

СТАТИСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
В АМОРФНОМ СОСТОЯНИИ

Ю. А. Бѳевич

(Москва)

Статистическая теория систем полимер — низкомолекулярное вещество развита на основе простейшей решеточной модели в предположении о целиком случайной упаковке линейных цепных молекул в решетке. Допускается наличие простого растяжения (или сжатия) всей системы. Обсуждены применения модели к построению теорий полимерных растворов, истинной и вынужденной высокоэластичности, а также фазовых превращений в полимерных системах. В отличие от имеющихся теорий предложенная модель позволяет объяснить ряд важных наблюдаемых явлений: изменение объема при растворении или разбавлении полимера, отрицательные энтропии и теплоты смешения, отклонения от классической теории высокоэластической деформации и т. п.

Основная трудность в построении физической теории полимеров состоит в вычислении статистической суммы и соответствующих термодинамических функций, особенно в случаях, когда полимер подвергается каким-либо внешним воздействиям. Развитие статистических методов в применении к полимерным системам (в частности, методов, основанных на использовании различных решеточных моделей) было начато в работах Флори и Хаггинса (см., например, обзор в [1]). Позднее эти методы были значительно усовершенствованы; для изолированных полимерных систем в наиболее законченной форме они изложены, по-видимому, в работах Гиббса и ди Марцио [2,3]. Основная цель этой работы заключалась в таком обобщении теории, которое позволило бы в явном виде оценить влияние свободного объема системы и особенно напряжений в полимерном материале (а тем самым и вызванной ими анизотропии) на его равновесные состояния. Для упрощения рассуждений и выкладок рассмотрен только простейший вариант теории такого типа, в котором сохраняется качество исследуемых явлений, в пренебрежении специфическими частными особенностями, которые могут быть характерны для отдельных конкретных полимеров. Пути дальнейшего совершенствования теории с целью более близкого приближения к реальным ситуациям могут состоять в отказе от ряда сделанных допущений и, как правило, очевидно. Распространение теории на разветвленные полимеры может быть достигнуто при помощи результатов [2,3]. Ниже оба эти обстоятельства специально не оговариваются.

**1. Модель и вычисление статистической суммы.** Моделируем систему полимер — низкомолекулярное вещество (растворитель) при помощи решетки с  $n = n_0 + n_s + mn_p$  ячейками и координационным числом  $z$ <sup>1</sup>, заполненной  $n_s$  молекулами растворителя,  $n_p$  молекулами полимера, содержащими  $m$  мономерных единиц (сегментов) каждая, и  $n_0$  вакантными ячейками (дырками). Таким образом, объемы полимерного сегмента и молекулы растворителя предполагаются одинаковыми и равными объему ячейки, который, однако, может зависеть от температуры и давления.

Пусть число связей между соседними сегментами  $j$ -й полимерной молекулы, расположенными в  $i$ -м направлении («связи типа  $i$ »), есть  $m_i^{(j)}$ ; очевидно,  $\sum_i m_i^{(j)} \equiv m - 1$ .

<sup>1</sup> Координационное число  $z$  решетки представляет собой полное число связей, возможных между некоторым элементом (например, сегментом) и элементами в соседних ячейках решетки; вообще говоря,  $z \geq z'$ , где  $z'$  — число возможных направлений связи между соседними сегментами цепных молекул (число допустимых изомеров), так что решетка с координационным числом  $z'$  как бы вложена в решетку с координационным числом  $z$  (см. [2]). Ниже для упрощения считаем  $z = z'$ ; обобщение на произвольный случай  $z \neq z'$  проводится путем одновременного рассмотрения обеих решеток и не представляет затруднений.

Будем называть транс-изомером типа  $i$  последовательность двух связей типа  $i$ , т. е.  $i \rightarrow i$ , а свернутым изомером типа  $i$  — последовательность  $i \rightarrow i'$ ,  $i' \neq i$ , где  $i$  — произвольное число из набора  $1, 2, \dots, z$ .

Если число изомеров типа  $i$  в  $j$ -й молекуле полимера есть  $m_i^{(j)}$ , то  $\sum_i m_i^{(j)} \equiv m - 2$ ; если доля свернутых изомеров  $i$ -го типа в этой молекуле есть  $f_i^{(j)}$  ( $0 \leq f_i^{(j)} \leq 1$ ), то  $\sum_i f_i^{(j)} m_i^{(j)} = f^{(j)}(m - 2)$ , где  $f^{(j)}$  — доля свернутых изомеров любого типа в этой молекуле.

Считаем, что транс-изомеры могут находиться на одном из  $N$  уровней крутильных колебаний с энергиями  $\epsilon_k$  ( $k = 1, \dots, N$ ), а свернутые изомеры — на одном из  $N'$  уровней с энергиями  $\epsilon_k' + \Delta\epsilon$  ( $k = 1, \dots, N'$ ), где  $\Delta\epsilon$  — разность энергий низших колебательных уровней для свернутых и транс-изомеров.

Предполагаем, что вся система находится в поле простого растяжения (или сжатия), так что на каждую цепную молекулу действует растягивающая сила  $\tau$ ; ориентируем решетку так, чтобы одна из ее главных осей была расположена в направлении действия  $\tau$ .

Отметим, что сделанные предположения весьма обычны в статистической физике полимеров и не меняют качественных особенностей рассматриваемых ниже явлений. При необходимости от них можно освободиться, причем вопрос о целесообразности такого шага должен решаться отдельно в каждом конкретном случае. Например, в теории полимерных растворов Флори — Хаггинса совершенно не учитывается эффект изменения объема при смешении. В п. 3 этот эффект удается описать за счет соответственного изменения числа дырок, т. е. свободного объема. Можно ожидать, однако, что некий вклад в этот эффект вносят также различия в длине ковалентных внутримолекулярных связей и водородных или ван-дер-ваальсовых межмолекулярных связей. Если цель состоит в описании влияния этих различий, то естественно в первую очередь отказаться от ограничений, налагаемых на объемы элементов в решетке.

Для числа возможных состояний системы после вычислений запишем соотношение

$$W = W_1 W_2 W_3 W_4 W_5 \quad (1.1)$$

$$W_1 = \left( \frac{1}{2n^{m-1}} \right)^{n_p} \frac{n!}{n_p! (n_s + n_0)!}, \quad W_2 = \prod_{j=1}^{n_p} \prod_{i=1}^z \frac{m_i^{(j)!}}{(f_i^{(j)} m_i^{(j)})! ((1 - f_i^{(j)}) m_i^{(j)})!}$$

$$W_3 = \prod_{j=1}^{n_p} \left( \frac{z-2}{z} \right)^{f^{(j)}(m-2)} (f^{(j)}(m-1))! \prod_{i=1}^z \frac{1}{(f_i^{(j)} m_i^{(j)})!}$$

$$W_4 = \frac{(n_s + n_0)!}{n_s! n_0!}, \quad W_5 = \prod_{j=1}^{n_p} \prod_{i=1}^z (f_i^{(j)} m_i^{(j)})! ((1 - f_i^{(j)}) m_i^{(j)})! \times$$

$$\times \left( \prod_{k=1}^{N'} \frac{1}{(c_{ik}^{(j)} f_i^{(j)} m_i^{(j)})!} \right) \left( \prod_{k=1}^N \frac{1}{(c_{ik}^{(j)} (1 - f_i^{(j)}) m_i^{(j)})!} \right), \quad \sum_{k=1}^N c_{ik}^{(j)} \equiv \sum_{k=1}^{N'} c_{ik}^{(j)} \equiv 1$$

Здесь  $c_{ik}^{(j)}$  и  $c_{ik}'^{(j)}$  — доли транс- и свернутых изомеров типа  $i$  в  $j$ -й полимерной молекуле, находящихся на  $k$ -м колебательном уровне. Первый множитель в (1.1) описывает число упаковок  $n_p$  молекул полимера в решетке в предположении, что порядок следования связей и их тип фиксированы в каждой молекуле, второй — увеличение числа упаковок за счет перемешивания транс- и свернутых изомеров, третий — его увеличение в результате изменения типов этих изомеров.

Четвертый множитель в (1.1) представляет число различных размещений  $n_s$  молекул растворителя в  $n_s + n_0$  ячейках и, наконец, пятый описывает вырождение состояний с данной упаковкой за счет наличия большого числа уровней крутильных колебаний. При подстановке

явных выражений для  $W_i$  из (1.1) в произведение для  $W$  последнее несколько упрощается. Форма записи (1.1) удобна, однако, в том отношении, что позволяет выделить в выражениях для различных термодинамических функций члены, обусловленные причинами разной физической природы.

Вычисление  $W$  из (1.1) можно провести следующим образом. Рассмотрим последовательное заполнение решетки полимерными молекулами с фиксированным порядком следования связей. Пусть  $j$  молекул уже введено в решетку; тогда первый сегмент  $(j+1)$ -й молекулы может быть расположен  $n - jm$  способами. Конформация молекул считается заданной, поэтому, любой последующий  $(k+1)$ -й сегмент  $(j+1)$ -й молекулы может занимать при фиксированном положении начального сегмента лишь одну вполне определенную ячейку. Вероятность того, что эта ячейка свободна,  $a_{jk}$  может быть оценена как «поверхностная» доля свободных ячеек, введенная Хаггинсом, либо — менее точно, но более просто — как «объемная» доля таких ячеек, введенная Флори. Соответствующие выражения для  $a_{jk}$  имеют вид

$$a_{jk} = \frac{z(n - mj - k)}{z(n - mj - k) + [(z - 2)m + 2]j + (z - 2)k + 2}, \quad a_{jk} = \frac{n - mj - k}{n} \quad (1.2)$$

Более точный расчет, в котором учитывалось бы неравноправие расположения  $(k+1)$ -го сегмента в различных направлениях от  $k$ -го сегмента, может быть осуществлен при помощи результатов в [3]. Ниже для простоты используем второе выражение (1.2); количественная разница между вычислениями, основанными на разных представлениях для  $a_{jk}$ , обычно весьма невелика. В результате для числа размещений  $(j+1)$ -й молекулы с фиксированными связями имеем выражение

$$w_1^{(j+1)} = (n - mj) \prod_{k=1}^{m-1} a_{jk} = \frac{1}{n^{m-1}} \frac{(n - mj)!}{(n - m(j + 1))!}$$

Перемножая числа  $w_1^{(j)}$  для всех молекул и домножая произведение на фактор Больцмана  $(n_p!)^{-1}$ , учитывающий неразличимость полимерных молекул, и множитель  $2^{-n} p$ , учитывающий неразличимость двух концевых сегментов каждой молекулы, приходим к выражению (1.1) для  $W_1$ .

Число способов выбора  $f_i^{(j)} m_i^{(j)}$  свернутых изомеров из общего числа  $m_i^{(j)}$  изомеров типа  $i$  в  $j$ -й молекуле равно числу сочетаний из  $m_i^{(j)}$  элементов по  $f_i^{(j)}$   $m_i^{(j)}$ . Число выборок  $f^{(j)}(m - 2)$  свернутых изомеров произвольного типа в  $j$ -й молекуле равно, очевидно, произведению последних чисел по  $i$ . Перемножая их дополнительно по  $j$ , т. е. по всем  $n_p$  молекулам, получим выражение для  $W_2$ .

Чтобы учесть хаос в распределении типов свернутых или транс-изомеров вдоль полимерных молекул, необходимо подсчитать число способов выбора  $f_i^{(j)} m_i^{(j)}$  связей  $i$ -го типа в  $j$ -й молекуле, входящих в состав свернутых изомеров этого типа, из общего числа  $f^{(j)}(m - 1)$  таких связей произвольного типа (нужно использовать в подсчете именно числа  $m_i^{(j)}$ , а не  $m_i^{(j)}$ , как это легко видеть, образовав из цепной молекулы кольцо путем совмещения первого и последнего сегментов). Если разрешены любые последовательности разнородных изомеров, то число таких выборок для  $j$ -й молекулы будет

$$w_3^{(j)} = C_{f^{(j)}(m-1)}^{f_1^{(j)} m_1^{(j)}} C_{f^{(j)}(m-1)-f_1^{(j)} m_1^{(j)}}^{f_2^{(j)} m_2^{(j)}} \dots C_{f^{(j)}(m-1)-\dots-f_{z-2}^{(j)} m_{z-2}^{(j)}}^{f_{z-1}^{(j)} m_{z-1}^{(j)}} = \\ = (f^{(j)}(m - 1))! \left( \prod_{i=1}^z (f_i^{(j)} m_i^{(j)})! \right)^{-1}$$

В действительности, например, за транс-изомером  $i \rightarrow i$  могут следовать свернутые изомеры не  $z$ , а лишь  $z - 2$  различных типов. Действительно, свернутые изомеры  $i \rightarrow i$  и  $i \rightarrow i'$ ,  $i' = -i$  запрещены. Поэтому выражение для  $w_3^{(j)}$  должно быть домножено на величину

$$((z - 2) / z)^{f^{(j)}(m-2)}$$

Производя, кроме того, перемножение результатов для различных молекул полимера, приходим к соотношению для  $W_3$ .

Наконец, вычисление  $W_4$  и  $W_5$  проводится совершенно аналогично вычислению  $W_2$ , если учесть неразличимость молекул растворителя, дырок, а также ра и их и о-меров в  $j$ -й молекуле, находящихся на одинаковых колебательных уровнях.

В изотропной системе, когда  $f_i^{(j)} \approx f^{(j)}$ ,  $m_i^{(j)} \approx m^{(j)}$  и т. п., выражения (1.1) значительно упрощаются. Если пренебречь колебательными степенями свободы и наличием растворителя, а также считать молекулы полимера кооперативными системами ( $f^{(j)} \approx f$  и т. п.), то, используя для факториалов приближение  $x_p! \approx x^x$ , приходим к известному выражению для числа состояний, полученному Флори [4]

$$W \approx \left( \frac{z(z-2)^f (m-2)^{n_p}}{2n^{m-1}} \right)^{n_p} \frac{n!}{n_p! n_s! (f(m-2)n_p)! ((1-f)(m-2)n_p)!}$$

При учете крутильных колебаний получается модификация этого выражения, принадлежащая М. В. Волькенштейну [5].

Рассмотрим теперь энергию состояния с фиксированными параметрами  $n_0, f_i^{(j)}, m_i^{(j)}$  и т. д. При расчете межмолекулярных взаимодействий используем известное приближение «ближайших соседей». Тогда энергии взаимодействий дырка — сегмент, дырка — молекула растворителя и дырка — дырка тождественно равны нулю, а для энергий взаимодействия сегмент — сегмент, молекула растворителя — молекула растворителя и сегмент — молекула растворителя используем, соответственно, обозначения  $\epsilon_{pp}$ ,  $\epsilon_{ss}$  и  $\epsilon_{ps}$ . В приближении Гуггенгейма [6] для полной энергии межмолекулярных взаимодействий в системе получим выражение

$$E_1' = -1/2 \{ \epsilon_{pp} [(z-2)m+2] n_p S_p + \epsilon_{ss} z n_s S_s + 2\epsilon_{ps} z n_s S_p \}$$

$$S_p = \frac{[(z-2)m+2] n_p}{[(z-2)m+2] n_p + z(n_s+n_0)}, \quad S_s = \frac{z n_s}{[(z-2)m+2] n_p + z(n_s+n_0)} \quad (1.3)$$

Здесь за начало отсчета энергии  $E_1'$  принята энергия системы с «выключенными» взаимодействиями (полностью диссоциированная система). Удобно выбрать в качестве начала отсчета энергию межмолекулярных взаимодействий кристаллического полимера и чистого растворителя без дырок. Тогда

$$E_1 = (1/2 \epsilon_{pp} + 1/2 \epsilon_{ss} - \epsilon_{ps}) z n_s S_p + 1/2 z n_0 (\epsilon_{pp} S_p + \epsilon_{ss} S_s) \quad (1.4)$$

Заметим, что часто используется приближение Хаггинса [7]

$$E_1 = \frac{kT\chi}{A} \frac{m n_p n_s}{m n_p + n_s}, \quad \frac{kT\chi}{A} = z \left( \frac{1}{2} \epsilon_{pp} + \frac{1}{2} \epsilon_{ss} - \epsilon_{ps} \right) \quad (1.5)$$

Здесь  $\chi$  — константа Хаггинса, которая может быть выражена через удельные энергии испарения или когезии компонентов системы,  $k$  — постоянная Больцмана,  $A$  — число Авогадро. Выражение (1.5) отвечает модели системы без дырок, когда оно совпадает с (1.4). При наличии большого свободного объема соотношение (1.5) теряет смысл.

Потенциальная энергия полимерных молекул в поле растягивающей силы  $\tau$  равна (ведем отсчет энергии от энергии молекулы, вытянутой в направлении действия силы [5,8])

$$E_2 = \tau h \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{i=1}^z m_i^{(j)} (1 - \cos \theta_i), \quad \tau > 0 \quad (1.6)$$

Здесь  $\theta_i$  — угол между направлением силы  $\tau$  и  $i$ -й связи,  $h$  — эффективная длина связи. При исследовании влияния сжатия недостаточно просто изменить знак  $\tau$ . Действительно, последнее соответствует лишь отражению системы относительно плоскости, перпендикулярной к  $\tau$ , т. е. другому возможному выбору направления на оси растяжения. Поэтому рассматриваем сжатие отдельно: принимая за нуль энергию молекулы, целиком расположенной в указанной плоскости, получаем аналогично



(1.6) выражение для потенциальной энергии системы

$$E_2 = \tau h \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{i=1}^z m_i^{(j)} \cos \vartheta_i, \quad \tau > 0, \quad \vartheta_i = \frac{\pi}{2} - |\theta_i| \quad (1.7)$$

где  $\vartheta_i$  — угол между направлением  $i$ -й связи и плоскостью.

Энергия крутильных колебаний равна

$$E_3 = \sum_{j=1}^{n_p} \sum_{i=1}^z \left( \sum_{k=1}^{N'} c_{ik} f_i^{(j)} m_i^{(j)} (\Delta \varepsilon + \varepsilon_k') + \sum_{k=1}^N c_{ik}^{(j)} (1 - f_i^{(j)}) m_i^{(j)} \varepsilon_k \right) \quad (1.8)$$

Если пренебречь колебательными степенями свободы, т. е. считать все изомеры находящимися на низших уровнях, так что  $c_{i1} = c'_{i1} = 1$ ,  $c_{ik} = c_{ik}' = 0$ ,  $k \neq 1$ , то выражение (1.8) сводится к соотношению, предложенному Флори для описания молекулярных цепей с ограниченной гибкостью

$$E_3 = \sum_{j=1}^{n_p} f_i^{(j)} (m - 2) \Delta \varepsilon \quad (1.9)$$

В общем случае в дальнейшем полагаем

$$\varepsilon_k = (k - 1) \hbar \omega, \quad \varepsilon_k' = (k - 1) \hbar \omega', \quad \hbar = h/2\pi$$

Здесь  $h$  — постоянная Планка, а  $\omega$  и  $\omega'$  — частоты низших гармоник крутильных колебаний транс- и свернутых изомеров соответственно<sup>1</sup>.

Наконец, энергия системы в поле изотропного давления  $P$  представляется в виде (за начало отсчета принимаем энергию аналогичной системы без дырок)

$$E_4 = P n_0 v \quad (1.10)$$

где  $v = v(P, T)$  — объем ячейки в решетке.

Статистическая сумма системы имеет вид<sup>2</sup>

$$Q = \sum_{W' \geq 1} W(n_0, f_i^{(j)}, \dots) \exp\left(-\frac{1}{kT} E(n_0, f_i^{(j)}, \dots)\right), \quad E = \sum_{k=1}^4 E_k \quad (1.11)$$

Здесь суммирование производится по всем возможным значениям параметров  $n_0$ ,  $f_i^{(j)}$  и т. д. (кроме  $P$ ,  $n_p$  и  $n_s$ , которые считаются заданными), совместимым с условием  $W' \geq 1$ , где  $W' = W/W_s$  — число возможных способов упаковки системы в решетке.

Будем считать каждую цепную молекулу, а также систему в целом кооперативными системами, так что сумму (1.11) можно заменить ее максимальным членом при  $n_0 = n_{0\max}$ ,  $f_i^{(j)} \approx f_i = f_{i\max}$  и т. д. Тогда, опуская индекс  $\max$ , имеем для  $Q$  приближенное выражение

$$Q \approx W(n_0, f_i, \dots) \exp\left(-\frac{E(n_0, f_i, \dots)}{kT}\right), \quad W'(n_0, f_i, \dots) \geq 1 \quad (1.12)$$

Замена суммы (1.11) соотношением (1.12) становится возможной ввиду очень резкой зависимости члена под знаком суммирования от входящих параметров и его весьма резкого максимума в определенной точке пространства параметров, что вообще характерно для всех систем, к которым в принципе применимы методы статистической физики. В пределе, при стремлении числа элементов системы к бесконечности, законность замены (1.11) на (1.12) легко доказывается; в частности, обоснование такой замены для систем рассматриваемого здесь типа содержится, например, в [2], а также в [9].

<sup>1</sup> Для простоты в модели различаются лишь два типа изомеров — свернутые и транс-изомеры. В принципе можно различать  $z - 2$  различных типов свернутых изомеров, тогда вместо  $\Delta \varepsilon$ ,  $\omega'$  в теории будет фигурировать набор  $z - 2$  таких величин.

<sup>2</sup> Предположено, что внутреннее состояние сегментов и молекул растворителя не зависит ни от способа упаковки в решетке, ни от развития крутильных колебаний. Тогда внутренние статистические суммы из рассмотрения исключаются.

Выражение (1.12) для  $Q$  справедливо лишь при  $W' \geq 1$ . Нетрудно убедиться, что величина  $W'$  представляет собой убывающую функцию температуры, так что при достаточно низкой температуре это условие не выполняется, а выражение (1.12) приводит к парадоксам, например энтропия системы оказывается отрицательной. Для формулировки статистической суммы в области малых температур используем, как наиболее разумную, гипотезу Гиббса и ди Марцио [2,9], согласно которой температура  $T_g$ , при которой достигается порядковое равенство  $W' \approx 1$ , рассматривается как температура некоторого фазового перехода второго рода (по классификации Эренфеста), отождествляемого со стеклованием при бесконечно медленном (равновесном) процессе охлаждения аморфного полимера. При  $T < T_g$  конфигурация системы как бы «замораживается»: значения всех параметров считаются постоянными и равными их значениям при  $T = T_g$ . Таким образом, при  $T < T_g$  статистическая сумма представляется в том же виде (1.12), но  $n_0$ ,  $f_i$  и т. д. вычисляются при температуре  $T = T_g$ .

**2. Термодинамические функции.** Используя формулу Стирлинга, для энтропии системы получаем после вычислений выражение

$$S = k \ln W = S_1 + S_2 + S_3 + S_4 + S_5 \quad (2.1)$$

$$S_1 = -R [(r_s + r_0) \ln (\varphi_s + \varphi_0) + r_p (\ln \varphi_p + m - 1 + \ln 2)], \quad R = kA$$

$$S_2 = -Rr_p \left\{ \sum_{i=1}^z \left[ m_i (f_i \ln f_i + (1 - f_i) \ln (1 - f_i)) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} (\ln f_i + \ln (1 - f_i) + \ln m_i) \right] + \frac{1}{2} (z - 1) \ln 2\pi \right\}$$

$$S_3 = -Rr_p \left\{ - \left( \sum_{i=1}^z f_i m_i \right) \ln \frac{z-2}{z} + \sum_{i=1}^z \left[ f_i m_i' \left( - \ln \sum_{j=1}^z f_j m_j' + \ln f_i m_i' \right) + \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{2} \ln f_i m_i' \right] - \frac{1}{2} \ln \sum_{i=1}^z f_i m_i' + \frac{z-1}{2} \ln 2\pi \right\}$$

$$S_4 = -R \left( r_s \ln \frac{\varphi_s}{\varphi_s + \varphi_0} + r_0 \ln \frac{\varphi_0}{\varphi_s + \varphi_0} \right)$$

$$S_5 = -Rr_p \sum_{i=1}^z \left\{ f_i m_i \sum_{j=1}^{N'} c_{ij}' \ln c_{ij}' + (1 - f_i) m_i \sum_{j=1}^N c_{ij} \ln c_{ij} + \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \left[ \sum_{j=1}^{N'} \ln (c_{ij}' f_i m_i) + \sum_{j=1}^N \ln (c_{ij} (1 - f_i) m_i) - \ln f_i m_i - \right. \right. \\ \left. \left. - \ln (1 - f_i) m_i \right] - \left( \frac{1}{2} (N + N') - 1 \right) \ln 2\pi \right\}$$

$$\varphi_p = \frac{mn_p}{mn_p + n_s + n_0}, \quad \varphi_s = \frac{n_s}{mn_p + n_s + n_0}, \quad \varphi_0 = \frac{n_0}{mn_p + n_s + n_0}$$

Здесь слагаемые  $S_i$  описывают вклады в энтропию, обусловленные множителями  $W_i$  в выражении (1.1) для числа состояний системы;  $r_p$ ,  $r_s$  и  $r_0$  — числа молей, а  $\varphi_p$ ,  $\varphi_s$  и  $\varphi_0$  — объемные доли полимера, растворителя и дырок в системе. Для простоты считаем ниже  $m_i \gg 1$ ; кроме того, положим  $N = N' = \infty$ .

Тогда для энтропии  $S$  и термодинамического потенциала Гиббса  $\Phi$  системы имеем асимптотические представления

$$S \approx -R(r_s \ln \varphi_s + r_0 \ln \varphi_0 + r_p \ln \varphi_p) - Rr_p \left\{ m - y \ln y + \sum_{i=1}^z m_i \left[ f_i \ln f_i + (1-f_i) \ln(1-f_i) + f_i \ln(f_i m_i) + f_i \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij}' \ln c_{ij}' + (1-f_i) \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} \ln c_{ij} \right] - y \ln \frac{z-2}{z} \right\} \quad (2.2)$$

$$\Phi \approx -TS + E = -TS + A \left\{ zr_s e S_p + \frac{1}{2} zr_0 (\epsilon_{pp} S_p + \epsilon_{ss} S_s) + Pvr_0 + r_p \sum_{i=1}^z m_i \left[ \tau h \chi_i + f_i \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij}' (\epsilon_j' + \Delta \epsilon) + (1-f_i) \sum_{j=1}^{\infty} c_{ij} \epsilon_j \right] \right\}$$

$$y = \sum_{i=1}^z f_i m_i, \quad e = \frac{1}{2} (\epsilon_{pp} + \epsilon_{ss}) - \epsilon_{ps}$$

Здесь  $\chi_i = 1 - \cos \theta_i$  для растяжения и  $\chi_i = \cos \theta_i$  для сжатия. Из (2.2) нетрудно стандартным путем получить выражения для всех других термодинамических потенциалов, парциальных потенциалов компонентов, коэффициентов термического расширения и сжимаемости, удельной теплоемкости и т.п.

Равновесные значения параметров  $c_{ij}$ ,  $c_{ij}'$ ,  $f_i$ ,  $m_i$  и  $n_0$  доставляют экстремум потенциалу  $\Phi$ . Рассматривая  $\Phi$  как функцию этих параметров и величины  $y$  из (2.2) и учитывая наложенные связи (определение  $y$  через  $f_i m_i$ , условия нормировки  $c_{ij}$ ,  $c_{ij}'$ ,  $f_i$  и  $m_i$ ), получаем уравнения для определения искомых параметров. В результате для  $c_{ij}$  получим

$$c_{ij} = \exp \frac{-(j-1) \hbar \omega}{kT} \left( 1 - \exp \frac{-\hbar \omega}{kT} \right)^{-1} \quad (2.3)$$

Выражение для  $c_{ij}'$  отличается от (2.3) только заменой  $\omega$  на  $\omega'$ . Уравнение для  $n_0$  (или  $r_0$ ) имеет вид

$$\ln \frac{v_0}{1+v_0} + G(v_0, v_p, x_{pp}, x_{ss}, \Delta x, x_p, z) = 0 \quad (2.4)$$

$$G = [z(1+v_0) - 2v_p]^{-2} \{ x_{pp}(z-2)(z-2v_p)v_p + x_{ss}z(z-2v_p)(1-v_p) - 2\Delta x z(z-2)v_p(1-v_p) \} + x_p + v_p(1+v_0)^{-1}$$

$$v_0 = \frac{r_0}{mr_p + r_s}, \quad v_p = \frac{mr_p}{mr_p + r_s}, \quad x_{pp} = \frac{ze_{pp}}{2kT}, \quad x_{ss} = \frac{ze_{ss}}{2kT}$$

$$x_p = \frac{Pv}{kT}, \quad \Delta x = \frac{ze}{2kT}$$

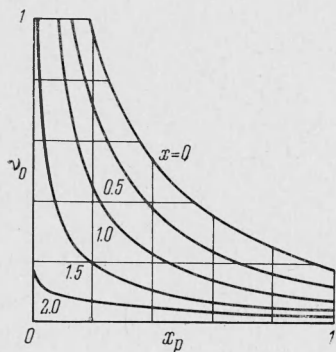
Здесь  $v_p$  представляет собой так называемую «долю мест» полимера и может рассматриваться как характеристика концентрации системы [7].

При  $v_0 \ll 1$  уравнение (2.4) легко решается, если принять  $G \approx G_0 = G|_{v=0}$ . Имеем

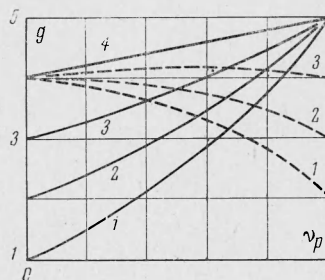
$$v_0 \approx e^{-G_0} (1 - e^{-G_0})^{-1} \approx e^{-G_0} \quad (2.5)$$

Эта формула дает неплохое приближение при достаточно больших значениях параметров  $x$  в (2.4). Аналогично нетрудно исследовать (2.4) в предположении  $v_0 \gg 1$ , что соответствует очень высоким температурам системы.

Легко видеть, что  $v_0$  убывает с увеличением безразмерных параметров  $x_{pp}$ ,  $x_{ss}$  и  $x_p$  и уменьшением параметра  $\Delta x$  (т. е. свободный объем возрастает с ростом температуры, ослаблением межмолекулярных взаимодействий, ухудшением качества растворителя и уменьшением давления). Зависимость  $v_0$  от  $x_p$  в области, где ошибка формулы (2.5) может быть большой, при разных значениях  $x = x_{pp}$  (цифры у кривых) приведена на фиг. 1. Рассмотрен лишь блочный полимер, когда  $z = 4$ . Влияние концентрации  $v_p$  на  $v_0$  оказывается более сложным. Зависимости  $g = -\ln v_0 - x_p$  от  $v_p$  при различных  $x_{pp}$  и  $x_{ss}$  приведены на фиг. 2. Здесь принято  $\Delta x = 0$ ; сплошным кривым на фиг. 2 отвечают значения  $x_{pp} = 4$  и значения  $x_{ss}$ , указанные цифрами у кривых; пунктирные кривые построены для  $x_{ss} = 4$ , причем цифры у кривых указывают соответствующие значения  $x_{pp}$ . Видно, что добавление к полимеру растворителя той же полярности, что и полимер, либо меньшей способствует увеличению свободного объема,



Фиг. 1



Фиг. 2

а добавление растворителя существенно большей полярности — его уменьшению. Увеличение свободного объема смеси полимера с растворителем той же полярности при уменьшении содержания полимера в смеси объясняется, очевидно, тем, что разделение полимерных сегментов серьезно затрудняется наличием внутримолекулярных связей между сегментами одной молекулы.

Для величин  $f_i$ ,  $m_i$  и  $y$  имеем уравнения

$$\ln \frac{f_i}{1-f_i} - \ln \frac{z-2}{z} + \ln \mu_i + \sigma_1 - \sigma_2 = 0, \quad \mu_i = \frac{f_i m_i}{y}, \quad \sum_{i=1}^z m_i = m$$

$$f_i \ln f_i + (1-f_i) \ln (1-f_i) + f_i \ln \mu_i - f_i \ln ((z-2)/z) + f_i (\sigma_1 - \sigma_2) + \alpha \chi_i = \lambda,$$

$$\sum_{i=1}^z \mu_i = 1, \quad \sigma_1 = \beta + \ln \left( 1 - \exp \frac{-\hbar\omega'}{kT} \right), \quad \sigma_2 = \ln \left( 1 - \exp \frac{-\hbar\omega}{kT} \right) \quad (2.6)$$

$$\alpha = \tau h / kT, \quad \beta = \Delta \varepsilon / kT$$

где  $\lambda$  — некоторая постоянная (множитель Лагранжа). Комбинируя, из (2.6) получаем выражения

$$(1-f_i) e^{\alpha \chi_i} = e^\lambda = \Lambda, \quad \mu_i = (1-f_i)(z-2)(f_i z)^{-1} e^{-\sigma_1 + \sigma_2} \quad (2.7)$$

После того, как из условия  $\sum_i \mu_i = 1$  будет определена величина  $\Lambda$ , параметры  $m_i$  можно найти из соотношений

$$m_i^* = \frac{m_i}{m} = \frac{\mu_i}{f_i} \left( \sum_{j=1}^z \frac{\mu_j}{f_j} \right)^{-1} \quad (2.8)$$

В изотропной системе  $\mu_i = z^{-1}$ ,  $f_i = f$  и  $\Lambda = e^{\beta} (2 + e^{\beta})^{-1}$ ,

$$f = \frac{(z-2) e^{-\sigma_1}}{e^{-\sigma_2} + (z-2) e^{-\sigma_1}} =$$

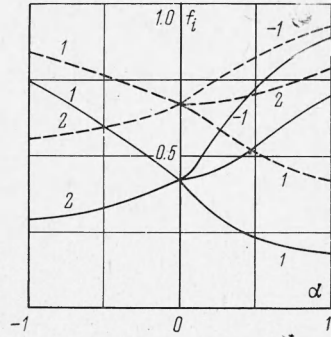
$$= \frac{(z-2) [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)] \exp(-\Delta\varepsilon/kT)}{1 - \exp(-\hbar\omega'/kT) + (z-2) [1 - \exp(-\hbar\omega/kT)] \exp(-\Delta\varepsilon/kT)}$$

что совпадает с выражением для  $f$ , полученным в [5].

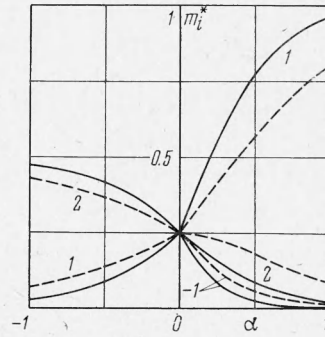


Отметим, что в рамках рассматриваемой модели параметры  $f_i$ ,  $m_i$  не зависят от свободного объема системы, а при  $\omega = \omega'$  они не зависят и от степени развития крутильных колебаний. Аналогично заселенность различных колебательных уровней и свободный объем системы не зависят от механических напряжений в полимере.

Зависимость параметров  $f_i$  и  $m_i^*$  от  $\alpha$  при  $\beta = 0$  (пунктир) и  $\beta = 1$  (сплошные кривые) приведена на фиг. 3 и 4. В расчетах было принято  $z = 4$ , причем направления  $i = 1$  и  $i = -1$  были ориентированы вдоль линии действия силы, а направления  $i = 2$  и  $i = -2$  — перпендикулярно ей. Значения  $i$  указаны цифрами у кривых на фиг. 3, 4, где положительные значения  $\alpha$  соответствуют растяжению, а отрицательные —



Фиг. 3



Фиг. 4

сжатию. При растяжении и сжатии направления 2 и  $-2$ , очевидно, равноправны; при сжатии равноправны также направления 1 и  $-1$  (кривые  $f_1$  и  $f_{-1}$ , а также  $m_{1^*}$  и  $m_{-1^*}$  в области отрицательных  $\alpha$  сливаются). Из фиг. 3 и 4 можно видеть, что растяжение или сжатие аморфного полимера обуславливается двумя одновременно протекающими процессами: во-первых, перераспределением свободных изомеров вдоль молекулярных цепочек при сохранении их общего числа, во-вторых, изменением соотношения между свернутыми и транс-изомерами, протекающим по-разному в различных направлениях, но сопровождающимся уменьшением полного числа свернутых изомеров и появлением преимущественной ориентации связей. Эти процессы существенно облегчаются при увеличении жесткости молекул полимера. Первый процесс сопровождается изменением энтропии системы при постоянной энергии, второй — изменением как энтропии, так и энергии. Эти выводы согласуются с результатами поворотно-изомерной теории растяжения отдельных молекулярных цепочек [10,11], а также с экспериментами, описанными в [5]. Отметим, что эффективность обоих указанных процессов оказывается не зависящей от величин, характеризующих межмолекулярные взаимодействия, в частности от содержания растворителя в системе. Это обстоятельство легко понять, если учесть, что все сказанное относится к равновесным состояниям, достигаемым после весьма длительного воздействия напряжения, но не к скорости достижения этих состояний, которая может, конечно, зависеть от  $\nu_p$  и от энергий межмолекулярных взаимодействий.

Рассмотрим еще равновесные состояния при  $\alpha \ll 1$ , когда можно принять, что параметры, характеризующие эти состояния, отличаются от своих равновесных значений в изотропной системе на малые величины (отмечаемые штрихом), т. е.

$$f_i = f_{i0} + f_i', \quad \mu_i = \mu_{i0} + \mu_i', \quad m_i^* = m_{i0}^* + m_i^{*'}, \quad \Lambda = \Lambda_0 + \Lambda'$$

Используя очевидные выражения для величин в изотропном состоянии и геометрии решетки, выбранную при построении фиг. 3 и 4, из (2.7) и (2.8) получаем

$$\Lambda' = \frac{\alpha e^\beta}{2 + e^\beta}, \quad f_i' = \frac{\alpha e^\beta}{2 + e^\beta} (\chi_i - 1), \quad \mu_i' = -\frac{\alpha (2 + e^\beta)}{8} (\chi_i - 1) \quad (2.9)$$

$$m_i^{*'} = -\frac{1}{4}\alpha (1 + e^\beta) (\chi_i - 1)$$

Отсюда легко видеть, что общее число свернутых изомеров при малых  $\alpha$  равно с точностью до членов второго порядка по  $\alpha$  числу свернутых изомеров в изотропном состоянии, т. е. при действии относительно малых сил существен лишь первый из перечисленных выше процессов и сила сопротивления имеет чисто энтропийную природу. Из (2.9) видно также, что  $f_i'$ ,  $m_i^{*'}$  убывают с ростом температуры, как это следует из «газовой» теории растяжения цепных молекул [5].

Приведенные выше формулы характеризуют термодинамику равновесных состояний системы при  $T \geq T_g$ . При  $T < T_g$  для термодинамических потенциалов сохраняются прежние выражения, однако входящие в них параметры  $c_{ij}$ ,  $c_{ij}'$ ,  $f_i$ ,  $m_i$  и  $n_0$  рассчитываются при температуре  $T = T_g$  (см. [9]).

**3. Некоторые приложения.** Предложенная выше модель существенно отличается от имеющихся в двух отношениях: во-первых, одновременным введением в рассмотрение ячеек, как заполненных молекулами низкомолекулярного вещества, так и остающихся вакантными, во-вторых, явным учетом внешней силы, изменяющей структуру равновесных состояний полимерной системы. Для иллюстрации возможностей этой модели (равно как и других мыслимых моделей того же типа) в объяснении ряда эффектов, наблюдаемых на опыте, но не объясняемых существующими статистическими теориями, ниже она применяется к ряду частных проблем физики аморфных полимеров: к теории растворов, высокоэластическому деформированию и фазовым превращениям в полимерных системах. Фактически все перечисленные проблемы представляют широкие самостоятельные области исследования, каждой из которых посвящено очень большое число как теоретических, так и экспериментальных работ. Поэтому ниже внимание уделяется лишь качественной стороне некоторых избранных явлений, само происхождение которых вызвано наличием свободного объема (дырок) или внешней силы.

Недостатки современной теории полимерных растворов обсуждаются, например, в обзоре [12]. Наиболее существенным дефектом считается пренебрежение в этих теориях эффектом изменения объема при растворении. Среди других явлений, находящихся в противоречии с теорией Флори — Хаггинса [1], отмечаются также: 1) изменение параметра взаимодействия  $\chi$  (см. формулу (1.5)) с концентрацией раствора, которое тем существеннее, чем выше разность полярностей полимера и растворителя; 2) отрицательные энтропии и теплоты смешения, наблюдаемые при растворении или разбавлении полимера в растворителях существенно иной полярности; 3) фазовое расщепление (термодинамическая неустойчивость) систем полимер—растворитель не только при низких, но и при высоких температурах (появление так называемой «нижней критической температуры смешения»). Нетрудно видеть, что предложенная модель позволяет объяснить все эти эффекты.

Действительно, рассмотрим устойчивый полимерный раствор в изотропной ситуации. Его энтропия и термодинамический потенциал Гиббса на основании результатов п. 2 могут быть представлены в форме

$$S = -R(r_s \ln \varphi_s + r_0 \ln \varphi_0 + r_p \ln \varphi_p) - Rr_p m \left[ 1 - f \ln(z-2) + f \ln f + (1-f) \ln(1-f) + f \sum_j c_j' \ln c_j' + (1-f) \sum_j c_j \ln c_j \right]$$

$$\Phi = -TS + \left\{ z r_s e S_p + \frac{1}{2} z r_0 (\varepsilon_{pp} S_p + \varepsilon_{ss} S_s) + P v r_0 + r_p m \left[ f \sum_j c_j' (\Delta \varepsilon + \varepsilon_j') + (1-f) \sum_j c_j \varepsilon_j \right] \right\} A \quad (3.1)$$

Энтропия  $r_p$  молей полимера, находящегося в аморфном состоянии, и  $r_s$  молей чистого растворителя  $S^\circ$  равна

$$S^\circ = S^{(p)} + S^{(s)}, \quad S^{(p)} = -R(r_0^{(p)} \ln \varphi_0^{(p)} + r_p \ln \varphi_p^{(p)}) - Rr_p m \left[ 1 - f \ln(z-2) + f \ln f + (1-f) \ln(1-f) + f \sum_j c_j' \ln c_j' + (1-f) \sum_j c_j \ln c_j \right], \quad S^{(s)} = -R(r_0^{(s)} \ln \varphi_0^{(s)} + r_s \ln \varphi_s^{(s)}) \quad (3.2)$$

$$r_0^{(p)} = m r_p v_0^{(p)}, \quad r_0^{(s)} = r_s v_0^{(s)}, \quad \varphi_0^{(p)} = \frac{r_0^{(p)}}{m r_p + r_0^{(p)}}, \quad \varphi_0^{(s)} = \frac{r_0^{(s)}}{r_s + r_0^{(s)}}$$

Аналогично нетрудно записать также формулы для потенциала  $\Phi^\circ$ , относящегося к чистым полимеру и растворителю.

Выражения для термодинамических параметров смешения легко получаются из (3.1) и (3.2)

$$\Delta V = R(r_0 - r_0^{(s)} - r_0^{(p)}), \quad \Delta \Phi = \Delta E - T\Delta S$$

$$\Delta S = R \left( r_s \ln \frac{\varphi_s^{(s)}}{\varphi_s} + r_p \ln \frac{\varphi_p^{(p)}}{\varphi_p} + r_0^{(s)} \ln \varphi_0^{(s)} + r_0^{(p)} \ln \varphi_0^{(p)} - r_0 \ln \varphi_0 \right) \quad (3.3)$$

$$\Delta E = A \{ z r_s e S_p + 1/2 z [\varepsilon_{pp} (r_0 S_p - r_0^{(p)} S_p^{(p)}) + \varepsilon_{ss} (r_0 S_s - r_0^{(s)} S_s^{(s)})] \} + P\Delta V,$$

$$S_s^{(s)} = \frac{r_s}{r_s + r_0^{(s)}}$$

$$S_p^{(p)} = \frac{[(z-2)m+2]r_p}{[(z-2)m+2]r_p + z r_0^{(p)}} \approx \frac{(z-2)mr_p}{(z-2)mr_p + z r_0^{(p)}}$$

В  $\Delta S$  из (3.3) можно опустить член с  $r_p \ln(\varphi_p^{(p)}/\varphi_p)$  ввиду того, что  $m \gg 1$ ; для простоты было принято, что возбуждение крутильных колебаний в аморфном полимере не зависит от количества растворителя. Из формул (3.3) видно, что при сильно различающихся полярностях компонентов (т. е. существенно разных  $x_{pp}$  и  $x_{ss}$ ) энтропия смешения  $\Delta S$  вполне может быть отрицательной. Более того, анализ показывает, что отрицательные  $\Delta S$  возможны и при довольно близких полярностях полимера и растворителя. Отрицательные  $\Delta S$  вносят положительный вклад в величину  $\Delta\Phi$ , который тем больше, чем выше температура. Поэтому при больших  $T$  величина  $\Delta\Phi$  может стать положительной, даже если  $\Delta E < 0$ ; последнее соответствует нарушению термодинамической устойчивости раствора. При определенных условиях отрицательной становится и теплота смешения. Как нетрудно показать, используя соотношение (2.4) и первое равенство (3.3), изменение объема  $\Delta V$  всегда отрицательно, т. е. смешение сопровождается сжатием, что полностью согласуется с экспериментами [12].

Для количественного анализа было принято  $z = 4$ ,  $x_p = 0$ , причем использовались модельные растворы трех типов.

1. *Раствор полимера в собственном мономере.* В этом случае  $x_{pp} = x_{ss}$ ,  $\Delta x = 0$

Кривые  $\delta V = \delta V(v_p)$  приведены на фиг. 5, причем цифры у кривых обозначают безразмерную температуру  $n$

$$n = \frac{T}{T_0}, \quad \frac{2x_{pp} - 1}{kT_0}, \quad \delta V = \frac{\Delta V}{v(mr_p + r_s)} \quad (3.4)$$

Видно, что величина  $\delta V$  всегда отрицательна и имеет минимум как функция  $v_p$ , соответствующий примерно половинным концентрациям. По абсолютной величине  $\delta V$  весьма резко возрастает с увеличением  $n$ ; например, при  $n = 0.25$  максимум  $|\delta V|$  примерно в 30 раз выше такового при  $n = 0.75$ . При достаточно высоких температурах изменение объема при смешении достигает нескольких процентов. Все это находится в хорошем соответствии с экспериментами (см. [7, 12]). Отметим, что в этом расчете величины  $v_0$ ,  $v_0^{(z)}$  и  $v_0^{(s)}$  вычислялись в приближении (2.5).

2. *Раствор полярного полимера в неполярном растворителе.* В этом случае для определенности было принято  $\gamma_{pp}(T_0) = x_{ss}(T_0) = 1$ ,  $\gamma = 0.1$ , а также использованы приближенные оценки, следующие из (2.5), когда  $v_p \neq 0$ :

$$v_0^{(s)} \gg v_0 \sim v_0^{(p)} \sim 0, \quad v_0^{(s)} \approx (e^{1/n} - 1)^{-1}$$

На ЭВМ вычисляли зависимость от  $v_p$  и  $n$  приведенных функций

$$\delta S = \frac{\Delta S}{R(mr_p + r_s)} \approx (1 - v_p) \ln \left[ \frac{1}{1 - v_p} \frac{1}{1 + v_0^{(s)}} \left( \frac{v_0^{(s)}}{1 + v_0^{(s)}} \right)^{v_0^{(s)}} \right]$$

$$\delta E = \frac{\Delta E}{RT_0(mr_p + r_s)} \approx (1 - v_p) \left( -v_0^{(s)} + \frac{4\kappa v_p}{2 - v_p} \right) \quad (3.5)$$

$$\delta \Phi = \frac{\Delta \Phi}{RT_0(mr_p + r_s)} \approx \delta E - n\delta S, \quad \kappa = \frac{\Delta x}{x_{ss}}$$

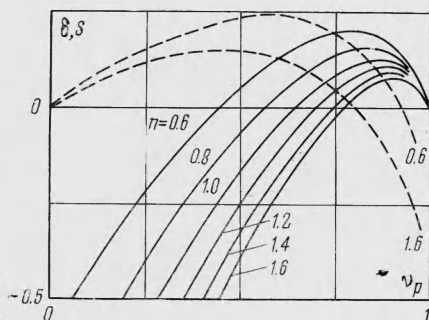
3. Раствор неполярного полимера в полярном растворителе. В этом случае по-прежнему предполагалось

$$x_{pp}(T_0) = \gamma x_{ss}(T_0) = 1, \quad \gamma = 0.1, \quad v_0^{(p)} \gg v_0 \sim v_0^{(s)} \quad \text{и} \quad v_0^{(p)} \approx (e^{1+1/n} - 1)^{-1}, \quad v_p \neq 1$$

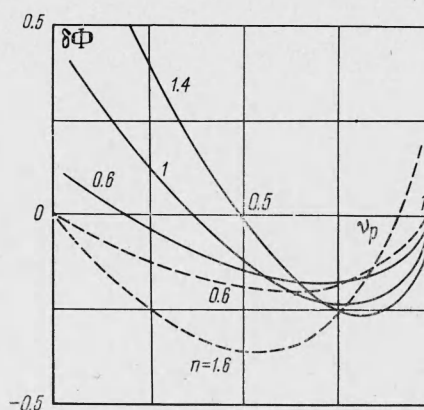
Приведенные функции имеют форму

$$\begin{aligned} \delta S &\approx - (1 - v_p) \ln(1 - v_p) + v_p v_0^{(p)} \ln(v_0^{(p)} / (1 + v_0^{(p)})) \\ \delta E &\approx v_p [-v_0^{(p)} + 4\kappa(1 - v_p)(2 - v_p)^{-1}], \quad \kappa = \Delta x / x_{pp} \\ \delta \Phi &= \delta E - n \delta S \end{aligned} \quad (3.6)$$

Зависимость приведенной энтропии  $\delta S$  для растворов второго (сплошные кривые) и третьего типов (пунктир) приведены на фиг. 6. Было принято  $\kappa = 0$ , цифры у кривых указывают значения величины  $n$  из (3.4). Хорошо видно, что имеются области отрицательности  $\delta S$  при малых концентрациях (для растворов второго типа) и больших  $v_p$  (для растворов третьего типа), причем эти области существенно расширяются с увеличением температуры  $n$ . Аналогичные зависимости от  $v_p$  величины  $\delta \Phi$  приведены на фиг. 7 (обозначения прежние). Области положительности  $\delta \Phi$  несколько уже областей отрицательности  $\delta S$  ввиду отрицательности  $\delta E$ . Отметим, что характер этих кривых для раствора второго типа как бы обратен характеру кривых для раствора третьего



Фиг. 6



Фиг. 7

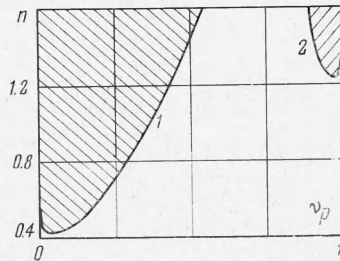
типа. Фазовые диаграммы растворов второго и третьего типов, построенные на основании описываемых расчетов, изображены на фиг. 8, где заштрихованы области термодинамической неустойчивости. Область неустойчивости, примыкающая к прямой  $v_p = 0$ , относится к раствору второго типа, а область у прямой  $v_p = 1$  — к раствору третьего типа. Несмотря на крайнюю простоту используемой здесь решетки и приближенность расчетов, форма этих областей удивительно близка к форме областей неустойчивости, наблюдаемых экспериментально при высоких температурах [13]; результаты расчетов также неплохо согласуются с многочисленными экспериментами, проведенными на самых разных системах (см., например, обзор в [14]). Простой анализ соотношений (3.3) показывает также, что в соответствии с экспериментальными фактами увеличение упорядоченности растворяемого или разбавляемого полимера [14], а равно и увеличение гидростатического давления в системе [15] способствуют некоторому сдвигу кривых на фиг. 8 в сторону более высоких температур. Из анализа соотношений (2.1) применительно к рассматриваемым здесь растворам следует, что отмечаемые эффекты, «аномальные» с точки зрения теории Флори — Хаггинса, усиливаются с увеличением молекулярного веса полимера, что тоже согласуется с опытами [13-15].

Нетрудно видеть, что основная причина ухудшения растворения с повышением температуры и появления нижней критической температуры смешения состоит в том, что коэффициенты термического расширения, обусловленные изменением свободного объема, полимера и растворителя в этой области температур существенно различны. В ряде случаев температура раствора может быть даже выше температуры кипения чистого растворителя [13]. Относительно расширенное состояние растворителя при высоких температурах вызывает отрицательный вклад в  $\delta S$  (а также в  $\delta V$ ) при разбавлении им относительно компактного полимера, и наоборот, в соответствии с мнением, высказанным в [16].

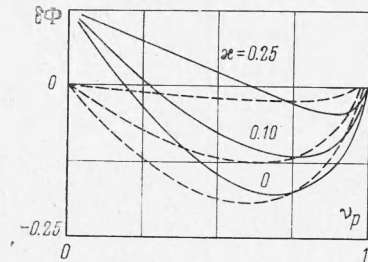
Приводимые результаты показывают, что уже в весьма разбавленных растворах полярного полимера в неполярном растворителе и в неполярных полимерах, содержащих малые количества полярного растворителя, при больших температурах может наблюдаться расслоение фаз. Об опытных подтверждениях этого обстоятельства для



разбавленных растворов при обычной (комнатной) температуре сообщается в [17]. Возможно, что именно такого типа расслоение имеет место и в водных растворах некоторых полимеров, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных течений, которое вызывает «старение» полимерного раствора с образованием гетерогенной системы ассоциатов более концентрированного раствора в практически чистом растворителе [18]. Наоборот, появление верхней критической температуры смешения и области термодинамической неустойчивости при низких температурах вызвано не энтропийными, а в основном энергетическими причинами. Изменение зависимостей  $\delta\Phi$  от  $v_p$  для растворов второго и третьего типов (сплошные кривые и пунктир соответственно) с ухудшением качества растворителя (т. е. с увеличением параметра  $\kappa$  в (3.5), (3.6)) иллюстрируется на фиг. 9. Ясно, что при достаточно низких температурах при  $\kappa > 0$  появляются области термодинамической неустойчивости обычного типа. С увеличением температуры влияние «неатермичности» (отличия  $\kappa$  от нуля) монотонно убывает.



Фиг. 8



Фиг. 9

Рассмотрим еще изменение параметра взаимодействия  $\chi$  с концентрацией растворов. Сравнивая соотношения (1.4) и (1.5), для эффективной величины  $\chi$  в случае, когда  $\kappa = 0$ , т. е.  $\chi = 0$  согласно теории Флори — Хаггинса, имеем выражение

$$\chi' = \frac{\chi}{Av_0} \approx \frac{1}{v_p(1-v_p)} (x_{pp}S_p + x_{ss}S_s), \quad v_0 = v_0(v_p) \quad (3.7)$$

Результаты расчета параметра  $\chi'$  для растворов второго (сплошные кривые) и третьего типов (пунктир) при различных температурах  $n$  (цифры у кривых) приведены на фиг. 10. Эти результаты также согласуются с опытами; например, быстрое возрастание  $\chi$  с увеличением концентрации полярного растворителя наблюдалось на растворах полиизобутана в пентане [13], полипропилена в кетонах [14] и т. д.

Таким образом, предлагаемая модель позволяет дать вполне естественное объяснение всем основным отклонениям поведения реальных полимерных растворов от ожидаемого согласно классической статистике Флори и Хаггинса только из анализа свободного объема системы без какого-либо привлечения более тонких идей о различии длин внутри- и межмолекулярных связей и т. п. Учет последних эффектов может быть проведен независимо при помощи методов сжимаемых ячеек и усредненного потенциала, предложенных Пригожиным [19]. Укажем, что попытки применения этих методов в теории растворов полимеров были сделаны, например, в [12, 16].

Рассмотрим теперь качественные закономерности деформирования полимера. Для простоты ограничимся только исследованием растяжения блочного полимера (без растворителя) в пренебрежении наличием дырок и используем ту же геометрию решетки, что и ранее при построении фиг. 3, 4. Ясно, что при относительно медленном процессе увеличения растягивающей силы  $\tau$ , когда характерное время такого изменения намного больше времен релаксации системы, полимер последовательно проходит через набор равновесных состояний, соответствующих увеличивающимся значениям  $\tau$ , так что процесс деформирования также равновесен. Очевидно, такое поведение характерно при высоких температурах, причем структурные характеристики состояний системы (доли  $m_i^*$  связей, ориентированных в разных направлениях, статистические веса свернутых изомеров  $f_i$  и т. д.) могут быть вычислены в этом случае по методу п. 2. Для получения зависимости относительного удлинения  $\lambda$  от силы  $\tau$  нужно лишь уметь связывать  $\lambda$  со значениями указанных структурных характеристик. Последнее в принципе можно сделать, воспользовавшись общими методами конфигурационной статистики полимерных молекул, описанными в [5]. Здесь для качественных оценок используем простейшее приближенное определение  $\lambda$  в предположении о приблизительно гауссовом распределении изомеров вдоль молекулярных цепочек. Имеем тогда

$$\lambda(\tau) = L(0)^{-1}(L(\tau) - L(0)), \quad L(\tau) \approx h\sqrt{Z_\tau - \Delta z_\tau} + \Delta z_\tau \quad (3.8)$$

$$L(0) \approx h\sqrt{Z_0}, \quad Z_\tau = m_1(\tau) + m_{-1}(\tau), \quad \Delta z_\tau = m_1(\tau) - m_{-1}(\tau)$$

Вводя коэффициенты  $\varphi_1(\tau)$  и  $\varphi_2(\tau)$ , которые могут быть легко вычислены из выражений п. 2, запишем

$$\Delta z_\tau = \varphi_1(\tau)^m, \quad z_\tau - \Delta z_\tau = \varphi_2(\tau), \quad \lambda(\tau) \approx \varphi(\tau) \sqrt{m} + \psi(\tau) \approx \varphi(\tau) \sqrt{m} \quad (m \gg 1),$$

$$\varphi(\tau) = \varphi_1(\tau) / \sqrt{\varphi_2(0)}, \quad \psi^2(\tau) = \varphi_2(\tau) / \varphi_2(0) \quad (3.9)$$

Из (3.9) следует, что форма кривых  $\lambda(\tau)$  при равновесном деформировании подобна форме кривых  $\varphi(\tau)$ . Качественно равновесные кривые  $\lambda(\tau)$  при трех температурах  $T_0 > T_1 > T_2$  изображены на фиг. 11 (кривые 0, 1, 2 соответственно). Ясно, что теория, основанная на предлагаемой модели, отличается от «газовой» теории высокоэластичности аморфных полимеров [5,20] в трех основных отношениях: включением в анализ изменений энергии при деформировании, происходящих в результате изменения полного числа свернутых изомеров (для изолированных цепочек этот эффект был исследован ранее в [10,11]), учетом отклонений от гауссовости при приближении молекул полимера к состоянию максимальной вытянутости, а также явным учетом кооперативных эффектов в решетке, заполненной стесненными молекулами полимера, которые, как легко видеть, играют весьма значительную роль в формировании больших деформаций. Эти обстоятельства ответственны за отклонения кривых высокоэластической деформации в сторону меньших  $\lambda$  от кривых, соответствующих классической теории (подробное физическое обсуждение возможных причин такого отклонения содержится в [5]). Для примера на фиг. 11 нанесена кривая  $I'$ , описывающая деформирование полимера при некотором  $m' < m$  при температуре  $T_1$ , и характерная кривая, следующая из газовой теории (пунктир).

В действительности высокоэластические деформации реальных полимеров, как правило, существенно неравновесны, причем равновесность достигается лишь в пределе, при очень медленном изменении силы  $\tau$ , либо при весьма высоких температурах (см., например, [21]). Имеются многочисленные попытки учесть эту неравновесность, как феноменологические, в рамках теории вязкоупругости, основанные на введении спектра времен релаксации, так и физические, связанные с построением специальных моделей. Примером может служить работа [22], в которой отклонения от равновесности описываются при помощи введения некоторых «лабильных» узлов в молекулярной сетке (запутывания и т. п.). Здесь рассмотрим идею простейшей модели, в которой образование лабильных узлов обусловлено наличием межмолекулярных взаимодействий в системе.

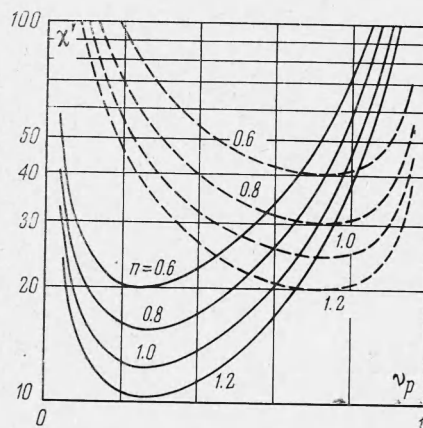
Вероятность флуктуационного смещения сегмента полимерной молекулы при действии на него силы  $\tau$ , согласно теории абсолютных скоростей реакций Эйринга [23], можно представить в виде

$$q(\tau) \sim e^{-a}, \quad a = [(z-2)\varepsilon' - \tau l] (kT)^{-1}, \quad \varepsilon' \sim \varepsilon_{pp},$$

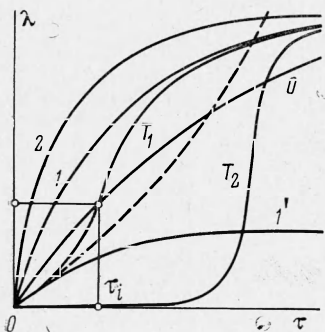
$$l \sim h \quad (3.10)$$

Здесь  $(z-2)\varepsilon' - \tau l$  — величина эффективного потенциального барьера, который нужно преодолеть для указанного смещения. Средний размер отрезка молекулярной цепочки, выраженный в числе сегментов  $\mu$ , который может сравнительно быстро изменить свою конфигурацию в силовом поле, оценивается следующим образом:

$$\mu \approx \sum_{\mu=0}^{\infty} \mu' q(\tau)^{\mu'} = \frac{e^{-a}}{(1 - e^{-a})^2} \quad (3.11)$$

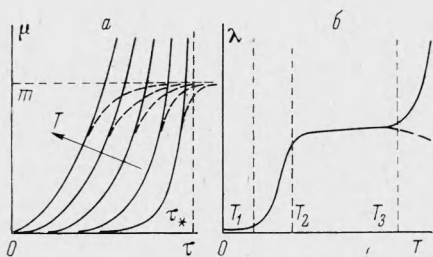


Фиг. 10



Фиг. 11

Качественно зависимости  $\mu$  от  $\tau$  при разных температурах приведены на фиг. 12, а. При  $\tau \rightarrow \tau_* = (z-2)e'l^{-1}$  эти кривые уходят на бесконечность. Однако, если величина  $\mu$  ограничена сверху размером молекул (или расстоянием между шпивками)  $m$ , истинные зависимости  $\mu(\tau)$  приближаются к прямой  $\mu = m$  (пунктир на фиг. 12, а). Пусть, например, при температуре  $T_1$  величина  $\mu(0) = m'$  (см. кривую  $I'$  на фиг. 11). С ростом  $\tau$  размер автономных цепочек  $\mu(\tau)$  возрастает согласно кривым на фиг. 12, а, а зависимость  $\lambda(\tau)$  отклоняется от кривой  $I'$  в сторону кривой  $I$  на фиг. 11, соответствующей  $\mu = m$ , приобретая характерную S-образную форму. При  $\tau \sim \tau_*$  кривая деформирования  $I_1$  и кривая  $I$  практически сливаются (отметим, что если  $m$  представляет собой длину молекул в полимере без шпивок, при высоких значениях  $\tau$  может наблюдаться пластическая необратимая деформация или вязкое течение, не описываемые, конечно, кривыми фиг. 11). Нетрудно видеть, что кривая  $I$  на фиг. 11 подобна по форме экспериментальным кривым [5].



Фиг. 12

Рассмотрим деформацию того же полимера при других температурах. Пусть при  $T_2 < T_1$  полимер находится в стеклообразном состоянии, так что при малых  $\tau$  деформация обусловлена в основном лишь изменением длин внутри — и межмолекулярной цепочки ограничена и  $\mu$  из (3.11) также весьма мала. С ростом  $\tau$  в области  $\tau \sim \tau_*$  величина  $\mu$  из (3.11) должна резко возрастать, обуславливая столь же резкое возрастание деформации  $\lambda(\tau)$  (см. кривую фиг. 11, отмеченную индексом  $T_2$ ). Очевидно, это соответствует вынужденной эластической деформации стеклообразного полимера при больших напряжениях.

Обсуждаемая модель позволяет также объяснить явление термоупругой инверсии при растяжении полимера [5]. Пусть, например, при температуре  $T_0 > T_1$  растяжение полимера происходит практически равновесно, т. е. согласно кривой 0 на фиг. 11. Легко видеть, что при  $\lambda < \lambda_*$ ,  $\tau < \tau_*$  повышение температуры от  $T_1$  до  $T_0$  вызывает уменьшение напряжения  $\tau$  при  $\lambda = \text{const}$ , либо же увеличение  $\lambda$  при  $\tau = \text{const}$ . В области  $\lambda > \lambda_*$ ,  $\tau > \tau_*$  все происходит наоборот.

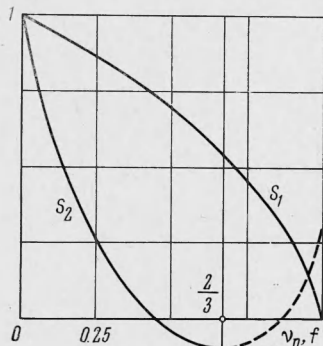
Кривые фиг. 11 и 12, а позволяют построить термомеханические кривые полимера — зависимости  $\lambda$  от  $T$  при постоянных  $\tau$ . Пример такой кривой приведен на фиг. 12, б; ее форма подобна форме соответствующих экспериментальных кривых (см., например, [7]). При больших  $T$  возможно развитие вязкого течения для нешитого полимера (сплошная кривая), либо (для шитого полимера) некоторое понижение  $\lambda$  с дальнейшим ростом температуры (пунктир на фиг. 12, б).

Отметим, что при деформировании аморфных полимеров некоторую роль играют также эффекты, связанные с конкуренцией отдельных молекул при ориентации в пространстве и обуславливающие дополнительный вклад в полную энтропию системы. Такие эффекты рассмотрены в работе [24]; заметим, что они легко могут быть учтены в рамках рассматриваемой модели.

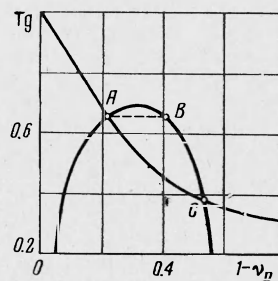
Обсудим вкратце влияние параметров системы и величины внешней силы на фазовые превращения в аморфных полимерах. Теория равновесной кристаллизации и плавления полимера была развита Флори [4]; учет крутильных колебаний звеньев позволил получить результаты, очень близкие к наблюдаемым экспериментально для полиэтилена [5]. Существенно новые факторы, не описываемые в [4, 5], но учитываемые в предлагаемой теории, — это наличие свободного объема в полимерных растворах и изменение структуры равновесных состояний в сторону усиления ориентации при действии внешней силы. Анализ показывает, что наличие свободного объема несколько облегчает беспорядочную упаковку молекул полимера и уменьшает температуру его плавления или кристаллизации в равновесных процессах. Напротив, преимущественная ориентация молекул при деформировании (особенно при растяжении и в меньшей степени для сжатия) уменьшает число допустимых беспорядочных упаковок и повышает термодинамический потенциал Гиббса системы, повышая, тем самым, температуру фазового перехода. Последнее утверждение подтверждается известными опытными фактами о вынужденной кристаллизации растягиваемых каучукоподобных материалов и согласуется с общепринятыми взглядами [5].

Относительно природы стеклования полимера и соответствующей температуры  $T_g$  единое мнение в литературе до сих пор отсутствует, что связано, по-видимому, с неоднозначностью различных методов определения  $T_g$  и влиянием на них кинетических особенностей процессов, используемых в разнородных экспериментах. Так, например, в некоторых работах сущность стеклования как фазового перехода второго рода вообще отрицается (например, [5, 25]), в ряде работ стеклованию приписываются свойства фазового перехода не только второго, но и первого рода [26]. Здесь под температурой  $T_g$  подразумеваем температуру эренфестовского фазового перехода второго рода

согласно теории стеклования Гиббса и ди Марцио [9], как об этом сказано в конце п. 1. Отметим, что большинство аргументов сторонников чисто кинетического подхода к объяснению стеклования, перечисленные, например, в [5], не только не опровергают, но скорее подтверждают точку зрения, изложенную в [9]; в частности, основной аргумент о зависимости температуры стеклования, определяемой в экспериментах, от скорости проведения экспериментов находится в непосредственной связи с гипотезой [9] и фактически следует из нее. Истинный фазовый переход может, к тому же, маскироваться в опытах не только за счет влияния кинетических факторов, но и, например, в результате вырождения крутильных колебаний, продолжающегося и в стеклообразном состоянии при дальнейшем понижении температуры, как это было отмечено Юберрайтером [26].



Фиг. 13



Фиг. 14

Соотношения п. 1 и 2 позволяют оценить влияние на  $T_g$  самых различных факторов. Здесь рассмотрим лишь два достаточно показательных примера. Исследуем сначала зависимость  $T_g$  от концентрации  $v_p$  изотропного раствора полимера в собственном мономере (раствор первого типа). Пренебрегая для простоты свободным объемом и принимая  $z = 4$ , после простых вычислений получим оценку

$$S' = k \ln W' \sim \Psi_1(v_p) - \Psi_2(f), \quad \Psi_1 = -v_p^{-1}(1-v_p) \ln(1-v_p) \\ \Psi_2 = 1 + f \ln f + (1-f) \ln(1-f) - f \ln(z-2)$$

Функции  $\Psi_i$  представлены на фиг. 13; при  $\Delta\varepsilon > 0$  имеем  $f < 2/3$ , так что в области  $f > 2/3$  кривая  $\Psi_2(f)$  не имеет смысла (пунктир на фиг. 13). Согласно [9] стеклование наступает при  $S' \approx 0$ , т. е.  $\Psi_1(v_p) \approx \Psi_2(f_g)$ , где  $f_g = f_g(v_p)$  — корень последнего уравнения. Величина  $f_g(v_p)$  легко определяется из фиг. 13; из выражения для  $f$  в п. 2 следует тогда

$$\frac{kT_g}{\Delta\varepsilon} = -\ln^{-1} \left( \frac{1}{z-2} \frac{f_g(v_p)}{1-f_g(v_p)} \right) \quad (3.12)$$

что окончательно определяет температуру  $T_g$ . Зависимость величины (3.12) от  $v_p$  приведена на фиг. 14. Видно, что, в согласии с экспериментами на полимерах, набухающих в хороших растворителях [17], при достаточно больших  $v_p$  температура  $T_g$  практически линейно зависит от  $v_p$ . При набухании в плохих растворителях, начиная с некоторого  $v_p$ , термодинамическая устойчивость системы нарушается, происходит расслоение, так что вводимый пластификатор начинает играть роль некой межструктурной смазки [17]. В этом случае падение  $T_g$  прекращается, что условно изображено на фиг. 14 пунктирной прямой  $AB$ , причем при достижении термодинамической устойчивости в области сравнительно малых  $v_p$  возможен скачок  $B \rightarrow C$ . Отметим, что определенная таким образом температура  $T_g$  относится к устойчивой фазе в получающейся гетерогенной системе; для последней системы в целом формула типа (3.12) неверна, и межструктурная смазка может вызвать падение эффективной температуры стеклования и в области постоянства  $T_g$  для гомогенных структур  $A-B$ .

В качестве второго примера рассмотрим зависимость температуры стеклования  $T_g'$ , определяемой по началу вынужденной эластичности стеклообразного полимера, от растягивающей силы  $\tau$ . Согласно (3.11), вынужденная эластичность при достаточно низких температурах начинается при

$$(z-2)\varepsilon' - \tau l \sim kT_g', \quad \text{т. е. } T_g' = C_1 - C_2\tau, \quad C_i = \text{const}$$

что в точности соответствует эмпирическим уравнениям для разных полимеров, установленным в работе [27].

Поступила 3 VIII 1968.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Flory P. J. Principles of polymer chemistry. Ithaca, Cornell Univ. Press, 1953.
2. Di Marzio E. A., Gibbs J. H. Chain stiffness and lattice theory of polymer phases. *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, No. 5.
3. Di Marzio E. A. Statistics of orientation effects in linear polymer molecules. *J. Chem. Phys.*, 1961, vol. 35, No. 2.
4. Flory P. J. Statistical thermodynamics of semi-flexible chain molecules. *Proc. Roy. Soc., Ser. A*, 1956, vol. 234, No. 1196. (Рус. перев.: Проблемы современной физики, 1958, № 12).
5. Волкештейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959.
6. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М., «Химия», 1966.
7. Тагер А. А. Физико-химия полимеров. М., Госхимиздат, 1963.
8. Бувич Ю. А. Об изменении структуры полимерного раствора в продольном гидродинамическом поле. ПМТФ, 1967, № 6.
9. Gibbs J. H., Di Marzio E. A. Nature of the glass transition and the glassy state. *J. Chem. Phys.*, 1958, vol. 28, No. 3.
10. Scott K. W., Tobolsky A. V. Statistical thermodynamics of a one dimensional polymer chain incorporating energy and entropy effects. *J. Colloid Sci.*, 1953, vol. 8, No. 4.
11. Волкештейн М. В., Птицын О. Б. Внутреннее вращение в полимерных цепях и их физические свойства. II. Растяжение полимерной цепи. III. Изменение внутренней энергии полимерных цепей при растяжении. *Ж. техн. физ.*, 1955, т. 25, вып. 4.
12. Паттерсон Д., Тагер А. А. Применение принципа соответственных состояний к растворам полимеров и термодинамика растворов полимерных стекол. *Высокомолек. соединения*, 1967, сер. А, т. 9, № 8.
13. Baker C. H., Brown W. R., Gee G., Rowlinson J. S., Stubbley D., Yeaton R. E. A study of the thermodynamic properties and phase equilibria of solutions of polyisobutylene in *n*-pentane. *Polymer*, 1962, vol. 3, No. 2.
14. Allen G., Booth C., Brown W. R., Gee G., Holden G., Jones M. N., Taylor W. D., Williamson G. R. Studies in the thermodynamics of polymer-liquid systems. Pt. 1. Natural rubber and polar liquids. Pt. 2. A reassessment of published data. Pt. 3. Polypropylene plus various ketones. Pt. 4. Effect of insipient crystallinity on the swelling of polypropylene in diethyl ketone. *Polymer*, 1964, vol. 5, No. 7.
15. Myrat C. D., Rowlinson J. S. The separation and fractination of polystyrene at a lower critical solution point. *Polymer*, 1965, vol. 6, No. 12.
16. Delmas G., Patterson D., Böhme D. Application of the Prigogine solution theory to the heats of mixing of some polymer-solvent systems. *Trans. Faraday Soc.*, 1962, vol. 58, No. 479.
17. Каргин В. А. Роль структурных явлений в формировании свойств полимеров. *Усп. химии*, 1966, т. 35, вып. 6.
18. Баренблатт Г. И., Калашников В. Н. О влиянии надмолекулярных образований в разбавленных растворах полимеров на турбулентность. *Изв. АН СССР, МЖГ*, 1968, № 3.
19. Prigogine I. The molecular theory of solutions. N. Y., Inter.-Sci. Publ., 1957.
20. James H. M., Guth E. Simple presentation of network theory of rubber with a discussion of other theories. *J. Polymer Sci.*, 1949, vol. 4, No. 2.
21. Ciferri A., Flory P. J. Stress-strain isotherm for polymer networks. *J. Appl. Phys.*, 1959, vol. 30, No. 10.
22. Ciferri A., Hermans J. J. Non-equilibrium effects in the stress-strain behavior of rubbers for the explanation of deviations from rubber elasticity theory. *J. Polymer Sci., Ser. B*, 1964, vol. 2, No. 12.
23. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М., Изд-во иностр. лит., 1948.
24. Di Marzio E. A. Contribution to a liquid-like theory of rubber elasticity. *J. Chem. Phys.*, 1962, vol. 36, No. 6.
25. Greuer H. von, Rehage G. Zur Thermodynamik der glasigen Erstarrung. *Koll. Z. & Z. Polymere*, 1967, B. 216—217, S. 159.
26. Ueberreiter K. von. Glasumwandlung und sekundäre Umwandlungen in Polymeren. *Koll. Z. & Z. Polymere*, 1967, B. 216—217, S. 217.
27. Барг Э. И., Мельтева Н. Н., Спитковский Д. М. К вопросу влияния напряжения на температуру стеклования полимеров. *Докл. АН СССР*, 1952, т. 85, № 5.