

В. К. Герасимов, А. Е. Чалых, О. В. Стоянов

О θ -ТЕМПЕРАТУРЕ В СМЕСЯХ ПОЛИМЕРОВКлючевые слова: макромолекулярный клубок, θ -температура.

Получено термодинамическое условие для θ -температуры макромолекулярного клубка в средах с произвольной степенью полимеризации – растворителях, пластификаторах, олигомерах, полимерах.

Keywords: macromolecular coil, θ -temperature.

A thermodynamic condition for θ -temperature of macromolecular coil in the media with an arbitrary degree of polymerization – solvents, plasticizers, oligomers, polymers was obtained.

Известно, что критическую температуру реального газа (точку Бойля) определяют из вириального разложения его давления по объему, следующего из уравнения состояния реального газа. В точке Бойля второй вириальный коэффициент (B_2) равен нулю [1]. Это означает, что силы притяжения между молекулами равны силам отталкивания.

По аналогии с этим термодинамическим формализмом Флори предположил, что и для макромолекул в предельно разбавленных растворах существует такая температура, при которой силы притяжения и силы отталкивания между сегментами равны. Эта температура была им названа θ -температурой.

Флори определил θ -температуру, разложив осмотическое давление (аналог давления в реальном газе) в вириальный ряд по концентрациям (аналог объема в реальном газе) и приравняв к нулю второй вириальный коэффициент. В качестве аналога уравнения состояния Флори использовал уравнение химического потенциала растворителя [2].

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{1}{r}\right)\varphi_2 + \chi\varphi_2^2, \quad (1)$$

где $\Delta\mu_1$ - химический потенциал растворителя, φ_1 , φ_2 - объемные концентрации растворителя и полимера, соответственно, r - степень полимеризации полимера, χ - парный параметр взаимодействия. Этот параметр отражает энергию взаимодействия между молекулой растворителя и сегментом макромолекулы для растворов полимеров или между сегментами различных макромолекул для их смесей.

Для полимера бесконечно большой молекулярной массы ($r \rightarrow \infty$) химический потенциал растворителя будет выглядеть как

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(\varphi_1) + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2, \quad (2)$$

Осмотическое давление (π) полимерного раствора [3] можно записать как

$$\pi = -\Delta\mu_1\varphi_2. \quad (3)$$

Соответственно

$$\frac{\pi}{\varphi_2} = -\Delta\mu_1. \quad (4)$$

Логарифмический член уравнения (2) представим в виде $\ln(1 - \varphi_2)$ и разложим в ряд Маклорена [4]

$$\ln(1 - \varphi_2) = -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} - \frac{\varphi_2^3}{3} - \frac{\varphi_2^4}{4} \dots, \quad (5)$$

Для предельно разбавленных растворов ограничимся только первыми двумя членами ряда.

$$\ln(1 - \varphi_2) = -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2}, \quad (6)$$

Уравнение (2) после замены логарифмического члена в его составе будет иметь вид

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} + \varphi_2 + \chi\varphi_2^2 \quad (7)$$

или

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \left(\chi - \frac{1}{2}\right)\varphi_2^2. \quad (8)$$

Существенно, что для полимера с бесконечно большой молекулярной массой в таком представлении химического потенциала растворителя присутствует только квадратичный член вириального разложения и, соответственно, только второй вириальный коэффициент ($B_2 = \chi - \frac{1}{2}$), который и должен быть равным нулю при θ -температуре. Следует особо отметить, что величина $\frac{1}{2}$ имеет смысл критического парного параметра взаимодействия полимера с бесконечно большой молекулярной массой в растворителе

$$\chi_{\text{крит}} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{r}}\right)^2 = \frac{1}{2}. \quad (9)$$

В данном случае параметр $\frac{1}{2}$ играет роль термодинамической характеристики θ -состояния.

Далее Флори ввел энтальпийный (k_1) и энтропийный (ψ_1) параметры, определяемые через парциальные энтальпию и энтропию как

$$\Delta H_1 = RTk_1\varphi_2^2. \quad (10)$$

и

$$\Delta S_1 = R\psi_1\varphi_2^2. \quad (11)$$

В этом случае

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \frac{\Delta H_1}{RT} - \frac{\Delta S_1}{R} = (k_1 - \psi)\varphi_2^2. \quad (12)$$

С учетом (8) и (12) второй вириальный коэффициент можно записать как

$$B_2 = \chi - \frac{1}{2} = k_1 - \psi_1. \quad (13)$$

Определив θ -температуру как

$$\theta = \frac{k_1}{\psi_1} T = \frac{\Delta H_1}{\Delta S_1} \quad (14)$$

Таким образом химический потенциал растворителя был представлен в виде

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = -\psi_1 \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \varphi_2^2. \quad (15)$$

Т.е. θ -температура это температура, при которой второй вириальный коэффициент разложения осмотического давления обращается в ноль. Кроме того, учитывая (9), θ -температура это критическая температура аморфного расслоения полимера с бесконечно большой молекулярной массой в данном растворителе, при этом парный параметр взаимодействия имеет значение $\frac{1}{2}$.

Повторим всю логику определения θ -температуры для бинарных смесей полимеров. Один из полимеров (например, первый) будем рассматривать как среду, в которой в бесконечно разбавленном состоянии находятся макромолекулы второго полимера бесконечно большой молекулярной массы.

Химический потенциал полимера-среды в этом случае, в соответствии с теорией Флори-Хаггинса-Скотта имеет вид [5]

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(\varphi_1) + \left(1 - \frac{r_1}{r_2}\right) \varphi_2 + r_1 \chi \varphi_2^2, \quad (16)$$

где r_1 и r_2 - степени полимеризации первого и второго полимеров соответственно.

Учитывая, что $r_2 \rightarrow \infty$, выражение (16) будет иметь вид

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = \ln(\varphi_1) + \varphi_2 + r_1 \chi \varphi_2^2. \quad (17)$$

Далее, заменяя логарифмический член на ряд (5) и ограничиваясь первыми двумя членами, получаем

$$\frac{\Delta\mu_1}{RT} = -\varphi_2 - \frac{\varphi_2^2}{2} + \varphi_2 + r_1 \chi \varphi_2^2 = \left(r_1 \chi - \frac{1}{2}\right) \varphi_2^2. \quad (18)$$

Таким образом, для системы полимер-полимер второй вириальный коэффициент будет равен нулю при условии

$$B_2 = r_1 \chi - \frac{1}{2} = 0. \quad (19)$$

Или

$$\chi = \frac{1}{2r_1}. \quad (20)$$

Существенно, что выражение (20) есть критический парный параметр взаимодействия для полимерной смеси, один из компонентов которой (находящийся в условиях бесконечного

разбавления) имеет бесконечно большую молекулярную массу

$$\chi_{\text{крит}} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{r_1}} + \frac{1}{\sqrt{r_2}} \right)^2 = \frac{1}{2r_1}. \quad (21)$$

Уравнение (13) для рассматриваемого случая может быть представлено в виде

$$B_2 = r_1 \left(\chi - \frac{1}{2r_1} \right) = k_1 - \psi_1. \quad (22)$$

Выражение для θ -температуры смеси полимеров также определяется выражением (14) и условием $B_2 = 0$.

Для систем полимер-полимер, в которых полимер 1 выступает в качестве среды, в которой распределены макромолекулы полимера 2, выражение $\frac{1}{2r_1}$ является термодинамической характеристикой θ -состояния. Нам кажется, наиболее удобным обозначать эту характеристику как χ_θ . В этом случае уравнения (13) и (22) могут быть записаны в общем виде

$$B_2 = r_1 (\chi - \chi_\theta) = k_1 - \psi_1, \quad (23)$$

где r_1 - степень полимеризации среды, в которой находится одиночная макромолекула.

Очевидно, что при таком подходе для смесей полимеров должны существовать две θ -температуры. Одна, когда полимер 2 находится в предельно разбавленном состоянии в среде полимера 1 ($\chi_{\theta 2} = \frac{1}{2r_1}$). Другая, когда полимер 1 находится в предельно разбавленном состоянии в среде полимера 2 ($\chi_{\theta 1} = \frac{1}{2r_2}$). Каждая θ -температура

будет определяться степенью полимеризации полимера-среды, при том, что температурная зависимость парного параметра взаимодействия будет одина.

Кроме того, θ -температура макромолекулы в полимерной среде определяется не только температурной зависимостью парного параметра взаимодействия, но и степенью полимеризации среды.

Таким образом, θ -температура макромолекулы, находящейся в среде другого полимера достигается тогда, когда при изменении температуры парный параметр взаимодействия становится равным величине, определяемой выражением (20). В равновесном состоянии, при θ -температуре макромолекулы компонента, находящегося в предельно разбавленном состоянии принимают невозмущенные размеры гауссова клубка. Силы притяжения и отталкивания между сегментами полимера компенсируются.

Очевидно, что сделанные в работе теоретические выводы требуют экспериментальной проверки.

Литература

1. Базаров И.П., Геворкян Э.В., Николаев П.Н. Термодинамика и статистическая физика. Теория равновесных систем. М.: Изд. МГУ, 1986.
2. Flory P.J. Principles of polymer chemistry. New-York: Cornell. univ. press., 1953. 594 P.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Химия, 1978.
4. Двайт Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы. М.: Наука, 1964.
5. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. М.: Научный мир, 2007.

© **В. К. Герасимов** - к.х.н., доцент, в.н.с. ИФХ и Э РАН; **А. Е. Чалых** – д.х.н., проф., зав. лаб. ИФХ и Э РАН;
О. В. Стоянов – д-р техн. наук, проф., зав. каф. технологии полимерных материалов КНИТУ, ov_stoyanov@mail.ru.