

УДК 541.64:536.7:539.199

© 1990 г. В. М. Голубев

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРАХ

Исходя из концепции квазираствора в полимергомологических рядах разработана теория поверхностного натяжения в системах, содержащих полидисперсные полимеры, в которой для количественного описания термодинамических функций смеси гомологов использован принцип конгруэнтности Бренстеда. Для концентрированных растворов полимера рассмотрены альтернативные условия равновесия между однородной фазой и поверхностным слоем конечной толщины. В одном из них предполагается равенство химических потенциалов макромолекул, в другом – равенство химических потенциалов компонентов квазираствора (звеньев и концевых групп). Показано, что при реализации второго механизма адсорбции сегрегация макромолекул по ММ в поверхностном слое исключена. Обсуждаются возможности экспериментальной проверки выводов теории.

Немногочисленные экспериментальные данные по ММР поверхностного слоя полимеров противоречивы [1–3]. Попытки предсказать возможную сегрегацию макромолекул в этом слое носят качественный характер и основаны на зависимости поверхностных свойств от ММ полимера [1, 3]. Теоретический анализ этой проблемы методами статистической термодинамики [4, 5] ограничен рядом предположений и опирается на модели, выбор которых довольно произволен. В данном сообщении в развитие термодинамики поверхностных явлений в индивидуальных полимергомологах [6] представлена теория поверхностного натяжения полидисперсных полимеров, в которой в качестве единственного предположения при количественном описании этих систем использован известный принцип конгруэнтности Бренстеда. Для общности рассмотрены смеси полимеров с другими веществами, что позволяет включить в круг объектов исследования концентрированные растворы полимеров.

Согласно принципу конгруэнтности в новой формулировке или эквивалентного ему принципа Флори можно записать следующее уравнение [7, 8]:

$$G = G_0 + RT \sum_r N_r \ln \frac{N_r}{N}, \quad (1)$$

которое определяет энергию Гиббса G однородной фазы, содержащей произвольную смесь линейных гомологов. Здесь N_r – количество макромолекул длиной r (степень полимеризации); G_0 – энергия Гиббса конгруэнтной системы, где вместо полидисперсного полимера содержится такое же количество $N = \sum_r N_r$, макромолекул индивидуального гомолога из

данного ряда с ММ, равной среднечисленной ММ исследуемого полимера; R и T – газовая постоянная и абсолютная температура соответственно.

Для конгруэнтной системы, исходя из теории квазираствора [9], имеем фундаментальное уравнение

$$G_0 = N\mu_N + n\mu_n + \sum_i^c m_i \mu_i, \quad (2)$$

где N — число повторяющихся звеньев; μ_m — химический потенциал повторяющегося звена; n и μ_n — число и химический потенциал концевых групп макромолекулы, которые для удобства будем полагать одинаковыми; m_i и μ_i — количество и химический потенциал молекул i -го постороннего вещества (растворитель). Для этой же системы справедлива и обычная дифференциальная форма уравнения (2)

$$dG_0 = -S_0 dT + V_0 dP + \mu_N dN + \mu_n dn + \sum_i^c \mu_i dm_i, \quad (3)$$

где S_0 — энтропия, V_0 — объем, P — давление.

Продифференцируем выражение (1) и, используя уравнение (3), получим

$$\begin{aligned} dG = & -S dT + V_0 dP + \mu_N dN + \mu_n dn + \sum_i^c \mu_i dm_i + \\ & + RT \sum_r (\ln x_r) d\mathcal{N}_r, \end{aligned} \quad (4)$$

где $x_r = \mathcal{N}_r / \mathcal{N}$, а

$$S = S_0 - R \sum_r \mathcal{N}_r \ln x_r \quad (5)$$

Подставим уравнение (2) в уравнение (1) и продифференцируем полученное выражение, что вместе с формулами (4) и (5) приводит к уравнению Гиббса — Дюгема

$$S_0 dT - V_0 dP + N d\mu_N + n d\mu_n + \sum_i^c m_i d\mu_i = 0, \quad (6)$$

которое для полидисперсного полимера не отличается от такового для конгруэнтного гомолога. Нетрудно показать, что тот же результат достигается и при выводе фундаментального уравнения в энергетическом выражении

$$dE = dE_0 = T dS_0 - P dV_0 + \mu_N dN + \mu_n dn + \sum_i^c \mu_i dm_i \quad (7)$$

Допустим теперь, что принцип конгруэнтности выполняется и в неоднородной системе, представляющей собой переходную область между находящимися в равновесии фазами полимерной системы. В соответствии с общими принципами метода слоя конечной толщины [10] формулу (1), если применить ее к поверхностному слою, можно представить как

$$\begin{aligned} G^\sigma = & E^\sigma - TS^\sigma + P_N V^\sigma - \sigma A = E_0^\sigma - T \left(S_0^\sigma - R \sum_r \mathcal{N}_r^\sigma \ln x_r^\sigma \right) + \\ & + P_N V_0^\sigma - \sigma A = G_0^\sigma + RT \sum_r \mathcal{N}_r^\sigma \ln x_r^\sigma \end{aligned} \quad (8)$$

В таком преобразовании предполагалось, что внутренняя энергия E и объем V раствора смеси гомологов равны величинам E_0 и V_0 соответственно раствора конгруэнтного гомолога, а энтропии этих систем связаны соотношением (5). В выражении (8) A — площадь разделяющей поверхности, P_N — нормальная составляющая давления, равная общему давлению P для плоского слоя. Из этих выражений видно, что уравнение типа (1) применимо к неоднородному слою лишь при равенстве поверхностных напряжений в сравниваемых системах, $\sigma = \sigma_0$.

Другими словами, если справедлив принцип конгруэнтности, этот параметр не зависит от ММР полимера в поверхностном слое при заданной

среднечисленной длине макромолекул. Но поскольку последняя определяется составом прилегающих однородных фаз, зависимость поверхностного натяжения от ММР полимера в одной из них отнюдь не исключена. С учетом этих замечаний, заменяя сразу V_0 и σ_0 на V и σ , имеем

$$dG_0^\sigma = -S_0^\sigma dT + V^\sigma dP_N - A d\sigma + \mu_N^\sigma dN^\sigma + \mu_n^\sigma dn^\sigma + \sum_i^c \mu_i^\sigma dm_i^\sigma \quad (9)$$

Из выражений (8) и (9) использованным выше способом найдем для плоского поверхностного слоя

$$A d\sigma = -S_0^\sigma dT + V^\sigma dP - N^\sigma d\mu_N^\sigma - n^\sigma d\mu_n^\sigma - \sum_i^c m_i^\sigma d\mu_i^\sigma, \quad (10)$$

т. е. результат, аналогичный уравнению (6) для однородной фазы.

Заметим, что уравнения (8) и (10) применимы и к двухфазной системе в целом [10]. Длина цепей в соответствующей конгруэнтной системе в этом случае есть средняя величина от длины цепей в конгруэнтных системах, отвечающих каждой из однородных фаз, причем последние могут содержать полимеры с разным ММР. Задача теперь сводится к тому, чтобы из уравнения (10) найти два независимых уравнения, описывающих поведение исследуемой системы при заданных условиях химического равновесия. Условия механического и термического равновесия предполагаем заранее выполненными.

Как и в теории поверхностного натяжения индивидуальных гомологов [6], рассмотрим два типа условий равновесия в двухфазной системе α и β с плоской разделяющей поверхностью. В первом из них имеем равенство химических потенциалов для каждого сорта макромолекул $\mu_r^\alpha = \mu_r^\sigma = \mu_r^\beta$, или, используя соотношение $\mu_r = r\mu_N + 2\mu_n + RT \ln x_r$ [8],

$$\begin{aligned} r\mu_N^\sigma + 2\mu_n^\sigma + RT \ln x_r^\sigma &= r\mu_N^\sigma + 2\mu_n^\sigma + RT \ln x_r^\sigma = \\ &= r\mu_N^\beta + 2\mu_n^\beta + RT \ln x_r^\beta \end{aligned} \quad (11)$$

Пусть посторонние вещества также подвижные компоненты, откуда

$$\mu_i^\sigma = \mu_i^\sigma = \mu_i^\beta \quad (12)$$

Условия (11) пригодны для растворов полимера любой концентрации.

В случае, если одна из фаз — концентрированный раствор полимера или его расплав, в которых молекулярные клубки взаимно перекрываются, возможен иной тип равновесия [6], где звенья и концевые группы выступают как независимые подвижные компоненты

$$\mu_N^\alpha = \mu_N' \quad \mu_n^\alpha = \mu_n' \quad (13)$$

$$\begin{aligned} r\mu_N^\sigma + 2\mu_n^\sigma + RT \ln x_r^\sigma &= r\mu_N'' + 2\mu_n'' + \\ &+ RT \ln x_r'' = r\mu_N^\beta + 2\mu_n^\beta + RT \ln x_r^\beta \end{aligned} \quad (14)$$

Условия (12) в этом случае сохраняются. Здесь, как и прежде [6], поверхностный слой мысленно разбиваем на две части: один подслой, обозначаемый индексом ' , примыкает к концентрированной фазе α , другой, обозначаемый индексом '' , — к фазе (β). В обоих случаях весь поверхностный слой неоднороден по отношению к химическим потенциалам звеньев и концевых групп, и входящие в равенства (11) и (14) величины μ_N и μ_n с индексами σ и '' являются средними величинами.

Условия (11) и (13)–(14) для гомополимера несовместимы, так как при вариации количества макромолекул как целых единиц между фазами из-за наличия связи $z=2N/n=\text{const}$ независимые вариации числа звеньев или концевых групп невозможны и наоборот [6]. В системе с полидисперсным полимером эти условия требуют дополнительных пояснений.

В общем случае, когда доля тех или иных гомологов в смеси может быть сколь угодно малой, для них, казалось бы, нельзя использовать ус-

ловия (13). Пусть хотя бы один гомолог сорта p преобладает в смеси так, что макромолекулы его проникают друг в друга, и пусть реализуется эстафетный механизм независимого смещения образующих их звеньев или концевых групп между макроскопическими частями системы [6]. Указанные элементы цепей длиной p тогда являются независимыми компонентами в обычном смысле этого слова, и фундаментальное уравнение для энергии любой из частей системы можно записать в следующей строгой форме (растворитель без ущерба исключаем):

$$dE = T dS - P dV + \mu_{N^p} dN_p + \mu_{n^p} dn_p + \sum_q (\mu_{N^q} dN_q + \mu_{n^q} dn_q) \quad (15)$$

Сумма по q в правой части уравнения относится ко всем остальным гомологам из полного набора r смеси и получена из теории квазираствора применительно к каждому из этих гомологов [8, 9]. В отличие от гомолога длиной p для них не исключен априори свободный обмен макромолекулами между этими же макроскопическими частями системы.

Применив уравнение (15) к рассматриваемой системе с поверхностным слоем, в соответствии со сделанными предположениями получим условия химического равновесия в виде

$$(\mu_{N^p})^\alpha = (\mu_{N^p})', \quad (\mu_{n^p})^\alpha = (\mu_{n^p})' \quad (16)$$

$$(q\mu_{N^q} + 2\mu_{n^q})^\alpha = (q\mu_{N^q} + 2\mu_{n^q})' \quad (17)$$

Допустим теперь, что в каждой из частей применим принцип конгруэнтности. Чтобы перейти от уравнения (15) к уравнению (7), необходимы равенства $\mu_{N^r} = \mu_N$ для всех r , $\mu_{n^p} = \mu_n$ и $\mu_{n^q} = \mu_n + \frac{1}{2} RT \ln x_q$

$\left(x_q = N_q / \sum_q N_q \right)$ только для набора q , так как при обсуждаемом механизме адсорбции связь химического потенциала макромолекул длиной p с химическими потенциалами принадлежащих им звеньев и концевых групп утрачена. Отсюда с учетом соотношений (16)–(17) следует, что $x_q = x_q^\alpha$. Таким образом, сегрегация макромолекул по ММ в поверхностном слое при реализации условий (13) невозможна.

С физической точки зрения это означает, что принцип конгруэнтности (принцип Флори) ведет к обезличиванию звеньев и концевых групп, принадлежащих разным гомологам в смеси. И если обратиться к решеточной модели взаимопроникающих цепей [6] смеси гомологов, нельзя установить, звенья каких макромолекул не могут участвовать в независимых от концевых групп смещениях между концентрированной фазой полимера и прилегающей частью поверхностного слоя; т. е. в рассматриваемом процессе макромолекулы также теряют свою индивидуальность.

Приступим к выводу уравнений с условиями (11)–(12). Возьмем дифференциал равенства (11) для фаз α и σ , умножим его на x_r^α , просуммируем по всем сортам гомологов и учтем, что средняя длина цепей в любой фазе

$$z^j = \sum_r r x_r^j = \frac{2x_N^j}{x_n^j}, \quad j = \alpha, \beta, \sigma, \quad (18)$$

где $x_N = N/m$, $x_n = n/m$ – мольные доли звеньев и концевых групп; $m = N + n + \sum_i m_i$, откуда

$$\begin{aligned} x_N^\alpha d\mu_{N^\alpha} + x_n^\alpha d\mu_n^\alpha &= x_N^\sigma d\mu_{N^\sigma} + x_n^\sigma d\mu_n^\sigma - \frac{1}{2} x_n^\alpha \sum_r x_r^\alpha \times \\ &\times [R \ln(x_r^\sigma/x_r^\alpha) dT + (\mu_{N^\sigma} - \mu_{N^\alpha}) dr - RT(1/x_r^\alpha) dx_r^\alpha] \end{aligned} \quad (19)$$

Подставим это выражение в уравнение (10), предварительно разделив последнее на сумму молей в поверхностном слое m^σ и использовав вытекающие из равенства (12) условия $d\mu_i^\alpha - d\mu_i^\sigma$:

$$ad\sigma = - \left(s^\sigma + \frac{1}{2} Rx_n^\sigma \sum_r x_r^\sigma \ln x_r^\alpha \right) dT + v^\sigma dP - x_N^\sigma d\mu_N^\alpha - x_n^\sigma d\mu_n^\alpha - \\ - \sum_1^c x_i^\sigma d\mu_i^\alpha + \frac{1}{2} x_n^\sigma \sum_r x_r^\sigma [(\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) dr - RT (1/x_r^\alpha) dx_r^\alpha], \quad (20)$$

где в соответствии с формулой (5) $s^\sigma = s_0^\sigma - \frac{1}{2} Rx_n^\sigma \sum_r x_r^\sigma \ln x_r^\sigma$ (так как $N = n/2$), $s_0^\sigma = S_0^\sigma / m^\sigma$, $v^\sigma = V^\sigma / m^\sigma$, $x_i^\sigma = m_i^\sigma / m^\sigma$.

Точно также получим второе независимое уравнение для фаз β и σ

$$a d\sigma = - \left(s^\sigma + \frac{1}{2} Rx_n^\sigma \sum_r^l x_r^\sigma \ln x_r^\beta \right) dT + v^\sigma dP - x_N^\sigma d\mu_N^\beta - x_n^\sigma d\mu_n^\beta - \\ - \sum_1^c x_i^\sigma d\mu_i^\beta + \frac{1}{2} x_n^\sigma \sum_r x_r^\sigma [(\mu_N^\sigma - \mu_N^\beta) dr - RT (1/x_r^\beta) dx_r^\beta] \quad (21)$$

Величины μ_N и μ_n зависят только от средней длины цепей, поэтому дальнейшее преобразование уравнений (20)–(21) осуществим описанным ранее способом [6] с тем лишь отличием, что эквивалентные равенствам (11) условия равновесия также включают логарифмические члены

$$r \left(\frac{\partial g}{\partial x_N} \right)^\alpha + 2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^\alpha + RT \ln x_r^\alpha = r \left(\frac{\partial g}{\partial x_N} \right)^\beta + 2 \left(\frac{\partial g}{\partial x_n} \right)^\beta + RT \ln x_r^\beta \quad (22)$$

Чтобы не загромождать формулы, нижний индекс у средней мольной величины $q_0 = G_0/m$ конгруэнтной системы опускаем. В качестве зависимого компонента должно быть выбрано одно из посторонних веществ [6]. Дифференциальную форму условия (22) для суммы по всем r легко найти по аналогии с выводом формулы (19). В результате уравнения (20)–(21) можно привести к виду

$$a d\sigma = -s_{\alpha\sigma} dT + v_{\alpha\beta} dP - \sum_{k,l} (x_k^\sigma - x_k^\alpha) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} x_n^\sigma \sum_r x_r^\sigma [(\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) dr - RT (1/x_r^\alpha) dx_r^\alpha], \quad k, l = N, n, 1, 2 \dots c-1 \quad (23)$$

$$a d\sigma = - (s_{\alpha\sigma} - s_{\alpha\beta}) dT + (v_{\alpha\sigma} - v_{\alpha\beta}) dP - \sum_{k,l} (x_k^\sigma + x_k^\beta) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} \sum_r [[x_n^\sigma (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) x_r^\sigma - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) x_r^\beta] dr + \\ + \frac{RT}{x_r^\alpha} (x_n^\beta x_r^\beta - x_n^\sigma x_r^\sigma) dx_r^\alpha] \quad (24)$$

где $g_{kl} = (\partial^2 g_0 / \partial x_k \partial x_l)$. Дифференциальные эффекты энтропии при переходах $\alpha \rightarrow \sigma$ и $\alpha \rightarrow \beta$ даются выражениями

$$s_{\alpha\sigma} = s^\sigma - s^\alpha - \sum_k (x_k^\sigma - x_k^\alpha) \left(\frac{\partial s_0}{\partial x_k} \right)^\alpha + R \sum_r \left(\frac{N_r^\sigma}{m^\sigma} - \frac{N_r^\alpha}{m^\alpha} \right) \ln x_r^\alpha \quad (25)$$

$$s_{\alpha\beta} = s^\beta - s^\alpha - \sum_k (x_k^\beta - x_k^\alpha) \left(\frac{\partial s_0}{\partial x_k} \right)^\alpha + R \sum_r \left(\frac{N_r^\beta}{m^\beta} - \frac{N_r^\alpha}{m^\alpha} \right) \ln x_r^\alpha, \quad (26)$$

где $s^\alpha = S^\alpha/m^\alpha$, $s^\beta = S^\beta/m^\beta$ также определяются соотношением (5), тогда как $v_{\alpha\sigma}$ и $v_{\alpha\beta}$ имеют обычную форму [6, 10]. Нужно отметить, что в силу определения (18), а также нормировок $\sum_r x_r^\alpha = 1$ среди переменных x_N^α , x_n^α , r и x_r^α есть две зависимые величины.

Уравнения (23)–(24) применимы при любой концентрации полимера и полностью описывают двухфазное равновесие с плоской границей разрыва в системах, подчиняющихся принципу конгруэнтности. Исключив в них $d\sigma$, найдем аналог обобщенного дифференциального уравнения Ван-дер-Ваальса

$$\begin{aligned} s_{\alpha\beta} dT - v_{\alpha\beta} dP + \sum_{k,l} (x_k^\beta - x_k^\alpha) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha = \\ = \frac{x_n^\beta}{2} \sum_r x_r^\beta \left[(\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) dr - \frac{RT}{x_r^\alpha} dx_r^\alpha \right], \end{aligned} \quad (27)$$

которое может иметь самостоятельное значение при исследовании фазовых равновесий в полимерных системах. Исключая затем dP или dT , найдем уравнения, описывающие зависимость поверхностного натяжения от температуры, давления и состава раствора полимера

$$\begin{aligned} a d\sigma = \left(s_{\alpha\beta} \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - s_{\alpha\sigma} \right) dT + \sum_{k,l} \left[(x_k^\beta - x_k^\alpha) \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} - (x_k^\sigma - x_k^\alpha) \right] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} \sum_r \left\{ \left[x_n^\sigma (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) x_r^\sigma - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} x_r^\beta \right] dr + \right. \\ \left. + RT \frac{1}{x_r^\alpha} \left(x_n^\beta \frac{v_{\alpha\sigma}}{v_{\alpha\beta}} x_r^\beta - x_n^\sigma x_r^\sigma \right) dx_r^\alpha \right\} \end{aligned} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} a d\sigma = \left(v_{\alpha\sigma} - v_{\alpha\beta} \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} \right) dP + \sum_{k,l} \left[(x_k^\beta - x_k^\alpha) \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} - (x_k^\sigma - x_k^\alpha) \right] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} \sum_r \left\{ \left[x_n^\sigma (\mu_N^\sigma - \mu_N^\alpha) x_r^\sigma - x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} x_r^\beta \right] dr + \right. \\ \left. + RT \frac{1}{x_r^\alpha} \left(x_n^\beta \frac{s_{\alpha\sigma}}{s_{\alpha\beta}} x_r^\beta - x_n^\sigma x_r^\sigma \right) dx_r^\alpha \right\} \end{aligned} \quad (29)$$

Вывод уравнений для условий равновесия (12)–(14) осуществляется по той же принципиальной схеме. Из-за несимметричности этих условий промежуточные выражения также несимметричны и более громоздки. Приведем поэтому лишь окончательный результат этих выкладок

$$\begin{aligned} a d\sigma = -s_{\alpha\sigma}'' dT + v_{\alpha\sigma} dP - \sum_{k,l} (x_k^\sigma - x_k^\alpha) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} x_n'' \sum_r x_r'' [(\mu_N'' - \mu_N^\alpha) dr - RT(1/x_r^\alpha) dx_r^\alpha] \end{aligned} \quad (30)$$

$$\begin{aligned} a d\sigma = - (s_{\alpha\sigma}'' - x s_{\alpha\beta}) dT + (v_{\alpha\sigma} - x v_{\alpha\beta}) dP - \\ - \sum_{k,l} [(x_k^\sigma - x_k^\alpha) - x(x_k^\beta - x_k^\alpha)] g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \\ + \frac{1}{2} \sum_r \{ [x_n'' (\mu_N'' - \mu_N^\alpha) x_r'' - x x_n^\beta (\mu_N^\beta - \mu_N^\alpha) x_r^\beta] dr + \\ + RT(1/x_r^\alpha) (x x_n^\beta x_r^\beta - x_n'' x_r'') dx_r^\alpha \}, \end{aligned} \quad (31)$$

$$\begin{aligned}
\text{где } x_N'' &= N''/m^\alpha, \quad x_n'' = n''/m^\alpha, \quad x = x_N'' + x_n'' + \sum_i^c x_i^\alpha, \\
s_{\alpha\sigma}'' &= s_0' + s'' - s^\alpha - \sum_k (x_k^\alpha - x_k^\alpha) \left(\frac{\partial s_0}{\partial x_k} \right)^\alpha + R \sum_r \left(\frac{\mathcal{N}_r''}{m^\alpha} - \frac{\mathcal{N}_r^\alpha}{m^\alpha} \right) \ln x_r^\alpha, \\
s'' &= s_0'' - R \sum_r \frac{\mathcal{N}_r''}{m^\alpha} \ln x_r'', \quad s_0' = S_0'/m^\alpha, \\
s_0'' &= S_0''/m^\alpha, \quad S_0' + S_0'' = S_0^\alpha
\end{aligned}$$

Напомним, что уравнения (30)–(31) верны, если фаза α – концентрированный раствор полимера или его расплав ($x_i=0$). Исключение в них $d\sigma$ снова дает уравнение (27), а после исключения dP и dT получим уравнения, которые идентичны уравнениям (28) и (29), если в них заменить величины x_n^α , x_r^α , μ_N^α и $s_{\alpha\sigma}$ соответственно на x_n'' , x_r'' , μ_N'' и $s_{\alpha\sigma}''$. Отсюда следует, что из макроскопического поведения гетерогенной полимерной системы в условиях фазового равновесия нельзя установить природу адсорбции компонентов квазиразтвора в поверхностном слое со стороны концентрированной фазы. Со стороны разбавленной фазы сегрегация макромолекул по ММ в поверхностном слое возможна в обоих случаях.

Более определенные выводы можно сделать, если взять систему, в которой полидисперсный полимер соприкасается с плоской поверхностью несмешивающихся с ним жидкости или твердого тела. Уравнение (10) для такой системы запишем в виде

$$Ad\sigma = -S_0^\alpha dT + V^\alpha dP - N'd\mu_N' - n'd\mu_n' - \sum_i^c m_i' d\mu_i' - m'' d\mu_m'', \quad (32)$$

где величины с индексом ' по-прежнему относятся к части поверхностного слоя, которая примыкает к концентрированному раствору полимера α , а часть этого слоя '' включает поверхностный слой твердого тела или жидкости, которые можно считать однокомпонентной системой β [10].

Используя вытекающее из формул (11) и (18) соотношение

$$\begin{aligned}
N'd\mu_N' + n'd\mu_n' &= N'd\mu_N^\alpha + n'd\mu_n^\alpha - \frac{1}{2} n' \sum_r x_r' [\ln(x_r'/x_r^\alpha) dT + \\
&\quad + (\mu_N' - \mu_N^\alpha) dr - RT(1/x_r^\alpha) dx_r^\alpha],
\end{aligned}$$

а также $d\mu_i' = d\mu_i^\alpha$, $d\mu_m'' = d\mu_m^\beta$ и известные выражения для $d\mu_k^\alpha$, $d(\partial g_k / \partial x_k)^\alpha$ и $d\mu_m^\beta$ [6, 10], из уравнения (32) получим искомое уравнение

$$\begin{aligned}
Ad\sigma &= -[m's_{\alpha\sigma}' + m''(s_0'' - s^\beta)]dT + [m'v_{\alpha\sigma}' + m''(v'' - v^\beta)]dP - \\
&\quad - m' \sum_{k,l} (x_k' - x_k^\alpha) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha + \frac{1}{2} n' \sum_r x_r' [(\mu_N' - \mu_N^\alpha) dr - RT(1/x_r^\alpha) dx_r^\alpha],
\end{aligned} \quad (33)$$

где $s_{\alpha\sigma}'$ определяется выражением (25) для перехода из фазы α в слой '.

Условия (12)–(13) в данной системе не отличаются от условий химического равновесия в обычных растворах и можно воспользоваться известным уравнением (XIV–I) в работе [10], которое после преобразования имеет вид

$$\begin{aligned}
Ad\sigma &= -[m's_{\alpha\sigma}^0 + m''(s_0'' - s^\beta)]dT + [m'v_{\alpha\sigma}' + m''(v'' - v^\beta)]dP - \\
&\quad - m' \sum_{k,l} (x_k' - x_k^\alpha) g_{kl}^\alpha dx_l^\alpha
\end{aligned}$$

$$m' = N' + n' + \sum_i^c m_i', \quad (34)$$

где $s_{\alpha\sigma}^0 = s_0' - s_0^\alpha - \sum_k (x_k' - x_k^\alpha) (\partial s_0 / \partial x_k)^\alpha$, т. е. обычное выражение диф-

ференциального эффекта энтропии [10], ибо условия (13), как было показано, запрещают сегрегацию макромолекул в поверхностном слое рассматриваемой системы. Неудивительно поэтому, что уравнение (33) переходит в уравнение (34) при $\mu_N' = \mu_N^\alpha$ и $x_r' = x_r^\alpha$ для всех r .

Если пренебречь летучестью макромолекул и рассмотреть высокополимер под давлением малорастворимого и малоадсорбируемого газа, то уравнения (33) или (34) применимы и к такой часто встречающейся на практике системе. При отсутствии сегрегации, как видно из уравнения (34), поверхностное натяжение при постоянных T и P определяется средней ММ и не должно зависеть от полидисперсности полимера.

Этот же вывод, как нетрудно показать из анализа уравнений (30) и (31), справедлив и в отношении концентрированного раствора нелетучего полимера, находящегося под давлением насыщенного пара растворителя или смеси растворителей. Другой важный практический результат, который следует из уравнений (23)–(24) и (30)–(31) для таких систем, заключается в том, что, если вести испарение растворителя в квазиравновесных условиях, в конце процесса должны сохраняться структура и состав поверхностного слоя чистого полимера, отвечающие только одному из обсуждаемых механизмов адсорбции.

На микроскопическом уровне дополнительным критерием для выбора между условиями (11) и (13) может служить толщина неоднородного поверхностного слоя полимера [6]. Имеющиеся экспериментальные данные по толщине межфазных слоев в полимерах весьма разнообразны [11–14]. Но здесь следует иметь в виду, что большинство из них [12, 13] получены измерениями адсорбции или в динамическом режиме, которые сопровождаются перемещениями вместе с твердым наполнителем макромолекул как целых единиц и закрывают возможность регистрации неоднородности в масштабе размеров сегмента гибких цепей. Требуют, разумеется, тщательной проверки и упомянутые вначале противоречивые результаты исследования поверхностной сегрегации макромолекул.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Тодосийчук Т. Т., Нестеров А. Е. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 5. С. 1132.
- Гудова Э. Г., Липатов Ю. С., Тодосийчук Т. Т. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 7. С. 539.
- Goldblatt R. D., Scilla G. J., Park J. M., Johnson J. F., Huang S. J. // Polymer Preprints. 1987. V. 28. № 1. Р. 367.
- Пугачевич П. П., Бегляров Э. М., Лавыгин И. А. Поверхностные явления в полимерах. М., 1982. 200 с.
- Бегляров Э. М., Пугачевич П. П. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 12. С. 3318.
- Голубев В. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 10. С. 2095.
- Голубев В. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 769.
- Голубев В. М., Никонов В. З. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2478.
- Голубев В. М., Русанов А. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1554.
- Русанов А. И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967. 388 с.
- Каменский А. И., Фодиман Н. М., Волоцкий С. С. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 2. С. 394.
- Кулезнеев В. Н. Смеси полимеров. М., 1980. С. 167, 193.
- Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. С. 64.
- Fernandez M. L., Higgins J. S., Penfold J., Ward R. C., Shackleton C., Walsh D. J. // Polymer. 1988. V. 29. № 11. Р. 1923.

V. M. Golubev

**THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SURFACE SEGREGATION
OF MACROMOLECULES IN LINEAR POLYMERS**

S u m m a r y

The theory of the surface tension in systems containing polymolecular polymers using the Brönsted congruence principle to describe thermodynamic functions of the homologues mixture has been developed basing on the quasisolution principle in polymerhomologous ranges. For concentrated polymer solutions the alternative equilibrium conditions between the homogeneous phase and surface layer of the finite thickness are described. One of these conditions supposes the equivalence of chemical potentials of macromolecules, while another one – the equivalence of chemical potentials of the quasisolution components (units and end groups). The realization of the second mechanism of adsorption excludes the segregation of macromolecules according to MM in the surface layer. The possibilities of the experimental checking of the theory conclusions is discussed.