

УДК 541.64 : 536.7 : 532.77

В. М. Голубев

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРОВ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРГОМОЛОГОВ

В рамках теории квази раствора получены дифференциальные уравнения для зависимости поверхностного натяжения от температуры, давления и состава двухфазной системы, содержащей линейные макромолекулы. Для концентрированных растворов и расплавов разработан альтернативный вариант теории, в которой звенья и концевые группы рассматриваются как подвижные компоненты. Анализ показывает, что нельзя установить однозначно существование избирательной адсорбции звеньев или концевых групп в поверхностном слое лишь на основе данных о поверхностном натяжении в гомологических рядах. Обсуждена возможность обнаружения этого гипотетического эффекта из измерений равновесной упругости толстых пленок жидких полимергомологов.

Предпринятая ранее попытка развить теорию поверхностного натяжения в полимергомологических рядах [1], основывалась на гипотезе о квази растворе концевых групп в среде элементарных звеньев макромолекул для жидкой фазы гомологов. Паровая фаза, находящаяся в равновесии с жидким, считалась идеальной и описывалась с помощью термодинамики малых систем. Сравнение теории с известным массивом экспериментальных данных привело к важному, но недоказанному пока заключению о преимущественной адсорбции концевых групп в поверхностном слое для полимеров, поверхностное натяжение которых при постоянной температуре увеличивается с ростом ММ [1].

Последующий термодинамический анализ [2] подтвердил возможность введения в фундаментальные уравнения звеньев и концевых групп как компонентов системы не только в жидким полимере, но и по отношению к любой фазе, образованной полимером и другими веществами. В связи с этим представляет интерес разработка строгой теории поверхностных явлений в гетерогенных системах, содержащих линейные полимергомологи, что и составляет цель настоящей работы.

Здесь будет рассмотрен простейший случай двухфазного равновесия с плоской разделяющей поверхностью. Для вывода необходимых термодинамических соотношений воспользуемся методом слоя конечной толщины [3] и запишем, следуя работе [2], фундаментальные уравнения для однородных фаз  $\alpha$  и  $\beta$  и плоского поверхностного (межфазного) слоя  $\sigma$  между ними

$$dE^\alpha = T dS^\alpha - p dV^\alpha + \mu_N^\alpha dN^\alpha + \mu_n^\alpha dn^\alpha + \sum_i \mu_i^\alpha dm_i^\alpha \quad (1)$$

$$dE^\beta = T dS^\beta - p dV^\beta + \mu_N^\beta dN^\beta + \mu_n^\beta dn^\beta + \sum_i \mu_i^\beta dm_i^\beta \quad (2)$$

$$\begin{aligned} dE^\sigma &= T dS^\sigma - p dV^\sigma + \sigma dA + \mu_N' dN' + \mu_n' dn' + \\ &+ \mu_N'' dN'' + \mu_n'' dn'' + \sum_i \mu_i^\sigma dm_i^\sigma, \end{aligned} \quad (3)$$

где  $E$  — энергия,  $S$  — энтропия,  $V$  — объем;  $N$  и  $\mu_N$  — количество и химический потенциал повторяющегося звена полимергомолога;  $n$  и  $\mu_n$  — ко-

личество и химический потенциал концевых групп макромолекулы, которые для удобства предполагаются одинаковыми по природе;  $m_i$  и  $\mu_i$  — количество и химический потенциал  $i$ -го низкомолекулярного вещества;  $A$  — площадь разделяющей поверхности;  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $T$  — абсолютная температура и давление. Обозначения фаз у последних величин опущены, так как в равновесии  $T$  и  $p$  одинаковы во всей системе.

Появление в уравнении (3) разных величин  $\mu_N$  и  $\mu_n$  объясняется тем, что химические потенциалы звеньев и концевых групп в сосуществующих фазах неодинаковы [2, 4–6]. Это же заключение справедливо в общем случае для поверхностного слоя, который будем рассматривать мысленно как совокупность двух частей по обе стороны от разделяющей поверхности: одна из них примыкает к фазе  $\alpha$ , другая — к фазе  $\beta$ . Величины, относящиеся к ним, обозначены одним или двумя штрихами соответственно.

Условия химического равновесия следуют обычным образом из равенства химических потенциалов макромолекул  $\mu^\alpha = \mu' = \mu'' = \mu^\beta$ . Используя универсальную связь  $\mu = z\mu_N + 2\mu_n$  [2], где  $z$  — количество повторяющихся звеньев в цепи, и полагая, что все посторонние вещества — подвижные компоненты, получим

$$z\mu_N^\alpha + 2\mu_n^\alpha = z\mu_N' + 2\mu_n' = z\mu_N'' + 2\mu_n'' = z\mu_N^\beta + 2\mu_n^\beta \quad (4)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i' = \mu_i^\beta, i=1, 2, \dots \quad (5)$$

Разумеется, можно сразу оперировать средними значениями  $\mu_N^\alpha$  и  $\mu_n^\alpha$  во всем поверхностном слое, неоднородном не только по плотностям энтропии и масс компонентов, но и по отношению к химическим потенциалам звеньев и концевых групп. Такая форма уравнения (3) понадобится при анализе другого, присущего только достаточно гибким цепям равновесия, когда по крайней мере одна из фаз представляет собой высококонцентрированный раствор полимера или чистый расплав.

Чтобы раскрыть эту особенность, выразим длину макромолекулы отношением

$$z = \frac{N}{N'} = \frac{2x_N}{x_n}, \quad (6)$$

где  $N' = n/2$  — количество макромолекул,  $x_N$  и  $x_n$  — концентрация звеньев и концевых групп. Отношение (6), очевидно, одинаково для любой из фаз и формально запрещает избирательную адсорбцию (в обычном смысле этого слова) какого-либо из компонентов квазираствора в поверхностном слое.

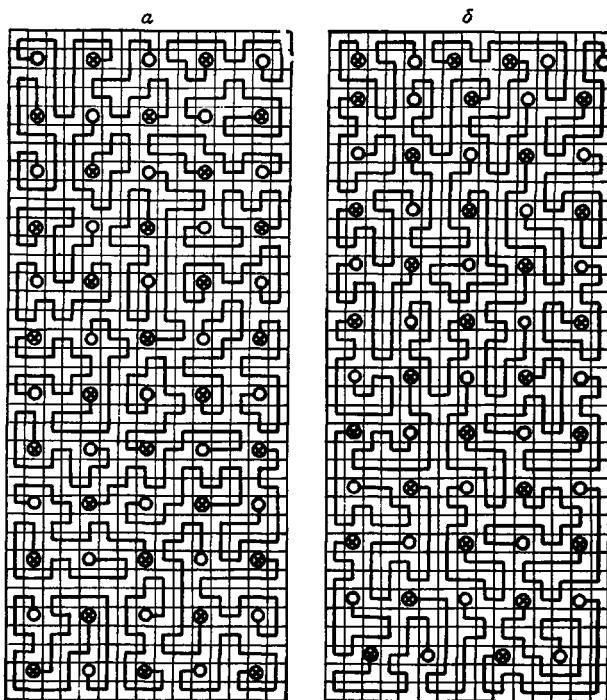
Однако, если в одной из фаз, скажем  $\alpha$ , концентрация гибкоцепного полимера достаточно высока, так что образуется система взаимопроникающих макромолекулярных клубков, такая адсорбция становится возможной. Ее природу можно понять из рисунка, где показана двумерная решеточная модель взаимопроникающих цепей с концевыми группами двух типов. Как видно, в такой системе возможно перераспределение звеньев и концевых групп, которое нарушает отношение (6) в разных частях системы на расстояниях, как угодно превышающих длину полностью вытянутой макромолекулы. Иначе говоря, в этой системе возможна независимая вариация количества звеньев и концевых групп, откуда следуют новые условия химического равновесия

$$\mu_N^\alpha = \mu_N', \mu_n^\alpha = \mu_n' \quad (7)$$

$$z\mu_N^\alpha + 2\mu_n^\alpha = z\mu_N'' + 2\mu_n'' = z\mu_N^\beta + 2\mu_n^\beta \quad (8)$$

Условия (5), конечно, сохраняются.

В цепочке равенств (8) по сравнению с равенствами (4) исчезла составляющая, относящаяся к химическому потенциалу макромолекулы в той части поверхностного слоя, которая примыкает к фазе  $\alpha$ . Изменение отношения  $x_N$  к  $x_n$  можно представить как переход к другому гомологу, поэтому виртуальные перемещения макромолекул между фазой  $\alpha$  и указанной частью поверхностного слоя теряют смысл. Такая адсорбция в поверхностном слое ведет, очевидно, к изменению отношения (6) и в фазе  $\alpha$ ,



Модели однородной (а) и неоднородной (б) плотности звеньев и концевых групп в жидком полимере. Длина цепи 16 звеньев

но этим эффектом можно пренебречь, поскольку фазы предполагаются бесконечно протяженными по всем направлениям.

Заметим, что обсуждаемый механизм адсорбции принципиально отличен от выхода звеньев или концевых групп к разделяющей поверхности за счет уменьшения их концентрации только в соседнем подслое раствора на глубине порядка размера макромолекул при сохранении начальной концентрации этих квазикомпонентов в прилегающей однородной объемной фазе. Действительно, этот подслой по определению, приведенному в работе [3], принадлежит поверхностному слою и для последнего в целом отношение (6) остается в силе, т. е. в данном случае для описания равновесия необходимо использовать условия (4).

Несколько слов о толщине поверхностного слоя. В равенствах (4), как уже отмечалось, фигурируют химические потенциалы макромолекул как целых единиц. Это означает, что толщина каждой из частей поверхностного слоя должна быть не меньше среднего размера макромолекул и должна увеличиваться неограниченно с ростом ММ гомологов. Во втором случае рассматриваем смещения звеньев и концевых групп, имеющих вполне определенные размеры, сравнимые с размерами молекул низкомолекулярных веществ. Можно полагать, что толщина неоднородной части слоя со стороны концентрированной полимерной фазы порядка длины статистического сегмента макромолекулы и одинакова в бесконечном гомологическом ряду.

Эти представления согласуются с данными о толщине поверхностного слоя порядка радиуса корреляции, полученными в скейлинговом приближении [7], что стимулирует исследования с условиями (7), (8). Если при этом фаза  $\beta$  представляет собой разбавленный раствор полимера, то поверхностный слой сильно асимметричен не только по составу, но и по толщине (относительно разделяющей поверхности), которая по-прежнему останется функцией ММ.

Заметим, что некоторый сдвиг разделяющей поверхности в сторону конденсированной фазы отмечается и для низкомолекулярных соединений.

при равновесии жидкость — пар [3]. Но для полимеров в случае, если реализуются условия (7), (8), сильная асимметрия поверхностного слоя вызвана не столько различиями средних расстояний между центрами инерции макромолекул в существующих фазах, сколько тем, что в концентрированной фазе макромолекулы теряют индивидуальность; глубину изменения плотности этой фазы в области разрыва определяет гораздо меньшая величина среднего расстояния между сегментами взаимопроникающих цепей. Напомним, что рассматриваемая специфическая адсорбция в квазирастворе целиком обусловлена перекрыванием молекулярных клубков и, следовательно, теория с условиями (7), (8) пригодна только в такой области концентраций и температур.

Из уравнения (3) и его интегральной формы обычным образом найдем для поверхностного слоя

$$a d\sigma = -s^\alpha dT + v^\alpha dp - x_N' d\mu_N' - x_n' d\mu_n' - x_N'' d\mu_N'' - x_n'' d\mu_n'' - \sum_i x_i^\alpha d\mu_i^\alpha, \quad (9)$$

где  $a = A/m$ ,  $s = S/m$ ,  $v = V/m$ ,  $x_N = N/m$ ,  $x_n = n/m$ ,  $x_i = m_i/m$ ,  $m = N' + n' + N'' + n'' + \sum m_i^\alpha$ ; количества компонентов будем выражать количеством молей. Как и в обычных растворах, в рассматриваемой системе должно быть два независимых уравнения для  $d\sigma$  [3]. Найдем их, начав с первого случая.

Из формул (4) и (5) после дифференцирования и использования отношения (6) следует, что

$$x_N' d\mu_N' + x_n' d\mu_n' + \frac{1}{2} x_n' \mu_N' dz = x_N' d\mu_N^\alpha + x_n' d\mu_n^\alpha + \frac{1}{2} x_n' \mu_N^\alpha dz \quad (10)$$

$$x_N'' d\mu_N'' + x_n'' d\mu_n'' + \frac{1}{2} x_n'' \mu_N'' dz = x_N'' d\mu_N^\alpha + x_n'' d\mu_n^\alpha + \frac{1}{2} x_n'' \mu_N^\alpha dz \quad (11)$$

$$d\mu_i^\alpha = d\mu_i^\beta = d\mu_i^\beta \quad (12)$$

Подстановка выражений (10)–(12) в уравнение (9) дает первое из уравнений

$$a d\sigma = -s^\alpha dT + v^\alpha dp - x_N^\alpha d\mu_N^\alpha - x_n^\alpha d\mu_n^\alpha - \sum_i x_i^\alpha d\mu_i^\alpha + \frac{x_n^\alpha}{2} (\mu_N^\alpha - \mu_N^\alpha) dz, \quad (13)$$

где  $x_N^\alpha = x_N' + x_N''$ ,  $x_n^\alpha = x_n' + x_n''$ ,  $\mu_N^\alpha = (x_n' \mu_N' + x_n'' \mu_N'')/x_n^\alpha$ ; усреднение фактически ведется по количеству макромолекул, так как последнее вдвое меньше количества концевых групп. Точно так же получаем второе уравнение

$$a d\sigma = -s^\alpha dT + v^\alpha dp - x_N^\alpha d\mu_N^\beta - x_n^\alpha d\mu_n^\beta - \sum_i x_i^\alpha d\mu_i^\beta + \frac{x_n^\alpha}{2} (\mu_N^\alpha - \mu_N^\beta) dz \quad (14)$$

Для однородных фаз в соответствии с уравнениями (1), (2) и переходя к описанию в терминах средней мольной энергии Гиббса  $g = G/m$ , имеем [3]

$$d\mu_l = -s dT + v dp - \sum_k x_k d\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right) + d\left(\frac{\partial g}{\partial x_l}\right) \quad (15)$$

для звеньев, концевых групп и  $c-1$  посторонних веществ и

$$d\mu_c = -s dT + v dp - \sum_k x_k d\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right), \quad k, l = N, n, 1, 2, \dots, c-1 \quad (16)$$

для любого из посторонних веществ. Выбор именно одного из них в качестве зависимого компонента вопреки утверждению работы [2] не случаен. Дело в том, что между концентрациями компонентов квазираствора, согласно формуле (6), существует дополнительная связь  $x_N^\alpha/x_n^\alpha = x_N^\beta/x_n^\beta$ . Если взять зависимой, например, мольную долю  $x_N$ , то по определению  $(\partial g/\partial x_i) = \mu_i - \mu_N$  и, если хотим сохранить равенства [3]

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^\alpha = \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right)^\beta, \quad (17)$$

это вместе с условиями (5) немедленно ведет к противоречию  $\mu_N^\alpha = \mu_N^\beta$ . Это, конечно, не распространяется на равновесия для чистых гомологов.

Подстановка выражений (15), (16) в уравнения (13), (14) дает

$$a d\sigma = (s^\alpha - s^\sigma) dT - (v^\alpha - v^\sigma) dp + \sum_k (x_k^\alpha - x_k^\sigma) d\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)^\alpha + \frac{x_n^\alpha}{2} (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) dz \quad (18)$$

$$a d\sigma = (s^\beta - s^\sigma) dT - (v^\beta - v^\sigma) dp + \sum_k (x_k^\beta - x_k^\sigma) d\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right)^\beta + \frac{x_n^\beta}{2} (\mu_N^\sigma - \mu_N^\beta) dz \quad (19)$$

Используя соотношения для производных по мольным долям

$$\frac{\partial g}{\partial x_N} = \mu_N - \mu_c, \quad \frac{\partial g}{\partial x_n} = \mu_n - \mu_c \quad (20)$$

и условия (4) и (5), найдем эквивалентное выражению (4) условие равновесия для компонентов квазираствора

$$z\left(\frac{\partial g}{\partial x_N}\right)^\alpha + 2\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^\alpha = z\left(\frac{\partial g}{\partial x_N}\right)^\beta + 2\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^\beta \quad (21)$$

Дифференцирование этого выражения и подстановка формулы (6) с учетом соотношений (5) и (20) дают

$$\begin{aligned} x_N d\left(\frac{\partial g}{\partial x_N}\right)^\alpha + x_n d\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^\alpha + \frac{x_n}{2} \mu_N^\alpha dz = \\ = x_N d\left(\frac{\partial g}{\partial x_N}\right)^\beta + x_n d\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^\beta + \frac{x_n}{2} \mu_N^\beta dz \end{aligned} \quad (22)$$

Из равенств (17) получим уравнения для посторонних веществ

$$d\left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right)^\alpha = d\left(\frac{\partial g}{\partial x_j}\right)^\beta, \quad j=1, 2, \dots, c-1 \quad (23)$$

С помощью формул (22), (23) и известного уравнения для однородных фаз [3]

$$d\left(\frac{\partial g}{\partial x_k}\right) = -\left(\frac{\partial s}{\partial x_k}\right) dT + \left(\frac{\partial v}{\partial x_k}\right) dp + \sum_l g_{kl} dx_l, \quad g_{kl} = \frac{\partial^2 g}{\partial x_k \partial x_l} \quad (24)$$

перепишем уравнения (18), (19) в окончательной форме

$$a d\sigma = -s_{\alpha\sigma} dT + v_{\alpha\sigma} dp + \sum_{k,l} (x_k^\alpha - x_k^\sigma) g_{kl}^\alpha dx_l + \frac{1}{2} x_n^\alpha (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) dz \quad (25)$$

$$a d\sigma = (s_{\alpha\beta} - s_{\alpha\sigma}) dT - (v_{\alpha\beta} - v_{\alpha\sigma}) dp + \sum_{k,l} (x_k^\beta - x_k^\sigma) g_{kl}^\alpha dx_l +$$

$$+ \frac{1}{2} [x_n^\alpha (\mu_N^\alpha - \mu_N^\beta) - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha)] dz, \quad (26)$$

где  $s_{\alpha\sigma} = s^\sigma - s^\alpha - \sum_k (x_k^\sigma - x_k^\alpha) (\partial s / \partial x_k)^\alpha$ ,  $s_{\alpha\beta} = s^\beta - s^\alpha - \sum_k (x_k^\beta - x_k^\alpha) (\partial s / \partial x_k)^\alpha$ ,  $v_{\alpha\sigma} = v^\sigma - v^\alpha - \sum_k (x_k^\sigma - x_k^\alpha) (\partial v / \partial x_k)^\alpha$ ,  $v_{\alpha\beta} = v^\beta - v^\alpha - \sum_k (x_k^\beta - x_k^\alpha) (\partial v / \partial x_k)^\alpha$ .

Уравнения (25), (26) полностью характеризуют двухфазное равновесие с плоской поверхностью разрыва в растворах полимергомологов, когда соблюдаются условия (4), (5). Исключение  $a d\sigma$  дает аналог обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса [2], что подтверждает возможность его использования в полимерных системах без учета поверхностных явлений. Исключая затем  $d\rho$  или  $dT$ , найдем уравнения, описывающие зависимость поверхностного натяжения от температуры, давления и состава для растворов полимергомологов

$$a d\sigma = \left( s_{\alpha\beta} \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - s_{\alpha\sigma} \right) dT + \sum_{k,l} \left[ (x_k^\beta - x_k^\alpha) \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - (x_k^\sigma - x_k^\alpha) \right] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} \left[ x_n^\sigma (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} \right] dz \quad (27)$$

$$a d\sigma = \left( v_{\alpha\sigma} - \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} v_{\alpha\beta} \right) d\rho + \sum_{k,l} \left[ (x_k^\beta - x_k^\alpha) \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} - (x_k^\sigma - x_k^\alpha) \right] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} \left[ x_n^\sigma (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} \right] dz \quad (28)$$

Перейдем к выводу уравнений этого же типа с другими условиями равновесия. Подстановка равенств

$$d\mu_N' = d\mu_N^\alpha, \quad d\mu_n' = d\mu_n^\alpha \quad (29)$$

вытекающих из условий (7), и формул (11), (12) в уравнение (9) дает

$$a d\sigma = -s^\sigma dT + v^\sigma d\rho - x_N^\sigma d\mu_N^\alpha - x_n^\sigma d\mu_n^\alpha - \sum_i x_i^\sigma d\mu_i^\alpha + \frac{x_n''}{2} (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) dz \quad (30)$$

Второе уравнение получим, используя формулы (12), снова уравнение (29) и аналогичное формуле (11) выражение для фазы  $\beta$

$$a d\sigma = -s^\alpha dT + v^\alpha d\rho - x_N' d\mu_N^\alpha - x_n' d\mu_n^\alpha - x_N'' d\mu_N^\beta - x_n'' d\mu_n^\beta - \\ - \sum_i x_i^\alpha d\mu_i^\beta + \frac{1}{2} x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\beta) dz \quad (31)$$

Подстановкой формул (15), (16) в уравнения (30), (31) приводим к выражениям вида

$$a d\sigma = (s^\alpha - s^\sigma) dT - (v^\alpha - v^\sigma) d\rho + \sum_k (x_k^\alpha - x_k^\sigma) d \left( \frac{\partial g}{\partial x_k} \right)^\alpha + \\ + \frac{1}{2} x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) dz$$

$$a d\sigma = [(1-x)s^\alpha + xs^\beta - s^\sigma] dT - [(1-x)v^\alpha + xv^\beta - v^\sigma] d\rho - \\ - x_N' d \left( \frac{\partial g}{\partial x_N} \right)^\alpha - x_n' d \left( \frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^\alpha + \sum_k [(1-x)x_k^\alpha d \left( \frac{\partial g}{\partial x_k} \right)^\alpha + \\ + xx_k^\beta d \left( \frac{\partial g}{\partial x_k} \right)^\beta] - x_N'' d \left( \frac{\partial g}{\partial x_N} \right)^\beta - x_n'' d \left( \frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^\beta -$$

$$-\sum_j x_j^\alpha d \left( \frac{\partial g}{\partial x_j} \right)^\beta + \frac{1}{2} x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\beta) dz,$$

где  $x = x_N'' + x_n'' + \sum_i x_i^\alpha$ . Тем же путем, используя формулы (22)–(24), из последних уравнений получим два уравнения для условий (5), (7) и (8)

$$a d\sigma = -s_{\alpha\beta} dT + v_{\alpha\beta} dp + \sum_{k,l} (x_k^\beta - x_k^\alpha) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \frac{1}{2} x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) dz \quad (32)$$

$$\begin{aligned} a d\sigma = & (x s_{\alpha\beta} - s_{\alpha\alpha}) dT - (x v_{\alpha\beta} - v_{\alpha\alpha}) dp + \sum_{k,l} [x(x_k^\beta - x_k^\alpha) + (x_k^\alpha - x_k^\beta)] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ & + \frac{1}{2} [x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) - x x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha)] dz \end{aligned} \quad (33)$$

После исключения  $a d\sigma$  из уравнений (32), (33) опять придем к уравнению Ван-дер-Ваальса, а поочередное исключение  $dp$  и  $dT$  дает

$$\begin{aligned} a d\sigma = & \left( s_{\alpha\beta} \frac{v_{\alpha\beta}}{v_{\alpha\alpha}} - s_{\alpha\alpha} \right) dT + \sum_{k,l} \left[ (x_k^\beta - x_k^\alpha) \frac{v_{\alpha\beta}}{v_{\alpha\alpha}} - (x_k^\alpha - x_k^\beta) \right] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ & + \frac{1}{2} \left[ x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{v_{\alpha\beta}}{v_{\alpha\alpha}} \right] dz \end{aligned} \quad (34)$$

$$\begin{aligned} a d\sigma = & \left( v_{\alpha\beta} - \frac{s_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\alpha}} v_{\alpha\alpha} \right) dp + \sum_{k,l} \left[ (x_k^\beta - x_k^\alpha) \frac{s_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\alpha}} - (x_k^\alpha - x_k^\beta) \right] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ & + \frac{1}{2} \left[ x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{s_{\alpha\beta}}{s_{\alpha\alpha}} \right] dz \end{aligned} \quad (35)$$

Таким образом, равновесие в гетерогенной системе, включающей концентрированный раствор гибких макромолекул, формально может описываться двумя парами уравнений: (25), (26) или (32), (33).

Поставим вопрос, можно ли в рамках термодинамической теории обнаружить экспериментально указанный выше механизм адсорбции звеньев или концевых групп в поверхностном слое (условия (7)), если одна из фаз – концентрированный раствор полимера? Сравнение уравнений (27), (28) и (34), (35) в общем виде не оставляет на этот счет никакой надежды. Обратимся поэтому к чистым гомологам и запишем уравнения для изотермы поверхностного натяжения, приняв за переменную концентрацию концевых групп

$$a d\sigma = \left[ (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{v_{\alpha\beta}}{v_{\alpha\alpha}} - (\mu_N^\alpha - \mu_N^\beta) \right] \frac{dx_n}{x_n} \quad (36)$$

$$a d\sigma = \left[ (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{v_{\alpha\beta}}{v_{\alpha\alpha}} - (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) \frac{x_n''}{x_n} - (x_n^\alpha - x_n) x_n g_{nn}^\alpha \right] \frac{dx_n}{x_n} \quad (37)$$

Здесь использовано условие, что, когда все  $x_i = 0$ ,  $x_n^\alpha = x_n^\beta = x_n^\alpha = x_n$  в уравнении (27),  $x_n^\alpha = x_n^\beta = x_n$  в уравнении (34) и  $z = 2(1 - x_n)/x_n$ . Применив анализ уравнений (36), (37), как это сделано в работе [1], убедимся, что приведенное в настоящей работе заключение об избирательной адсорбции концевых групп в поверхностном слое при  $(d\sigma/dx_n)_T < 0$  отнюдь не однозначно. Это связано с тем, что в отличие от первоначальной теории [1] строгое рассмотрение приводит к появлению в уравнениях для  $d\sigma$  дополнительного члена, определяемого разностью химических потенциалов звена в поверхностном слое и жидкой фазе. Если принять, что  $\mu_N^\alpha - \mu_N^\beta > 0$  (а это оправдано, так как для чистых гомологов всегда  $\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha > 0$  [1]), то уравнение (36) при сильном неравенстве  $v_{\alpha\beta} \ll v_{\alpha\alpha}$  также может предсказывать увеличение поверхностного натяжения с ростом ММ.

Рассмотрим ту же проблему в системе, где полимерная фаза  $\alpha$  находится в контакте с несмешивающейся с ней жидкостью или твердым телом.

Условимся считать их однокомпонентной фазой, которая образует часть поверхностного слоя (''). Уравнение (9) тогда имеет вид

$$Ad\sigma = -S^a dT + V^a dp - N' d\mu_n' - n' d\mu_n' - m'' d\mu_m''$$

Используя аналогичное выражению (10) условие

$$N' d\mu_n' + n' d\mu_n' = N' d\mu_n^\alpha + n' d\mu_n^\alpha - \frac{1}{2} n' (\mu_n' - \mu_n^\alpha) dz,$$

а также очевидное

$$d\mu_m'' = d\mu_m^\beta = -s^\beta dT + v^\beta dp$$

и формулы (15), (16) для  $d\mu_n^\alpha$  и  $d\mu_n^\alpha$ , получим искомое (и единственное) уравнение

$$\begin{aligned} A d\sigma = & - (S^a - m' s^\alpha - m'' s^\beta) dT + (V^a - m' v^\alpha - m'' v^\beta) dp - \\ & - \frac{n'}{x_n^2} (\mu_n' - \mu_n^\alpha) dx_n, \end{aligned} \quad (38)$$

так как  $x_n^\alpha = (n'/m') = x_n$ ,  $m' = N' + n'$ .

Если же принять условие (7), то полимерная фаза в этой системе формально идентична обычному бинарному раствору и можно прямо воспользоваться известными уравнениями, например, (XIV-1) в работе [3]

$$\begin{aligned} A d\sigma = & - \left\{ S^a - m' \left[ s^\alpha + \left( \frac{n'}{m'} - x_n \right) \left( \frac{\partial s}{\partial x_n} \right)^\alpha \right] - m'' s^\beta \right\} dT + \\ & + \left\{ V^a - m' \left[ v^\alpha + \left( \frac{n'}{m'} - x_n \right) \left( \frac{\partial v}{\partial x_n} \right)^\alpha \right] - m'' v^\beta \right\} dp - m' \left( \frac{n'}{m'} - x_n \right) g_{nn}^\alpha dx_n \end{aligned} \quad (39)$$

Ясно, что из уравнений (38) и (39) и измерений межфазного натяжения в гомологическом ряду тоже нельзя извлечь информацию о механизме адсорбции в поверхностном слое полимера.

Обратимся, наконец, к полимерным пленкам. Как известно, толстая жидккая пленка обладает равновесной упругостью только при наличии в ней не менее двух компонентов для закрытой пленки или двух неподвижных компонентов в частично открытой системе [3]. Если исходить из классических уравнений, где полимергомолог выступает как один, допустим, неподвижный компонент, то согласно термодинамике, толстая пленка, образованная этим гомологом и летучим растворителем или в отсутствие последнего, вообще не должна иметь равновесной упругости.

Теория квазираствора позволяет рассматривать эти же пленки как содержащие по меньшей мере два компонента — звенья и концевые группы. Но для возникновения упругости необходимо, чтобы данные компоненты были подвижными внутри пленки — двумя поверхностными слоями и заключенной между ними однородной фазой, т. е. обсуждаемый выше механизм адсорбции прямо связан с проблемой равновесной упругости толстых полимерных пленок, причем математический аппарат здесь полностью адекватен уже имеющемуся для низкомолекулярных соединений, как и в случае с уравнением (39).

Можно полагать, исходя из имеющегося анализа [3], что модуль равновесной упругости пленки должен уменьшаться с ростом ММ полимера. Однако, как видно из рисунка, нельзя ожидать полной адсорбции одного из компонентов квазираствора, когда толщина пленки во много раз превышает размер макромолекулы. Поэтому равновесная упругость жидких полимерных пленок, если она и существует, должна быть заметно меньше, чем упругость толстых пленок обычных растворов ПАВ [8]. Можно существенно расширить пределы этой адсорбции, уменьшив толщину пленки до размера макромолекулярного клубка. Но тогда мы переходим к тонкой пленке, упругость которой будет вызвана не только гиббсовой составляющей, но и взаимодействием поверхностных слоев [3]. Ясно, что экспери-

ментальная проверка представлений о звеньях и концевых группах как подвижных компонентах концентрированного раствора полимера — далеко не простая задача и, видимо, предстоит искать новые следствия этой гипотезы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Голубев В. М. // Коллоид. журн. 1982. Т. 44. № 6. С. 1162.
2. Голубев В. М., Русанов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1554.
3. Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967. 388 с.
4. Голубев В. М. // Журн. физ. химии. 1982. Т. 56. № 6. С. 1378.
5. Голубев В. М., Русанов А. И. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 275. № 3. С. 650.
6. Голубев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 406.
7. Де Жени П. Идея скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
8. Prins A., Arcuri C., Van den Tempel M. // J. Colloid Interface Sci. 1967. V. 24. № 1. P. 84.

Научно-производственное объединение  
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию  
11.04.88

V. M. Golubev

#### THERMODYNAMIC THEORY OF THE SURFACE TENSION IN SOLUTIONS OF LINEAR POLYMER HOMOLOGUES

##### Summary

Differential equations for the dependence of the surface tension on temperature, pressure and composition of the two-phase system containing linear macromolecules have been derived in the framework of the quasi-solution theory. For concentrated solutions and melts the alternative variant of the theory is proposed considering chain units and end groups as mobile components. The analysis shows the impossibility of unambiguous conclusion about the selective sorption of chain units or end groups in the interface basing only on the data about the surface tension in homologous ranges. The possibility to observe this hypothetic effect from measurements of the equilibrium elasticity of thick films of liquid polymer homologues is discussed.