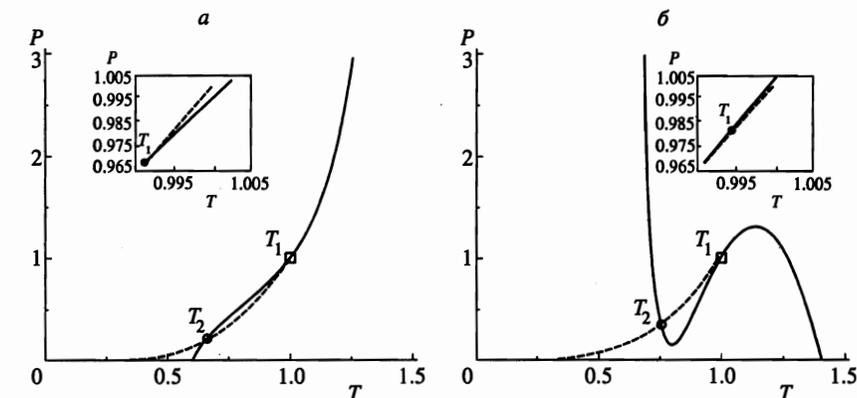
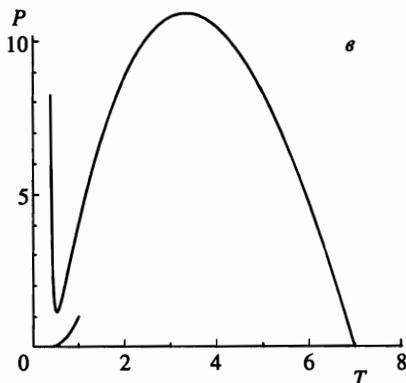


Рис. 4. Диаграммы растворимости высокополимера в низкомолекулярном растворителе на плоскости (приведенное давление P — температура T) в пределе бесконечной степени полимеризации: a — при $\delta < 0.5$, b — при $0.5 < \delta < 6.79$, c — при $\delta > 6.79$. Линии перехода жидкость–пар чистого растворителя и растворимости полимера (4.18) изображены штриховой и сплошной линиями соответственно. В окрестности критической точки чистого растворителя, выделенной на рис. a и b прямоугольниками, они практически сливаются, так что различить их можно лишь в сильно увеличенном виде, показанном на врезках



5. ДВУХПОЛЕВАЯ МОДЕЛЬ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА В КРИТИЧЕСКОМ РАСТВОРИТЕЛЕ

В предыдущих разделах рассмотрение проводилось в приближении Ландау (среднего поля). Хотя численные расчеты фазовых диаграмм за рамками этого приближения и не рассматриваются в настоящей работе, представляется полезным уже сейчас указать общую технику, позволяющую провести учет флуктуационных поправок в общем случае. Для этого напомним, что в отсутствие растворителя (или явного учета его структуры) статсумма полимерной цепи, состоящей из N звеньев и заполняющей объем V , представима в виде [8–13, 32]

$$Z(V, T, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint Z(V, T, z) \frac{dz}{z^{N+1}}, \quad (5.1)$$

где интеграл берется по малому контуру вокруг начала координат в комплексной плоскости z , а термодинамический потенциал большого канонического ансамбля может

быть представлен в виде

$$Z(V, T, z) = \int d\mathbf{R} \frac{\int \delta\varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{R})\varphi(0) \exp\left(\int dV \chi(\tau(\varphi(\mathbf{r}))) - L(\{\varphi(\mathbf{r})\})\right)}{\int \delta\varphi(\mathbf{r}) \exp(-L(\{\varphi(\mathbf{r})\}))}, \quad (5.2)$$

$$\tau(\varphi(\mathbf{r})) = z\varphi^2(\mathbf{r})/2, \quad L(\{\varphi(\mathbf{r})\}) = \int \varphi g^{-1}\varphi dV/2. \quad (5.3)$$

Здесь \hat{g}^{-1} — оператор, обратный интегральному оператору

$$\hat{g}\varphi = \int g(\mathbf{r} - \mathbf{r}')\varphi(\mathbf{r}')dV',$$

где функция корреляции ближайших соседей $g(\mathbf{r})$ обычно определяется заданием разложения ее преобразования Фурье в виде

$$g_k = \int dV g(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}) = 1 + (ka)^2/6 + \dots \quad (5.4)$$

(феноменологический параметр a^2 имеет смысл среднеквадратичного расстояния между соседними звеньями полимерной цепи), а $\chi(\tau)$ — хорошо известная в теории простых жидкостей производящая функция всех связанных диаграмм Майера [24] соответствующей системы разорванных звеньев:

$$\chi(\tau) = \tau - a_2\tau^2 + \left(2a_2^2 - \frac{a_3}{2}\right)\tau^3 + \dots \quad (5.5)$$

Функция $\chi(t)$ позволяет задать уравнение состояния системы разорванных звеньев в следующем параметрическом виде [24]:

$$P/T = \chi(\tau), \quad \rho = \tau\chi(\tau). \quad (5.6)$$

В приближении среднего поля статсумма полимерной цепи есть перевальное значение интеграла (5.1), полученное после подстановки в последний выражений (5.2)–(5.4). При этом конденсированному (глобулярному) состоянию цепи соответствует решение, характеризуемое некоторыми оптимальными значениями комплексной активности z , объема глобулы V , занимаемого цепью из N мономеров, и постоянного в этом объеме (за исключением поверхностного слоя) значения поля φ_0 . Соответствующие уравнения экстремума имеют вид

$$\tau\partial\chi/\partial\tau = N/V, \quad \chi(\tau_0) = \varphi_0^2/2, \quad \varphi_0^2 = \varphi_0\partial\chi/\partial\varphi_0 = 2\tau\partial\chi/\partial\tau. \quad (5.7)$$

С учетом (5.6) и того обстоятельства, что N/V есть средняя плотность глобулы ρ_g , уравнения (5.7) приводятся к классическим уравнениям «большой глобулы» [26, 33]:

$$P^*(\rho_g) = 0, \quad F(T, N) = -T \ln Z(N, T) = N\lambda, \quad (5.8)$$

$$\lambda = T \ln z_0 = \mu_{bls}(\rho_g) - T \ln \rho_g, \quad V = N/\rho_g.$$

Уравнения (5.7), (5.8) всегда имеют тривиальное решение, отвечающее клубковому состоянию цепи:

$$\rho_g = \varphi_0 = 0, \quad \lambda = 0. \quad (5.9)$$

Нетривиальное термодинамически равновесное значение ρ_g легко найти, если оно мало. Тогда в интеграле (5.2) можно ограничиться первыми нетривиальными членами вириального разложения функции χ :

$$Z(V, T, N) = \frac{1}{2\pi i} \oint \frac{dz}{z^{N+1}} \int d\mathbf{R} \frac{\int \delta\varphi(\mathbf{r})\varphi(\mathbf{R})\varphi(0) \exp(-H(\{\varphi(\mathbf{r})\})/T)}{\int \delta\varphi(\mathbf{r}) \exp\left\{-\int dV (c^2(\nabla\varphi)^2 + \varphi^2)/2\right\}}, \quad (5.10)$$

$$H(\{\varphi(\mathbf{r})\}) = T \int dV \left\{ \frac{c^2(\nabla\varphi)^2 + \varepsilon\varphi^2}{2} + a_2 \left(\frac{z\varphi^2}{2}\right)^2 + \frac{a_3 - 4a_2^2}{2} \left(\frac{z\varphi^2}{2}\right)^3 \right\},$$

где мы воспользовались разложениями (5.4) и (5.5) и ввели параметр $c^2 = a^2/6$ и эффективную температуру $\varepsilon = 1 - z$. Если при этом также имеет место обычное для реальных систем неравенство

$$a_3 \gg a_2^2, \quad (5.11)$$

то при $a_2 > 0$ тривиальное решение (5.8) остается единственным, а при $a_2 < 0$ оно становится неустойчивым и сменяется устойчивым нетривиальным решением, описывающим конденсированное (глобулярное) состояние цепи:

$$\rho_g = -a_2/a_3, \quad \varphi_0^2 = 2\rho_g, \quad \lambda = a_2\rho_g/2 < 0. \quad (5.12)$$

Таким образом, как впервые заметил де Жен [29], трикритической точке $a_2 = \varepsilon = 0$ фигурирующего в (5.10) гамильтониана Ландау соответствует точка перехода клубок-глобула в приближении среднего поля. В самом же конденсированном состоянии, т. е. при $\varepsilon < 0$, $a_2 < 0$, значение эффективной температуры ε не является независимой переменной, а определяется условиями (5.6) максимума континуальных интегралов (5.2) и (5.8). (Эта специфическая особенность приложения теории критических явлений к физике конденсированного состояния полимеров, которая следует из приведенного выше вывода, была впервые указана автором в [8].)

Для обобщения проведенного рассмотрения на случай полимерного раствора в критическом растворителе заметим, что статсумма раствора разорванных звеньев в последнем $Z(V, T, z, \mu_s)$, где $z = \exp(\mu/T)$, а μ и μ_s — химические потенциалы разорванных звеньев и растворителя соответственно, с помощью результатов, полученных в разд. 2, 3, может быть записана в виде

$$Z(V, T, z, \mu_s) =$$

$$= \int \delta\Psi(\mathbf{r}) \exp \int \frac{dV}{v} \left\{ (\ln 2 - 0.5) + h + \chi_0(\tilde{z}) + \left(h + \frac{b_1\tilde{z}}{2}\right) \Psi - \right.$$

$$\left. - \frac{1}{2} \left[\left(\tau + \frac{b_2\tilde{z}}{4}\right) \Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2 \right] - \frac{\Psi^4}{12} \right\} \times$$

$$\times \left\{ \int \delta\Psi(\mathbf{r}) \exp \left\{ - \int dV \frac{\Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2}{2v} \right\} \right\}^{-1}, \quad (5.13)$$

где $\tilde{z} = z \exp(-\alpha(T)/T)$ и $\alpha(T)$ — изменение, которое испытал бы термодинамический потенциал растворителя с $\phi = 0.5$ при введении в него одного звена полимера.

Подставляя (5.13) в (5.1) и (5.2), получаем окончательное выражение для статсуммы раствора полимера в критическом растворителе:

$$Z(V, T, N, \mu_s) = \frac{\exp\{(V/v_0)(\ln 2 - 0.5 + h)\}}{2\pi i} \oint Z(V, T, z, \mu_s) \frac{dz}{z^{N+1}}, \quad (5.1a)$$

$$\begin{aligned} Z(V, T, z, \mu_s) = & \int \delta\Psi(\mathbf{r})\delta\varphi(\mathbf{r}) \exp \left\{ \int \frac{dV}{v} \left[\left(h + \frac{b_1 \bar{z}}{2} \frac{\varphi^2(\mathbf{r})}{2} \right) \Psi - \frac{1}{2} \times \right. \right. \\ & \times \left. \left[\left(\tau + \frac{b_2 \bar{z}}{4} \frac{\varphi^2(\mathbf{r})}{2} \right) \Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2 \right] - \frac{\Psi^4}{12} \right] - \frac{H(\{\varphi(\mathbf{r})\})}{T} \right\} \times \\ & \times \left\{ \int \delta\Psi(\mathbf{r})\delta\varphi(\mathbf{r}) \exp \left\{ - \int dV \left[\frac{\Psi^2 + d^2(\nabla\Psi)^2}{2v} + \frac{c^2(\nabla\varphi)^2 + \varphi^2}{2} \right] \right\} \right\}^{-1}, \quad (5.13a) \end{aligned}$$

где функционал $H(\{\varphi(\mathbf{r})\})$ определен выражением (5.10) с подстановкой $\varepsilon = 1 - \bar{z}$.

Представление (5.1a) и сводит описание раствора полимера в критическом растворителе к анализу системы двух связанных флуктуирующих полей [15, 16] при том отмеченном выше специфическом дополнительном условии, что эффективная температура ε описывающего полимер поля $\varphi(\mathbf{r})$ определяется условиями максимума полной статсуммы (5.1a). В приближении Ландау эти условия аналогичны (5.7) и эквивалентны уравнению (3.17). За рамками этого приближения (в скейлинговой области) при вычислении флуктуационных перенормировок свободной энергии фигурирующие в интегралах (5.2) и (5.13) поля $\varphi(\mathbf{r})$ следует рассматривать как $n \rightarrow 0$ -компонентные векторные поля [5–14] с заданной температурой ε , а полученное выражение для полной свободной энергии системы должно, опять-таки, минимизироваться по ε и объему области конденсированной полимерной фазы. Хотя соответствующее рассмотрение выходит за рамки настоящей работы, имеет смысл отметить, что получение в предыдущем разделе явных PT -зависимостей (4.20) для феноменологических параметров рассматриваемого полевого описания a_2 , b_1 и τ_0 открывает возможность явного вычисления линий флуктуационно индуцированных фазовых переходов первого рода [15, 16] набухший — растворенный полимер в критическом растворителе.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резюмируем основные результаты проведенного рассмотрения.

1. Длинная полимерная цепь, помещенная в низкомолекулярный растворитель вблизи критической точки последнего, всегда образует глобулу, а раствор многих высокополимерных цепей — конденсированную фазу. Плотность звеньев полимера ρ_g в такой фазе определяется балансом многочастичного притяжения звеньев полимера, связанного с перераспределением вокруг них частиц растворителя и нарастающего с приближением к критической точке растворителя, и отталкивания, обусловленного проявлением твердого ядра звеньев полимера в их парных столкновениях (см. разд. 3 и выражение (3.18)). Попытки ограничиться в этой связи рассмотрением лишь парного эффективного притяжения [30] приводят к намного завышенному значению ρ_g .

2. В то же время глобальный характер фазовых диаграмм, описывающих условия растворимости полимера в таком растворителе, во многом определяется конкретным видом зависимости описывающих указанное притяжение констант связи от давления и температуры растворителя. Как показано для простой модели в разд. 4, важным молекулярным параметром, определяющим вид этих зависимостей, является отношение δ критических температур системы разорванных звеньев полимера и растворителя. При этом растворимость полимера может возрастать как с повышением (при $\delta > 0.5$), так и с понижением (при $\delta < 0.5$) давления.

3. Имеет место математический изоморфизм моделей высокополимера, находящегося в термодинамическом равновесии с критическим растворителем, и системы двух сильно флуктуирующих полей (0-компонентного поля для полимера и скалярного для растворителя) с различными эффективными температурами. При этом особенность полимерных систем состоит в том, что эффективная температура для поля, описывающего флуктуации плотности полимера, не может задаваться независимо, а определяется (вместе с плотностью конденсированной фазы полимера) условием минимизации полной свободной энергии системы.

Автор благодарен за стимулирующее и полезное обсуждение Э. Е. Саид-Галиеву и А. Р. Хохлову.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 96-03-33521).

Литература

1. M. A. McHugh, V. J. Krukonis, *Supercritical fluids extraction. Principles and Practice*, 2nd Edition. Butterworth-Heinemann series in chemical engineering, Butterworth-Heinemann, Boston (1994).
2. M. Gitterman and I. Procaccia, *J. Chem. Phys.* **78**, 2848 (1983).
3. M. Gitterman, *Am. J. Phys.* **56**, 1000 (1988).
4. P. G. de Gennes, *Phys. Lett. A* **38**, 339 (1972).
5. П. де Жен, *Идеи скейлинга в физике полимеров*, Мир, Москва (1982).
6. J. des Cloizeaux, *J. de Phys.* **36**, 281 (1975).
7. И. Я. Ерухимович, *Высокомолек. соед. Б* **20**, 437 (1978).
8. И. Я. Ерухимович, *Дисс....канд. физ.-мат. наук*, Москва (1979).
9. J. C. Wheeler, S. J. Kennedy, and P. Pfeuty, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 1748 (1980).
10. Е. С. Никомаров, С. П. Обухов, *ЖЭТФ* **80**, 650 (1981).
11. P. Pfeuty and J. C. Wheeler, *Phys. Lett. A* **85**, 493 (1981).
12. S. Stepanow, *Acta Polymerica* **32**, 98 (1981).
13. R. Cordero, *Phys. Rev. Lett.* **47**, 457 (1982).
14. И. Я. Ерухимович, *Дисс....докт. физ.-мат. наук*, Москва (1994).
15. И. Ф. Люксютов, В. Л. Покровский, Д. Е. Хмельницкий, *ЖЭТФ* **69**, 1817 (1975).
16. А. З. Паташинский, В. Л. Покровский, *Флуктуационная теория фазовых переходов*, Наука, Москва (1982).
17. S. F. Edwards, *Proc. Phys. Soc.* **88**, 265 (1966).
18. И. Я. Ерухимович, В. И. Иржак, В. Г. Ростиашвили, *Высокомолек. соед. А* **18**, 1470 (1976).
19. P. G. de Gennes, *J. de Phys.* **37**, L59 (1976).
20. A. Yu. Grosberg, I. Ya. Erukhimovich, and E. I. Shakhnovich, *Biopolymers* **21**, 2413 (1982).
21. J. J. Magda, G. H. Fredrickson, R. G. Larson, and E. Helfand, *Macromolecules* **21**, 726 (1988).

22. M. G. Brereton and T. A. Vilgis, *J. Phys. France* **50**, 245 (1989).
23. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, *Статистическая физика*, ч. 1, Наука, Москва (1976).
24. Дж. Уленбек, Дж. Форд, *Лекции по статистической механике*, Мир, Москва (1965).
25. А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, *Статистическая физика макромолекул*, Наука, Москва (1989).
26. И. М. Лифшиц, *ЖЭТФ* **55**, 2408 (1968).
27. A. R. Khokhlov, *Polymer* **19**, 1387 (1978).
28. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornell University Press (1953).
29. P. G. de Gennes, *J. de Phys. Lett.* **36**, L55 (1975).
30. T. A. Vilgis, A. Sans, and G. Jannink, *J. de Phys. II* **3**, 1779 (1993).
31. Р. Браут, *Фазовые переходы*, Мир, Москва (1965).
32. С. И. Кучанов, С. В. Королев, С. В. Панюков, в сб.: *Применение теории графов в химии*, под ред. Н. С. Зефинова, С. И. Кучанова, Новосибирск, Наука, Сибирское отделение (1988).
33. И. М. Лифшиц, А. Ю. Гросберг, А. Р. Хохлов, *УФН* **127**, 353 (1979).