

Расслоение и гелеобразование в ассоциированных системах с термообратимыми химическими связями

Р. Е. Рыльцев¹⁾, Л. Д. Сон, К. Ю. Шуняев

Институт металлургии УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 30 августа 2013 г.

После переработки 7 октября 2013 г.

В рамках статистической модели проанализированы возможные типы кривых расслоения для бинарного раствора химически взаимодействующих молекул в нейтральном растворителе. Показано, что варьирование модельных параметров, характеризующих энергию и энтропии химических связей, позволяет описать большинство возможных типов кривых растворимости в рамках единого формализма. Продемонстрировано, что в случае, когда реакционная способность молекул зависит от числа связей, переход золь–гель может протекать как фазовый переход первого рода, в противном же случае гелеобразование является чисто геометрическим перколяционным переходом.

DOI: 10.7868/S0370274X1321011X

Ассоциированные системы с термообратимыми химическими связями широко распространены (водные растворы, спирты, силикаты и т.п.). При этом они демонстрируют нетривиальное поведение. В результате их изучение имеет как практический, так и фундаментальный интерес. Одной из важнейших задач в данной области является изучение растворимости многокомпонентных систем в зависимости от температуры и концентрации. Специфические свойства химического взаимодействия – направленность и насыщенность – могут приводить к нетривиальным фазовым диаграммам [1]. В связи с этим важной задачей теории является описание возможных типов кривых расслоения в рамках модели, учитывающей наиболее характерные черты химического взаимодействия. Оно позволило бы проследить связь между микроскопическими характеристиками и фазовым поведением. Основной целью настоящей работы является решение данной задачи для бинарного раствора химически взаимодействующих молекул (мономеров) в нейтральном растворителе.

Ассоциированные системы склонны к слабому (физическому) гелеобразованию. Под последним понимается процесс формирования перколяционного кластера, образованного химически связанными молекулами. В контексте исследования фазовых равновесий важной задачей является изучение влияния такого перехода на термодинамику системы в частности на вид кривой расслоения.

Большинство теоретических моделей, предложенных для описания ассоциированных систем, основаны на определенных допущениях относительно структуры ассоциатов до и после перколяционного перехода. Наиболее распространенным является приближение Флори, в рамках которого предполагаются древовидная структура ассоциатов (отсутствие циклов) и независимость реакционной способности молекулы от числа прореагировавших функциональных групп [2–7]. Систематическое исследование возможных типов фазовых диаграмм в рамках подхода Флори для рассматриваемой в данной работе системы было проведено в [8, 9]. Из множества альтернативных подходов отметим модели, основанные на нуль-компонентной модели Гейзенберга, в которых, однако, в силу специфической математической конструкции также не учитываются циклические конфигурации [10, 11]. В работе [11] в рамках такой модели были получены фазовые диаграммы, отличающиеся от предсказываемых теорией Флори. Общим выводом для всех перечисленных работ является утверждение о том, что гелеобразование есть чисто геометрический переход, не сопровождающийся никакими термодинамическими особенностями и не влияющий на фазовое поведение системы. Аналогичный вывод был сделан в работах [12, 13], основанных на реплично-полевом формализме, а также в работе [14] с помощью молекулярно-динамического моделирования.

Альтернативная точка зрения рассматривается в [8, 15, 16], где переход золь–гель протекает как фазовый переход первого рода. В указанных работах

¹⁾e-mail: rrylcev@mail.ru

предполагается, что гелеобразование сопровождается появлением конечной доли циклических ассоциатов мезоскопического масштаба. Как и в подходе Флори, реакционная способность мономеров здесь тоже считается неизменной. Классификация фазовых диаграмм в рамках данного приближения рассмотрена в [8].

В настоящей работе используется статистическая модель, в которой отсутствуют априорные предположения о структуре ассоциатов (т.е. суммируются вклады всех возможных, в том числе и циклических конфигураций) и естественным образом учитывается различие в реакционной способности молекул с разным числом связей. Это позволяет в рамках единого формализма описать все основные типы фазовых диаграмм, полученные другими авторами при различных модельных допущениях, и объяснить особенности фазового поведения, недоступные более простым моделям. Данный подход был предложен авторами в работе [17] и впоследствии успешно применялся для анализа различных систем [18–20].

Отметим, что во всех перечисленных выше работах авторы ограничивались приближением среднего поля (седловой точки) или гауссовым приближением по флуктуациям. Существенный выход за рамки среднего поля (вне критической области) затруднителен в силу сложности рассматриваемых моделей и отсутствия малого параметра. Тем не менее приближение седловой точки в более строгих моделях, основанных на методе функционального интеграла, соответствует суммированию определенного класса диаграмм, что можно рассматривать как выход за рамки среднего поля по отношению к более простым моделям (например, модели Флори) [15]. В нашем случае это позволяет уже в рамках среднего поля качественно верно описать основные особенности рассматриваемых систем.

Рассмотрим бинарный раствор А–В, один из компонентов которого (например, В) представляет собой молекулы, способные образовывать друг с другом химические связи. Пусть при этом максимальное число связей, приходящееся на каждую молекулу (так называемая функциональность), равно f . Химическая связь характеризуется энергией U и набором энтропийных коэффициентов a_m (где $m = 1, 2, \dots, f$), таких, что $\ln a_m$ есть уменьшение энтропии системы при образовании одной молекулой m связей. Кроме того, оба компонента участвуют в объемном (ненасыщенном) взаимодействии, характеризующем энергиями E_{AA} , E_{BB} и E_{AB} .

Используемый нами подход основан на модели решеточного газа, которая позволяет качественно вер-

но описать энергию смещения простых жидкостей. Среднеполевое решение данной модели соответствует регулярному раствору – простейшей модели, описывающей расслоение. К модели решеточного газа добавляются дополнительные слагаемые для моделирования химического взаимодействия, что является общепринятым приближением в теории полимерных систем [15]. Отметим, что в нашем случае решетка вводится лишь для простоты формулировки. Обобщение на континуальную модель может быть легко проделано и в приближении среднего поля даст аналогичные результаты.

Определим переменную решеточного газа n_r в каждом узле r рассматриваемой решетки согласно следующему правилу: если в r находится компонент α , то $n_r^\alpha = 1$, $n_r^{\beta \neq \alpha} = 0$. Для частного случая бинарной системы $\alpha = 1, 2$ (А, В). Соединим узлы решетки ребрами и будем нумеровать середины ребер, прилегающих к узлу r , как $p = r + i$ (где $i = 1, \dots, f$). В середине каждого ребра определим скалярное вещественное поле $\Psi_p = \Psi_{r+i}$. Эффективный гамильтониан модели имеет вид

$$H\{n, \Psi\} = H_{lg}\{n\} + H_0\{\Psi\} + H_{int}\{n, \Psi\}, \quad (1)$$

где

$$H_{lg}\{n\} = -\frac{1}{2} \sum_{rr', \alpha\beta} n_r^\alpha J_{rr'}^{\alpha\beta} n_{r'}^\beta, \quad (2)$$

$$H_0\{\Psi\} = \frac{e^{U/T}}{2} \sum_{r,i} \Psi_{r+i}^2, \quad (3)$$

$$H_{int}\{n, \Psi\} = -\sum_r \ln \sum_\alpha n_r^\alpha [1 + \zeta_\alpha P_r(\Psi)], \quad (4)$$

$$P_r(\Psi) = a_1 \sum_i \Psi_{r+i} + a_2 \sum_{i \neq j} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} + \dots + a_f \sum_{i \neq j \neq \dots \neq k} \Psi_{r+i} \Psi_{r+j} \times \dots \times \Psi_{r+k}. \quad (5)$$

Здесь (2) – гамильтониан модели решеточного газа, (3) – гамильтониан свободного поля для переменных Ψ , слагаемое (4) описывает взаимодействие между Ψ и n , $\zeta_1 = \zeta_A = 0$ и $\zeta_2 = \zeta_B = 1$.

Статистическая сумма модели соответствует суммированию по всем конфигурациям переменных n и функциональному интегрированию по Ψ :

$$Z = \sum_{\{n\}} \int (D\Psi) \exp[-H\{n, \Psi\}]. \quad (6)$$

Мера интегрирования в (6) определяется как

$$D\Psi = \left(e^{U/T} / 2\pi \right)^{\gamma N/2} \prod_p D\Psi_p,$$

где γ – число ближайших соседей каждого узла, а $\gamma N/2$ – число всех ребер решетки.

Можно показать [20], что в (6) осуществляется суммирование статистических весов всех возможных способов расположения элементов по узлам решетки и всех возможных конфигураций химически связанных мономеров.

Для анализа фазовых диаграмм ограничимся решением модели методом седловой точки (эквивалентным приближению среднего поля), в рамках которого состояние системы задается значениями температуры T , объемной доли (концентрации) ϕ мономеров и конверсии Γ , т.е. отношения прореагировавших функциональных групп к общему их числу. Выражение для удельной (на один узел решетки) свободной энергии системы имеет вид

$$F = \gamma\chi\phi(1 - \phi) + T[\phi \ln \phi + (1 - \phi) \ln(1 - \phi)] + fT\phi\Gamma/2 - T\phi \ln[1 + P(T, \phi, \Gamma)], \quad (7)$$

$$P(T, \phi, \Gamma) = \sum_{m=1}^f a_m C_\gamma^m (2f\phi e^{-U/T} \Gamma/\gamma)^{m/2}, \quad (8)$$

где $\chi = \frac{1}{2}(E_{AA} + E_{BB} - 2E_{AB})$ – энергия взаимодействия.

Первое слагаемое в (7) определяет вклад объемного взаимодействия между молекулами, второе выражает конфигурационную энтропию идеального раствора. Указанные члены определяют модель регулярного раствора. Третье и четвертое слагаемые задают вклад в термодинамику от образования термообратимых химических связей.

Уравнение на равновесные значения $\Gamma = \Gamma(T, \phi)$ имеет вид

$$f\Gamma = \frac{\sum_{m=1}^f m a_m C_\gamma^m (2f\phi e^{-U/T} \Gamma/\gamma)^{m/2}}{1 + \sum_{m=1}^f a_m C_\gamma^m (2f\phi e^{-U/T} \Gamma/\gamma)^{m/2}}. \quad (9)$$

Выражения (7)–(9) составляют замкнутую систему уравнений, полностью определяющую термодинамику системы в приближении среднего поля.

Если считать, что реакционная способность молекул не зависит от числа прореагировавших функциональных групп (как в теории Флори), то достаточно положить $a_m = \rho^m$. Тогда каждой химической связи будет соответствовать (помимо энергетического выигрыша U) проигрыш в энтропии, равный $2 \ln \rho$. Параметр $0 < \rho \leq 1$ будет характеризовать жесткость межмолекулярной связи: чем меньше ρ , тем больше ограничиваются степени свободы молекул при образовании связей (тем больше убыль энтропии). Такой простой случай, однако, не учитывает индукционных, стерических и иных эффектов,

которые могут иметь место в реальных системах [2]. Поэтому в общем случае мы полагаем $a_m = \rho^m \eta_m$, где $0 < \eta_m \leq 1$ – коэффициенты асимметрии. Важно отметить, что при $\eta_m = 1$, $\gamma = f$ уравнение (9) принимает вид $\Gamma/(1 - \Gamma)^2 = 2\phi\rho^2 \exp(-U/T)$, что эквивалентно используемому в теории Флори закону действующих масс для обратимой реакции ассоциации $A + A \rightleftharpoons A_2$. Аналогичное соответствие справедливо и для термодинамического потенциала (7). Таким образом, среднеполевое решение используемой модели содержит как частный случай модель Флори. Отличия от подхода Флори при $\gamma \neq f$ и $\eta_m \neq 1$ в рамках среднего поля обусловлены, соответственно, дополнительной энтропией, связанной с вложением ассоциатов в пространство (решетку), и описанием зависимости реакционной способности мономеров от числа связей. Данные отличия могут кардинальным образом изменить термодинамику системы по сравнению с моделью Флори. Например, при $\eta_m \neq 1$ зависимость $\Gamma(T, \phi)$ может испытывать резкий переход (кроссовер) в узкой области концентраций (температур), что приводит к сильно асимметричным фазовым диаграммам (см. рис. 1 и 2). В случае экс-

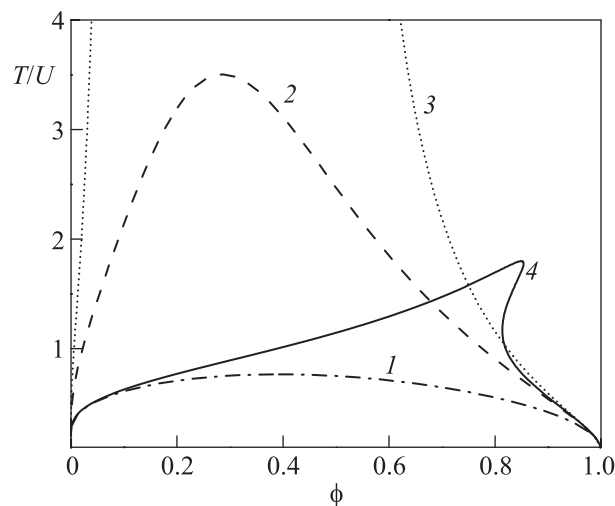


Рис. 1. Кривые растворимости бинарного раствора с химическим взаимодействием при $\gamma = 8$, $f = 4$, $\chi/U = 0.06$: 1 – $\rho = 0.3$, $\eta_m = 1$; 2 – $\rho = 0.7$, $\eta_m = 1$; 3 – $\rho = 1$, $\eta_m = 1$; 4 – $\rho = 0.4$, $\eta = (1, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5)$

тремального проявления данного свойства возможен фазовый переход первого рода по Γ , который, как мы увидим далее, соответствует переходу золь–гель (см. рис. 3).

Введем безразмерные переменные $\tilde{T} = T/U$, $\tilde{\chi} = \chi/U$ и т.д. Тогда равновесный термодинамический потенциал определяется следующим набором пара-

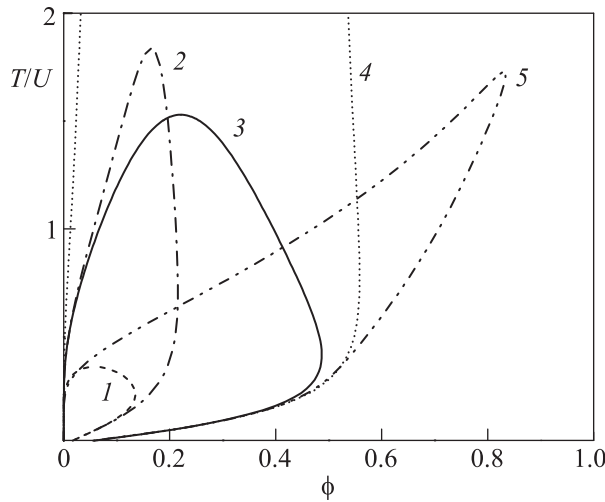


Рис. 2. Кривые растворимости бинарного раствора с химическим взаимодействием при $\gamma = 8, f = 4$: 1 - $\chi/U = -0.14, \rho = 0.5, \eta_m = 1$; 2 - $\chi/U = -0.14, \rho = 0.88, \eta_m = 1$; 3 - $\chi/U = -0.04, \rho = 0.7, \eta_m = 1$; 4 - $\chi/U = -0.04, \rho = 1, \eta_m = 1$; 5 - $\chi/U = -0.14, \rho = 0.4, \eta = (1, 0.1, 0.15, 0.2, 0.5)$

метров: $\tilde{F} = \tilde{F}(\tilde{T}, \phi; \tilde{\chi}, \gamma, f, \rho, \eta_m)$. Положим для определенности $\gamma = 8$, а значение функциональности выберем равным $f = 4$, как для наиболее распространенного случая, соответствующего молекуле типа воды. Наша задача - исследование возможных типов фазовых диаграмм в переменных $\tilde{T}-\phi$ при различных значениях параметров $\tilde{\chi}, \rho, \eta_m$.

Рассмотрим сначала случай, когда уравнение (9) имеет единственное устойчивое решение, т.е. в системе не происходит фазового перехода со скачком Г. Далее, пусть энергия взаимообмена положительна, $\chi > 0$, т.е. объемное взаимодействие в системе способствует расслоению на две фазы. Модель регулярного раствора в данном случае дает симметричный купол расслоения с верхней критической точкой. Наличие химического взаимодействия, однако, может существенно изменить ситуацию (см. рис. 1). Во-первых, видно, что все диаграммы принципиально асимметричны. Это следует из выражения (7), в котором слагаемые, обуславливающие вклад химического взаимодействия, неинвариантны относительно замены $\phi \rightarrow 1 - \phi$ (в отличие от вклада регулярного раствора). Далее, сравнивая кривые 1, 2 и 3 на рис. 1, видим, что уменьшение жесткости связей (увеличение ρ) приводит к вытягиванию купола вдоль оси температур, что в конечном счете может привести к исчезновению верхней критической точки и появлению бесконечного коридора несмешиваемости (кривая 3 на рис. 1). Такое поведение хорошо известно

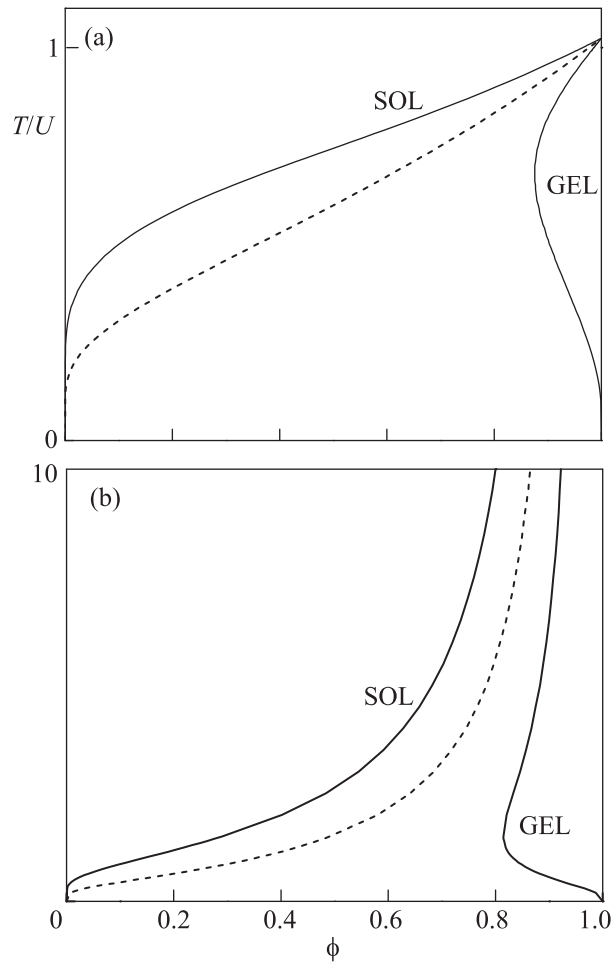


Рис. 3. Кривые растворимости бинарного раствора с химическим взаимодействием при наличии фазового перехода золь-гель. Сплошные линии изображают бинадали кривых расслоения, штриховые - линии золь-гель-перехода. Расчет проведен при $\gamma = 8, f = 4, \chi/U = 0.06, \eta = (1, 0.05, 0.01, 0.5, 0.4), \rho = 0.3$ (a) и $\rho = 0.5$ (b)

[1, 8]. Оно является одним из характерных проявлений химического взаимодействия. В случае переменной реакционной способности мономеров, т.е. при $\eta_m \neq 1$ (кривая 4 на рис. 1), форма кривой расслоения имеет экзотический вид с двумя точками перегиба и сильной асимметрией. Отметим, что диаграммы такого вида отсутствуют во флори-подобных моделях.

Рассмотрим теперь случай $\chi < 0$, когда объемное взаимодействие способствует смешению. В модели регулярного раствора в этом случае компоненты смешиваются при любых температурах и концентрациях. В общем случае, однако, конкуренция объемного и химического взаимодействий приводит к появлению купола расслоения в виде замкнутой петли, сходящейся в точку $(T = 0, \phi = 0)$ (рис. 2). При высоких

температурах в случае малых ρ имеем верхнюю критическую точку (кривые 1–3, 5), а при $\rho \approx 1$ получаем бесконечный коридор несмешиваемости (кривая 4). Наличие асимметрии энтропийных коэффициентов может приводить к петле расслоения с точками перегиба (кривая 5). Диаграммы, подобные кривым 1–3, были получены в [11] в рамках нулькомпонентной модели Гейзенберга. Диаграммы вида 4, 5 описаны впервые.

Рассмотрим теперь особый случай, реализуемый только при $\eta_m \neq 1$, когда уравнение (9) может иметь несколько решений. Это приводит к фазовому переходу первого рода со скачком Γ . В таком случае кривая расслоения на плоскости T – ϕ выделяет область, в которой расслаивающиеся фазы отличаются не только концентрациями, но и значением Γ , играющим роль параметра порядка. При этом в зависимости от жесткости связей ρ возможны два случая: диаграмма с тройной точкой (рис. 3а) и диаграмма с бесконечным коридором несмешиваемости (рис. 3б).

В данном случае оказывается, что значения конверсии до (Γ_1) и после (Γ_2) перехода существенно отличаются: $\Gamma_1 \sim 1$, а $\Gamma_2 \sim 0$ (если рассматривать превращение при повышении температуры). Естественно предположить, что случай $\Gamma \sim 0$ соответствует золь-фазе, а $\Gamma \sim 1$ – физическому гелю с образованием бесконечного перколяционного кластера химически связанных молекул. Для проверки данной гипотезы необходим критерий наличия в системе перколяционного кластера. Такой критерий был получен нами в работе [20] посредством расчета корреляционной функции мономеров, соединенных связным путем межмолекулярных связей. Критерием перколяции служила расходимость корреляционного радиуса этой функции. В результате было получено следующее уравнение критической перколяционной линии на T – ϕ -плоскости:

$$\Gamma(T, \phi)\phi = \gamma z(\lambda)/f. \quad (10)$$

Здесь $\lambda = (R_2/R_1)^3$ – геометрический фактор, определяющий плотность упаковки частиц, R_1 и R_2 – радиусы первой и второй координационных сфер соответственно, $z(\lambda)$ – действительное положительное решение кубического уравнения $1 - 5\lambda z/4 + z^2 - \lambda z^3/8 = 0$.

Как видно из (10), положение перколяционной линии, помимо параметров, определяющих термодинамическое состояние, зависит еще и от чисто геометрического параметра λ . Поскольку этот параметр точно не известен, в положении перколяционной линии существует определенный произвол. Однако физически разумные границы изменения λ невелики:

порядка 1.3–2. Расчет показывает, что значения конверсии до и после фазового перехода (Γ_1 и Γ_2) лежат по разные стороны критической перколяционной линии, определяемой критерием (10), за исключением некоторой окрестности точки ($T = 0, \phi = 0$), причем величина этой окрестности зависит от λ . Учитывая приближенный характер критерия (10), можно утверждать, что линия фазового перехода первого рода на рис. 3 соответствует переходу золь–гель.

Данное утверждение играет важную роль, поскольку вопрос о том, является ли переход золь–гель фазовым переходом, до сих пор остается дискуссионным. В цитированных выше работах ответ на данный вопрос, по сути, зависел от выбора того или иного феноменологического допущения о структуре перколяционного кластера. В настоящей работе показано, что оба варианта описываются в рамках единой модели при различных значениях модельных параметров. При этом ключевую роль в выборе сценария гелеобразования играют микроскопические эффекты, приводящие к зависимости реакционной способности мономеров от числа прореагировавших функциональных групп (т.е. в нашем случае $\eta_m \neq 1$).

Важно подчеркнуть, что все рассмотренные выше типы фазовых диаграмм получены для физически наиболее распространенного случая $U < 0, a_m \leq 1$, когда образование химической связи приводит к локальному уменьшению энергии и энтропии. В более экзотических случаях $U > 0, a_m > 1$ возможны принципиально иные кривые фазового равновесия, в частности диаграммы с нижней критической точкой [8, 9]. Такие диаграммы также воспроизводятся в нашей модели. Однако их рассмотрение выходит за рамки данной работы.

В заключение отметим, что к преимуществам используемой модели относятся отсутствие априорных предположений о структуре ассоциатов, а также возможность учета изменения реакционной способности молекул при образовании связей. Это позволяет описывать широкий спектр диаграмм расслоения ассоциированных систем и предсказывать различные сценарии гелеобразования в рамках единого подхода.

Работа поддержана РФФИ (грант # 12-03-00757-а).

1. М. М. Coleman, J. F. Graf, and P. C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Lancaster, PA, 1992.
2. С. И. Кучанов, С. В. Королев, С. В. Панюков, *Графы в химической физике полимеров. Применение теории графов в химии*, Н.: Наука, 1988.
3. P. J. Flory, *J. Phys. Chem.* **46**, 132 (1942).

4. W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **11**, 45 (1943).
5. F. Tanaka and W. H. Stockmayer, *Macromolecules* **27**, 3943 (1994).
6. A. N. Semenov and M. Rubinstein, *Macromolecules*, **31**, 1373 (1998).
7. A. Coniglio, H. E. Stanley, and W. Klein, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 518 (1979); *Phys. Rev. B* **25**, 6805 (1982).
8. I. Erukhimovich and A. V. Ermoshkin, *J. Chem. Phys.* **116**, 368 (2002).
9. M. V. Belousov, M. V. Tamm, and I. Y. Erukhimovich, *J. Chem. Phys.* **128**, 114510 (2008).
10. Е. С. Никомаров, С. П. Обухов, *ЖЭТФ* **80**, 651 (1980).
11. A. G. Zilman and S. A. Safran, *Phys. Rev. E* **66**, 051107 (2002).
12. С. В. Панюков, *ЖЭТФ* **88**, 1795 (1985).
13. С. В. Панюков, *ЖЭТФ* **90**, 169 (1986).
14. S. K. Kumar and A. Z. Panagiotopoulos, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 5060 (1999).
15. И. Я. Ерухимович, А. В. Ермошкин, *ЖЭТФ* **115**, 979 (1999).
16. I. Erukhimovich, M. V. Thamm, and A. V. Ermoshkin, *Macromolecules* **34**, 5653 (2001).
17. R. E. Ryltcev and L. D. Son, *Physica A* **368**, 101 (2006).
18. L. D. Son, R. E. Ryltcev, V. E. Sidorov, and D. Sordelet, *Mat. Sci. and Eng. A* **449–451**, 582 (2007).
19. R. E. Ryltsev and L. D. Son, *Physica B* **406**, 3625 (2011).
20. Р. Е. РЫЛЬЦЕВ, Л. Д. СОН, *ЖЭТФ* **137**, 572 (2010).