

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  $q$ -температурой. Флори определил  $q$ -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].

(1) где  $\mu$  - химический потенциал растворителя,  $\mu_1$  - объемные концентрации растворителя и полимера, соответственно,  $r$  - степень полимеризации полимера,  $s$  - 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 ( $M \rightarrow \infty$ ) химический потенциал растворителя будет выглядеть как

(2) Осмотическое давление ( $\pi$ ) полимерного раствора [3] можно записать как

(3) Соответственно

(4) Логарифмический член уравнения (2) представим в виде и разложим в ряд Маклорена [4]

(5) Для предельно разбавленных растворов ограничимся только первыми двумя членами ряда

(6) Уравнение (2) после замены логарифмического члена в его составе будет иметь вид (7) или

(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  $B_2$ , который и должен быть равным нулю при  $q$ -температуре. Следует особо отметить, что величина имеет смысл критического парного параметра взаимодействия полимера с бесконечно большой молекулярной массой в растворителе

(9) В данном случае параметр играет роль термодинамической характеристики  $q$ -состояния. Далее Флори ввел энтальпийный ( $h$ ) и энтропийный ( $s$ ) параметры, определяемые через парциальные энтальпию и энтропию как

(10) и

(11) В этом случае

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

(13) Определив  $q$ -температуру как

(14) Таким образом химический потенциал растворителя был представлен в виде

(15) Т.е.  $q$ -температура это температура, при которой второй вириальный коэффициент разложения осмотического давления обращается в ноль. Кроме того, учитывая (9),  $q$ -температура это критическая температура аморфного расслоения полимера с бесконечно большой молекулярной массой в данном растворителе, при этом парный

параметр взаимодействия имеет значение . Повторим всю логику определения  $q$ -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] , (16) где  $i$  - степени полимеризации первого и второго полимеров соответственно. Учитывая, что , выражение (16) будет иметь вид . (17) Далее, заменяя логарифмический член на ряд (5) и ограничиваясь первыми двумя членами, получаем . (18) Таким образом, для системы полимер-полимер второй вириальный коэффициент будет равен нулю при условии . (19) Или . (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 . (21) Уравнение (13) для рассматриваемого случая может быть представлено в виде . (22) Выражение для  $q$ -температуры смеси полимеров также определяется выражением (14) и условием . Для систем полимер-полимер, в которых полимер 1 выступает в качестве среды, в которой распределены макромолекулы полимера 2, выражение является термодинамической характеристикой  $q$ -состояния. Нам кажется, наиболее удобным обозначать эту характеристику как . В этом случае уравнения (13) и (22) могут быть записаны в общем виде , (23) где  $i$  - степень полимеризации среды, в которой находится одиночная макромолекула. Очевидно, что при таком подходе для смесей полимеров должны существовать две  $q$ -температуры. Одна, когда полимер 2 находится в предельно разбавленном состоянии в среде полимера 1 ( $i=1$ ). Другая, когда полимер 1 находится в предельно разбавленном состоянии в среде полимера 2 ( $i=2$ ). Каждая  $q$ -температура будет определяться степенью полимеризации полимера-среды, при том, что температурная зависимость парного параметра взаимодействия будет одинакова. Кроме того,  $q$ -температура макромолекулы в полимерной среде определяется не только температурной зависимостью парного параметра взаимодействия, но и степенью полимеризации среды. Таким образом,  $q$ -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  $q$ -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.