

области изменения β . Постоянное значение β , так же как и времени релаксации, характерно для двухфазной системы. При этом понижение температуры от 0 до -10° приводит к уменьшению β в этой области концентраций, что свидетельствует о расширении спектра времен релаксации. Это обусловлено тем, что понижение температуры приводит к расслаиванию системы на фазы с большим различием по составу, что предопределяет гетерогенность системы и, следовательно, расширение спектра времен релаксации. В области концентрированных однородных однофазных растворов справа от бинодали наблюдается обычное изменение параметра распределения β . При повышении концентрации происходит расширение спектра, а изменение температуры мало влияет на величину β . Это характерно для концентрированных растворов полимеров [8].

Таким образом, в области фазового расслоения растворов полимеров особенности данного состояния системы проявляются в характеристиках молекулярной подвижности. При этом закономерности их изменения обнаруживают полную корреляцию с диаграммой фазового состояния раствора.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A18, 291, 1976.
2. Г. П. Михайлов, А. М. Лобанов, М. П. Платонов, Высокомолек. соед., 8, 692, 1966.
3. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A15, 73, 1973.
4. Л. П. Бубнова, Л. Л. Бурштейн, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., A16, 2029, 1974.
5. А. А. Тагер, Т. В. Иканина, Высокомолек. соед., B19, 192, 1977.
6. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Т. П. Степанова, Высокомолек. соед., A20, 2202, 1978.
7. Л. Л. Бурштейн, В. П. Малиновская, Высокомолек. соед., A20, 428, 1978.
8. P. J. Phillips, G. Singh, J. Polymer Sci., Polymer. Phys. Ed., 13, 1377, 1975.

УДК 541.64:536.7:532.77

РАСЧЕТ ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ С НИЖНЕЙ И ВЕРХНЕЙ КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ СМЕШЕНИЯ

Шишов А. К., Френкель С. Я.

В работе [1] приведены кривые помутнения растворов полиэтиленгликоля (ПЭГ) в воде. Для ряда фракций ПЭГ были получены фазовые диаграммы типа «замкнутой петли»; зависимость нижней критической температуры смешения от давления (0–50 atm) пренебрежимо мала. Воспользуемся экспериментальными кривыми из работы [1], чтобы установить аналитический характер зависимости параметров взаимодействия компонентов раствора от температуры.

Для расчета фазовых диаграмм представим изменение химического потенциала растворителя $\Delta\mu_0$ и i -го полимер-гомолога $\Delta\mu_i$ при разведении раствора в виде [2]

$$\Delta\mu_0 = -RTM_0(g/M_n + G_2g^2 + 2G_3g^3 + \dots) \quad (1)$$

$$\Delta\mu_i = RT[\ln g_i + M_i(2G_2g + 3G_3g^2 + \dots)], \quad (2)$$

где T — температура; R — газовая постоянная; M_0 , M_i , M_n — молекулярные массы растворителя i -го полимер-гомолога и среднечисленная молекуляр-

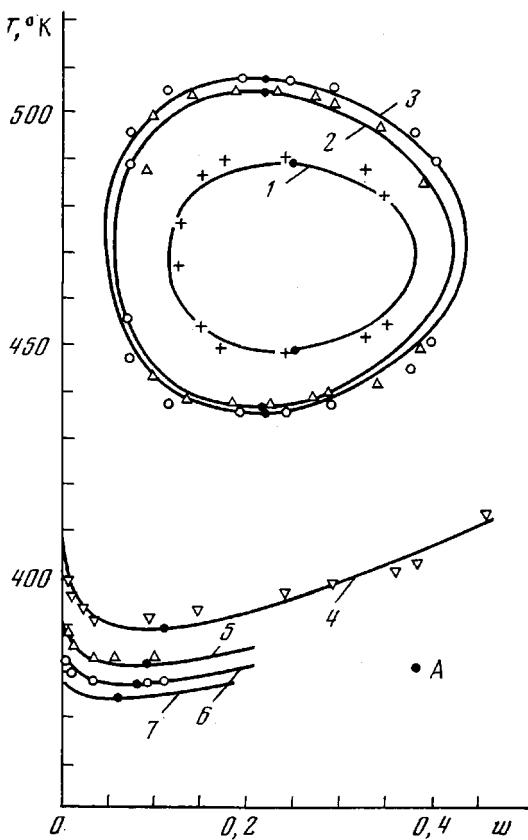


Рис. 1. Расчетные кривые помутнения водных растворов ПЭГ с $M_w=2180$ (1), 2270 (2), 2290 (3), 8000 (4), 14 400 (5), 21 200 (6), 47 900 (7) и экспериментальные точки для образцов ПЭГ той же средневязкостной молекулярной массы [1]; А — критические точки из таблицы

ная масса образца соответственно; g_i — концентрация полимер-гомолога, определяемая отношением его массы к массе растворителя; g — суммарная концентрация полимера, связанная с весовой долей w полимера в растворе равенством

$$g = \sum g_i = \frac{w}{(1-w)};$$

G_2 , G_3 — средние параметры взаимодействия — функции температуры, давления p и ММР.

$$G_2 = \frac{1}{\bar{v}_0} \left(A_2 - \frac{\bar{v}}{M_n} \right) \quad (3)$$

$$G_3 = \frac{1}{2\bar{v}_0^2} \left(A_3 - 2\bar{v}A_2 + \frac{\bar{v}^2}{M_n} \right), \quad (4)$$

где A_2 и A_3 — обычные второй и третий вириальные коэффициенты, \bar{v}_0 и \bar{v} — парциальные удельные объемы растворителя и полимера соответственно.

Ограничивааясь кубическими по концентрациям членами в соотношении (1), получим систему уравнений, определяющих критическую концентрацию g_k и критическую температуру T_k раствора [2]

$$G_2(T_k) = -(1+M_z/M_w)/(2g_k M_w) \quad (5)$$

$$G_3(T_k) = M_z/(6g_k^2 M_w^2), \quad (6)$$

где M_w и M_n имеют обычный смысл. Из уравнений (5), (6) следует, что в критической точке $G_2 < 0$, $G_3 > 0$.

Представим температурную зависимость G_2 и G_3 в форме

$$G_2(T) = a/T + b + cT^x \quad (7)$$

$$G_3(T) = d/T + e + fT^x, \quad (8)$$

где a, b, c, d, e, f, x – некие константы.

Используя данные для A_2 и A_3 узких фракций ПЭГ ($8000 < M_w < 40000$) в воде [3–7], зависимость G_2 и G_3 от M_w при 298°K приближенно представим соотношениями

$$G_2 = 2,8 \cdot 10^{-3} - 4,1 \cdot 10^{-6} \sqrt{M_w} \quad (9)$$

$$G_3 = 3,0 \cdot 10^{-3} + 2,4 \cdot 10^{-5} \sqrt{M_w} \quad (10)$$

Фиксируя x и положение нижней и верхней критических точек, т. е. значения $g_{\text{кн}}$ и $T_{\text{кн}}$, $g_{\text{кв}}$ и $T_{\text{кв}}$ и используя уравнения (5), (6), (9), (10), можно составить систему трех уравнений, определяющих a, b, c , и систему трех уравнений, определяющих d, e, f . Варьируя x , расчетные кривые помутнения можно максимально приблизить к экспериментальным.

На рис. 1 показаны экспериментальные точки [1] и расчетные кривые помутнения растворов ПЭГ. Величины, использованные для расчета в предположении, что полимеры имеют ММР Шульца [8], представлены в таб-

Критические весовые доли, нижние и верхние критические температуры смешения и константы, входящие в уравнения (7) и (8) для ПЭГ различной молекулярной массы

M_w	M_w/M_n	$T_{\text{кн}}, ^\circ\text{K}$	$T_{\text{кв}}, ^\circ\text{K}$	$w_{\text{кн}}=w_{\text{кв}}$	a	$b \cdot 10^2$	$c \cdot 10^6$	d	$e \cdot 10^2$	$f \cdot 10^6$	x
2180	1,05	449 [1]	490 [1]	0,25	4,559	-1,279	$1,504 \cdot 10^{11}$	3,858	-0,8914	$1,273 \cdot 10^{11}$	6
2270	1,05	437 [1]	505 [1]	0,22	4,850	-1,378	$1,553 \cdot 10^{11}$	3,665	-0,8237	$1,474 \cdot 10^{11}$	6
2290	1,05	436 [1]	508 [1]	0,22	4,827	-1,370	$1,521 \cdot 10^{11}$	3,676	-0,8269	$1,458 \cdot 10^{11}$	6
8000	1,1	389 [1]	561	0,11	4,559	-1,272	1,194	4,779	-1,090	1,282	10
14 400	1,1	381 [1]	573	0,09	4,242	-1,193	0,9945	6,399	-1,560	1,500	10
21 200	1,1	377 [1]	583	0,08	4,002	-1,123	0,8376	7,744	-1,950	1,824	10
47 900	1,1	374	588	0,06	3,338	-0,9304	0,6648	10,89	-2,830	2,168	10

лице. При расчете не учитывалась зависимость G_2 и G_3 от p , которая предполагается незначительной. Видно, что, пользуясь приведенными эмпирическими соотношениями, можно получить кривые, которые хорошо воспроизводят форму экспериментальных диаграмм. Заметим, что для высокомолекулярных ПЭГ существование верхней критической температуры смешения экспериментально не доказано.

На рис. 2 приведено исходное ММР полимера с $M_w = 21200$ и $M_w/M_n = 1,1$ и ММР, рассчитанные для разбавленной и концентрированной фазы при температурах на 4 и 10° превышающих нижнюю критическую температуру смешения для этого образца, причем масса разбавленной фазы в 10 раз больше концентрированной.

Характер фазового разделения в системе ПЭГ – вода объясняют специфическими взаимодействиями между компонентами [1, 9]. По температурной зависимости химического потенциала растворителя можно рассчитать изменения парциальной мольной энталпии $\Delta \bar{h}_0$ и энтропии $\Delta \bar{s}_0$ растворителя

$$\Delta \bar{h}_0 = \frac{\partial (\Delta \mu_0/T)}{\partial (1/T)} \quad (11)$$

$$\Delta \bar{s}_0 = - \frac{\partial \Delta \mu_0}{\partial T} \quad (12)$$

Значения $\Delta\bar{h}_0$ и $\Delta\delta_0$, вычисленные для образца $M_w=47\ 900$ и $M_w/M_n=1,1$ при $T=298^\circ\text{K}$, находятся в разумном соответствии ($\pm 5-15\%$) с экспериментальными значениями, полученными для растворов ПЭГ с $M_n=43\ 500$ в интервале концентраций $0,01 < w < 0,07$ [4]. На рис. 3 показаны зависимости $\Delta\mu_0$, $\Delta\bar{h}_0$ и $T\Delta\delta_0$ от температуры для образца с $M_w=2290$ при концентрации $w=0,08$, рассчитанные по уравнениям (1), (11), (12). При по-

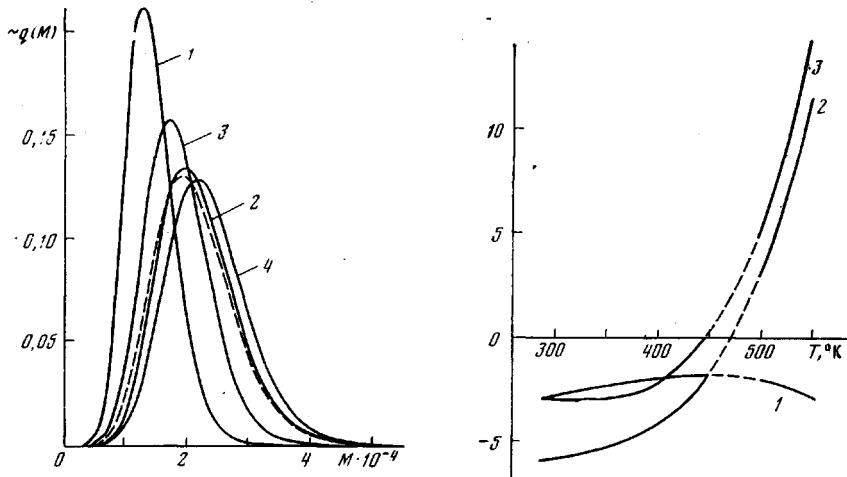


Рис. 2

Рис. 2. Исходное ММР полимера с $M_w=21\ 200$ и $M_w/M_n=1,1$ (пунктир) и ММР при $T=387$ (1, 2) и 381°K (3, 4) в разбавленной и концентрированной фазе соответственно

Отношение массы разбавленной фазы к массе концентрированной равно 10. Функция распределения не нормирована

Рис. 3. Температурная зависимость $\Delta\mu_0$ (1), $\Delta\bar{h}_0$ (2) и $T\Delta\delta_0$ (3) для образца с $M_w=2290$ при концентрации $w=0,08$. Пунктир соответствует области разделения на фазы

вышении температуры $\Delta\bar{h}_0$ и $\Delta\delta_0$ возрастают и из отрицательной области переходят в положительную, что свидетельствует о разрушении упорядоченной структуры воды, окружающей макромолекулы [9].

Таким образом, используя предложенный полуэмпирический подход, можно рассчитать как нормальные, так и «аномальные» кривые существования.

Вычисления выполнены по программе одного из авторов на ЭВМ.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
18 X 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Saeki, N. Kiwashara, M. Nakata, M. Koneko, *Polymer*, **17**, 685, 1976.
2. A. K. Шишов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., **A20**, 2620, 1978.
3. A. G. Ogston, P. Silpananta, *Biochem. J.*, **116**, 171, 1970.
4. H. Vink, *Europ. Polymer J.*, **7**, 1411, 1971.
5. E. Edmond, A. G. Ogston, *Biochem. J.*, **109**, 569, 1968.
6. H. G. Elias, *Angew. Chemie*, **73**, 209, 1961.
7. H. G. Elias, *Z. Phys. Chem.*, **28**, 303, 1961.
8. В. Н. Цветков, Б. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, стр. 145.
9. F. E. Bailey, J. V. Koleske, *Poly(ethylene oxide)*, N. Y., 1976, стр. 33.