путем испарения растворителя в вакууме при 60°, а не при 22°, как в настоящей работе.

Таким образом, из полученных результатов можно заключить, что изотермы сорбции и десорбции для полимерных кристаллосольватов имеют ступенчатую форму, как и для неорганических низкомолекулярных кристаллосольватов (кристаллогидратов). Однако переходы от одной ступени к другой для полимерных кристаллосольватов, как и следовало ожидать, из-за проявления их полимерной природы (прежде всего вследствие кинетических причин) выражены менее резко.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Некрасов Б. В.* Основы общей химии. Т. 2. М., 1967. С. 210.
2. *Киреев В. А.* Краткий курс физической химии. М., 1978. С. 138, 271.
3. *Позин М. Е.* Технология минеральных удобрений и солей. М., 1957. С. 60.
4. *Иовлева М. М., Папков С. П.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 2. С. 233.
5. *Курдюкова Л. Я., Поолак Т. Х., Бондаренко О. А., Платэ Н. А., Файнберг Э. З., Михайлов Н. В., Шибаев В.П.* // Высокомолек. соед. А. 1973. Т. 15. № 9. С. 1948.
6. *Литвинов И. А., Артамонова С. Д., Николаев Г. М., Аксенов С. И., Кеппен В. А., Жук Д. С.* // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 9. С. 705.
7. *Аксенов С. И., Николаев Г. М., Клещева Н. А., Гембицкий П. А.* // Биофизика. 1976. Т. 21. № 1. С. 44.
8. *Прозорова Г. Е., Диброва А. К., Калашник А. Т., Милькова Л. П., Щетинин А. М., Иовлева М. М., Папков С. П.* // Хим. волокна. 1976. № 5. С. 38.
9. *Иовлева М. М., Смирнова В. Н., Платонов В. А., Бандурян С. И., Иванова Н. А., Милькова Л. П., Авророва Л. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П.* // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 11. С. 832.

Научно-производственное объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию 22.12.89

УДК 541(24+64) : 532.77

© 1990 г. В. М. Голубев

О ЗАВИСИМОСТИ ВТОРОГО ВИРИАЛЬНОГО КОЭФФИЦИЕНТА ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРА В РАСТВОРЕ

Рассмотрен степенной ряд для химического потенциала растворителя по малым концентрациям повторяющихся звеньев и концевых групп как независимых компонентов в бесконечной последовательности растворов полимергомологов. Из сравнения этого ряда с традиционным вириальным разложением по концентрации полимергомолога найдены величины постоянных множителей у логарифмов мольных долей в выражениях для химических потенциалов компонентов квазираствора. Для второго вириального коэффициента установлена зависимость параболического типа от обратной величины ММ полимергомологов в растворе. Принцип конгруэнтности позволяет распространить полученные результаты на разбавленные растворы полидисперсного полимера.

Несмотря на усилия многих исследователей [1—14], в рамках теории исключенного объема не удалось отыскать строгую зависимость второго вириального коэффициента от ММ полимера. Теория квазираствора в термодинамике линейных полимергомологов [15] позволяет при самых общих предположениях получить эту зависимость в замкнутой форме.

Рассмотрим разбавленные растворы в бесконечной последовательности гомологов как единую термодинамическую систему [15], в которой концентрации повторяющихся звеньев x_N и концевых групп $x_n \ll 1$. При этих условиях и постоянных температуре и давлении можно записать

следующие удовлетворяющие уравнениям Гиббса ряды [16] для химических потенциалов звена, концевой группы и молекул растворителя, μ_N, μ_n и μ_m соответственно:

$$\mu_N=A_N+B_N \ln x_N+C_N x_N+C_N' x_n+\ldots \quad (1)$$

$$\mu_n=A_n+B_n \ln x_n+C_n' x_N+C_n x_n+\ldots \quad (2)$$

$$\mu_m=g_m^0-B_N x_N-B_n x_n-1/2[(B_N+C_N)x_N^2+ \\ +(B_n+C_n)x_n^2+(B_N+C_n'+B_n+C_N')x_N x_n]-\ldots \quad (3)$$

Величина g_m^0 равна средней энергии Гиббса, приходящейся на единицу количества чистого растворителя. Остальные коэффициенты в рядах (1)—(3) являются функциями только температуры и давления. Они зависят, разумеется, от природы полимера и растворителя. Заметим также, что $B_N+C_n'=B_n+C_N'$.

Для упрощения анализа концентрацию компонентов будем выражать в массовых долях. Тогда в указанной последовательности концентрация любого из гомологов

$$x=x_N+x_n, \quad (4)$$

и для его раствора имеем при $x \ll 1$ [16]

$$\mu=A+B \ln x+Cx+\ldots \quad (5)$$

$$\mu_m=g_m^0-Bx-1/2(B+C)x^2-\ldots, \quad (6)$$

где $B=RT/M$; R — универсальная газовая постоянная; T — абсолютная температура; μ и M — химический потенциал и масса макромолекулы данного гомолога. Коэффициенты A, C и другие есть неизвестные функции M. Величина $(B+C)/2$ в степенном ряду (6), как известно, определяет второй вириальный коэффициент разбавленного раствора полимера.

Воспользуемся снова тем, что величины x_N и x_n — независимые переменные, и ряды (1)—(3) справедливы при любых значениях этих переменных, включая случай, когда при фиксированной ММ гомолога они связаны соотношением

$$z=\frac{2x_N M_n}{x_n M_N}, \quad (7)$$

где z — число звеньев в цепи (степень полимеризации); M_N и M_n — ММ звена и концевой группы. Из формул (4) и (7) найдем величины $x_N=(zM_N/M)x$, $x_n=(2M_n/M)x$, подставим их в ряд (3) и коэффициенты полученного степенного ряда по x приравняем коэффициентам ряда (6) при одинаковых степенях x.

В результате получим первое равенство

$$\frac{zM_N B_N+2M_n B_n}{M}=B=\frac{RT}{M}$$

Так как коэффициенты B_N и B_n не зависят от длины макромолекул, это равенство возможно лишь при $B_N=0$. Отсюда следует, что величина $B_n=RT/2M_n$ или, если при определении концентрации перейти к мольным долям, $B_n'=B_n M_n=RT/2$, т. е. в выражении для химического потенциала концевой группы в отличие от обычных разбавленных растворов характерный множитель RT у логарифма мольной доли должен быть уменьшен вдвое. Это обусловлено тем, что концевые группы в полимерной системе вводятся и удаляются только парами [15].

Отсутствие же логарифмического члена в выражении для химического потенциала звена отражает, по-видимому, тот факт, что бесконечно разбавленный раствор звеньев в пределе для бесконечно длинных цепей

нельзя получить вообще, ибо внутри макромолекулярного клубка концентрация звеньев всегда отлична от нуля. Причем, как видно из соотношения (7), при x_N, $x_n \to 0$ величина x_N/x_n стремится к бесконечности при неограниченном росте длины цепей. Таким образом, поведение предельно разбавленного квазираствора звеньев принципиально отличается от поведения обычного разбавленного раствора.

Приравнивание коэффициентов при x^2 дает

$$B+C=C_N+2(C_n'-C_N)\frac{2M_n}{M}+(B_n+C_n+C_N-2C_n')\left(\frac{2M_n}{M}\right)^2 \qquad (8)$$

Выразим как обычно x через концентрацию c с размерностью масса/объем: $x=(V_m^0/M_m)c$, где V_m^0 и M_m — мольный объем растворителя и масса его молекулы. Подставим эту формулу в ряд (6) и сравним его с известным разложением по степеням c

$$(\mu_m-g_m^0)M_m=-RTV_m^0c\left(\frac{1}{M}+A_2c+\ldots\right)$$

С учетом равенства (8) получим следующее выражение для второго вириального коэффициента:

$$A_2=\frac{V_m^0}{2RTM_m}\left[C_N+2(C_n'-C_N)\frac{2M_n}{M}+(C_N-C_n'+C_n-C_N')\left(\frac{2M_n}{M}\right)^2\right], \qquad (9)$$

которое определяет параболическую зависимость A_2 от обратной ММ полимергомолога. Можно полагать, исходя из аналогии с уравнениями (5) и (6), что величина C_N в уравнениях (1) и (3) при $x_n=0$ характеризует второй вириальный коэффициент звена в разбавленном растворе полимера с бесконечной ММ.

Основываясь на принципе конгруэнтности или эквивалентном ему принципе Флори [17, 18], легко ввести в рассмотрение растворы полидисперсного полимера. В этом случае энергию Гиббса G раствора смеси гомологов можно выразить через энергию Гиббса G_0 раствора с такой же концентрацией конгруэнтного индивидуального гомолога, ММ которого равна среднечисленной ММ смеси гомологов [17]

$$G=G_0+\frac{RT}{\overline{M}}\sum_i\frac{m_i}{M}\ln\left(x_i\frac{M}{M}\right) \qquad (10)$$

В этом уравнении m_i и M_i — общая масса гомолога с числом звеньев i в макромолекуле и масса последней; $x_i=m_i/m$, где $m=\Sigma m_i$ одинакова в обоих растворах, как и средняя ММ $\overline{M}$ всех молекул в этих растворах.

Согласно теории квазираствора [15] для конгруэнтной системы имеем

$$G_0=m_N\mu_N+m_n\mu_n+m_m\mu_m \qquad (11)$$

$$dG_0=-SdT+VdP+\mu_N dm_N+\mu_n dm_n+\mu_m dm_m, \qquad (12)$$

где S — энтропия, P — давление; m_N, m_n и m_m — общие массы звеньев, концевых групп и молекул растворителя в растворе соответственно. Из уравнений (10)—(12) следует, что для рассматриваемой системы

$$SdT-VdP+m_N d\mu_N+m_n d\mu_n+m_m d\mu_m=0$$

или при постоянных T и P

$$x_N\frac{\partial\mu_N}{\partial x_N}+x_n\frac{\partial\mu_n}{\partial x_N}+x_m\frac{\partial\mu_m}{\partial x_N}=x_N\frac{\partial\mu_N}{\partial x_n}+x_n\frac{\partial\mu_n}{\partial x_n}+x_m\frac{\partial\mu_m}{\partial x_n}=0, \qquad (13)$$

т. е. уравнение Гиббса (13) для раствора смеси гомологов совпадает с таковым для раствора конгруэнтного гомолога. Это означает, что все по-

лученные выше результаты можно отнести к растворам полидисперсного полимера, если они подчиняются принципу конгруэнтности. При этом определяющей величиной в зависимости (9) служит среднечисленная ММ полимера в отличие от предсказаний теории исключенного объема [2]. Впрочем, нужно отметить, что высказывались и другие соображения [14, 19] по влиянию ММР на второй вириальный коэффициент.

Здесь не ставили цель представить полный анализ соотношения (9), как и его экспериментальную проверку. Укажем лишь, что обзор опубликованных экспериментальных данных показывает (исключая случаи очень большого разброса точек), что зависимость A_2 от $1/M$ может быть криволинейной даже в области ММ порядка 10^5—10^6 [20—27]. Это свидетельствует о заметном вкладе квадратичного члена в зависимость второго вириального коэффициента от обратной ММ полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zimm B. H.* // J. Phys. Chem. 1946. V. 14. № 1. P. 164.
2. *Flory P. J., Krigbaum W. R.* // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 6. P. 1086.
3. *Grimley T. B.* // Proc. Roy. Soc. London A. 1952. V. 212. № 1110. P. 339.
4. *Isihara A., Koyama R.* // J. Chem. Phys. 1956. V. 25. № 4. P. 712.
5. *Orofino T. A., Flory P. J.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 26. № 5. P. 1067.
6. *Albrecht A. C.* // J. Chem. Phys. 1957. V. 27. № 5. P. 1012.
7. *Kurata M., Yamakawa H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 2. P. 311.
8. *Casassa E. F., Markovitz H.* // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 3. P. 493.
9. *Casassa E. F.* // J. Chem. Phys. 1959. V. 31. № 3. P. 800.
10. *Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е.* // Высокомолек. соед. 1959. Т. 1. № 8. С. 1200.
11. *Krigbaum W. R., Carpenter D. K., Koneko M., Roig A.* // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 3. P. 921.
12. *Sotobayashi H., Ueberreitor K.* // Zeit. Electrochem. 1962. B. 66. № 10. S. 538.
13. *Yamakawa H.* // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 7. P. 2606.
14. *Berry G. C., Casassa E. F.* // J. Polymer Sci. D. 1970. V. 4. P. 1.
15. *Голубев В. М., Русанов А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1554.
16. *Haase R., Münster A.* // Zeit. phys. Chem. 1950. B. 194. H. 4/6. S. 253.
17. *Голубев В. М.* // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 10. С. 769.
18. *Голубев В. М., Никонов В. З.* // Высокомолек. соед. А 1988. Т. 30. № 12. С. 2478.
19. *Elias H. G.* // J. Polymer Sci. Prague Symp. 1958. V. 29. № 119. P. 124.
20. *Krigbaum W. R., Flory P. J.* // J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. № 8. P. 1775.
21. *Цветков В. Н., Фаттахов К. З., Каллистов О. В.* // Журн. эксперим. и теор. физики. 1954. Т. 26. № 3. С. 351.
22. *Cerny L. C., Helminiak T. E.* // J. Polymer Sci. 1960. V. 44. № 144. P. 539.
23. *Krigbaum W. R., Kurz J. E., Smith P.* // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. № 11. P. 1984.
24. *Casassa E. F., Stockmayer W. H.* // Polymer. 1962. V. 3. № 1. P. 53.
25. *Fox T. G., Kinsinger J. B., Mason H. F., Schuele E. M.* // Polymer. 1962. V. 3. № 1. P. 71.
26. *Cohn-Ginsberg E., Fox T. G., Mason H. F.* // Polymer. 1962. V. 3. № 1. P. 97.
27. *Wirick M. G., Waldman M. H.* // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 14. № 3. P. 579.

Научно-производственное объединение
«Полимерсинтез»

Поступила в редакцию
29.12.89