

УДК 541(24+8+64)

**ФАЗОВЫЙ ПЕРЕХОД В РАЗБАВЛЕННОМ РАСТВОРЕ ПОЛИМЕРА,
В КОТОРОМ ПРОТЕКАЮТ ОБРАТИМЫЕ РЕАКЦИИ
ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ДЛИН МАКРОМОЛЕКУЛ**

А. А. Берлин, А. А. Салян, Н. С. Ениколопян

Равновесное молекулярно-весовое распределение полимеров в разбавленных растворах хороших растворителей выше критической точки. В работах [1, 2] рассмотрен вопрос о равновесном молекулярно-весовом распределении (МВР) полимеров и влиянии растворителя на форму функции МВР. Равновесное МВР определялось, как МВР, при котором свободная энергия раствора полимера достигает минимального значения, если в растворе протекают обменные реакции между макромолекулами, приводящие к перераспределению длин молекул.

Равновесное МВР в первом приближении имеет вид

$$N_j = A \cdot \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 - \gamma j \right), \quad (1)$$

где A и γ — параметры распределения, α — степень набухания полимерного клубка со степенью полимеризации j . Степень набухания α , вообще говоря, нелинейно связана с длиной макромолекулы, и это предопределяет особенности распределения (1). Согласно теории Флори, зависимость α от j в первом приближении дается уравнением

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C \cdot j^{0.5}$$

Параметр γ однозначно связан со среднечисленной степенью полимеризации и может быть найден из соотношения

$$P_n = \frac{\sum_{j=1}^n j N_j}{\sum_{j=1}^n N_j} = \frac{\sum_{j=1}^n j \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 - \gamma j \right)}{\sum_{j=1}^n \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 - \gamma j \right)} \quad (2)$$

Параметр A определяется либо общим числом макромолекул в системе N , если N_j — ненормированная функция распределения

$$N = A \cdot \sum_{j=1}^n \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 - \gamma j \right), \quad (3)$$

либо A представляет собой нормировочный множитель функции распределения

$$1 = A \cdot \sum_{j=1}^n \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 - \gamma j \right) \quad (4)$$

Здесь величина a является максимально возможной в данной системе степенью полимеризации макромолекул и равна общему числу мономерных звеньев в системе, т. е. $a = N \cdot P_n$. Обычно N , достаточно быстро убывает с ростом длины молекулы, суммы в уравнениях (2) и (3) имеют предел при $a \rightarrow \infty$, и для любых реальных систем можно считать, что j меняется не от 1 до a , а от 1 до ∞ , т. е. α достаточно велико. Однако анализ распределения (1) показал, что не при любых значениях среднечисленного молекулярного веса можно пользоваться таким предположением. Существует критическое значение среднечисленной степени полимеризации (P_n^{kp}), при которой и при $P_n < P_n^{kp}$ еще можно пользоваться указанным приближением. Значения $P_n < P_n^{kp}$ соответствуют положительным значениям параметра γ , критическая степень полимеризации $\gamma = 0$, и соответствующее равновесное МВР имеет вид

$$N_j^{kp} = A \cdot \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 \right) \quad (5)$$

Молекулярным весам выше критического соответствуют отрицательные значения γ в уравнении (3). Так как при больших значениях j $a \sim j^{0.1}$, то при $\gamma < 0$ N_j проходит через минимум и при больших j (в зависимости от величины γ) начинает увеличиваться с ростом j . Следовательно, в этом случае важную роль играет верхний предел изменения j (т. е. величина a), и замена верхнего предела в суммах уравнений (2) и (3) на ∞ теряет смысл. Какой же вид имеет функция распределения вблизи и выше критической точки, т. е. при $P_n > P_n^{kp}$? Заметим, что для любой реальной системы $P_n \ll a$ и, следовательно, макромолекул, имеющих степень полимеризации порядка a , должно быть достаточно мало

$$\exp \left\{ -\frac{5}{2} a^2(a) + \ln \alpha^3(a) + a|\gamma| \right\} \ll \int_0^a \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 + |\gamma|j \right) dj$$

Здесь $|\gamma|$ — абсолютная величина γ , и суммирование в (3) и везде в дальнейшем заменено на интегрирование по j . Однако масса полимера, сосредоточенная в макромолекулах длиной a , может составить значительную долю от общей массы полимера, т. е. распределение может иметь вид, представленный на рис. 1. При этом под N_j надо понимать математическое ожидание макромолекул длиной j , а не количество или долю таких молекул.

Разложив $e^{-\gamma j}$ в ряд по степеням γj , получим при $\gamma < 0$

$$N_j = A \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 \right) \left[1 + |\gamma|j + \frac{(\gamma j)^2}{2} + \dots \right] \quad (6)$$

Будем считать, что N_j — ненормированная функция распределения. Тогда общее количество полимерных молекул N и мономерных звеньев a равно

$$N = A \int_0^\infty j \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 \right) dj + A |\gamma| \int_0^\infty j \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 \right) dj + \dots \quad (7)$$

$$a = A \int_0^\infty j \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 \right) dj + A |\gamma| \int_0^\infty j^2 \exp \left(-\frac{5}{2} a^2 + \ln \alpha^3 \right) dj + \dots \quad (8)$$

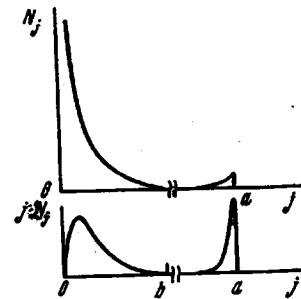


Рис. 1. Схематическое изображение числовой N_j и весовой jN_j функции МВР выше критической точки

При $P_n > P_n^{kp}$ распределение вблизи критической точки имеет вид, представленный на рис. 1. При этом под N_j надо понимать математическое ожидание макромолекул длиной j , а не количество или долю таких молекул.

Найдем распределение в окрестности критической точки. Выберем величину γ так, чтобы выполнялось условие $\frac{(\gamma j)^2}{2} \ll |\gamma|j$ для любого j , т. е.

$$\frac{|\gamma|a}{2} \ll 1 \quad (9)$$

Тогда в распределении (6) можно ограничиться двумя первыми членами разложения

$$N_j = A \exp\left(-\frac{5}{2}a^2 + \ln a^3\right) [1 + |\gamma|j] \quad (10)$$

Подставляя (10) в (2) и (3) и заменяя суммирование на интегрирование, находим выражения для $|\gamma|$ и A

$$|\gamma| = \frac{P_n - P_n^{kp}}{P_n^{kp}(P_w^{kp} - P_n)} \approx \frac{P_n - P_n^{kp}}{P_n^{kp} \cdot P_w^{kp}};$$

$$A \approx \frac{N \cdot P_w^{kp}}{P_w^{kp} + P_n - P_n^{kp}} \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{5}{2}a^2 + \ln a^3\right) dj \right)^{-1} \text{ при } P_n \ll P_w^{kp},$$

где P_w^{kp} , P_n^{kp} — средневесовая и среднечисленная степени полимеризации распределения (5) соответственно. Окончательно получаем вид распределения

$$N_j = \frac{N \cdot P_w^{kp}}{P_w^{kp} + P_n - P_n^{kp}} \left(\int_0^\infty \exp\left(-\frac{5}{2}a^2 + \ln a^3\right) dj \right)^{-1} \cdot \exp\left(-\frac{5}{2}a^2 + \ln a^3\right) \left[1 + \frac{P_n - P_n^{kp}}{P_n^{kp} P_w^{kp}} j \right] \quad (11)$$

Однако в реальных системах условие (9) выполняется лишь для очень малых $|\gamma|$, т. е. в очень небольшой окрестности критической точки $\left(P_n - P_n^{kp} \ll \frac{P_n^{kp} \cdot P_w^{kp}}{a}\right)$, причем чем больше a , тем в меньшей окрестности критической точки справедливо (9) и, следовательно, вид распределения (11).

Для больших значений молекулярного веса нельзя ограничиваться двумя членами разложения (6), необходимо учитывать большее число членов разложения, и уравнение для определения величины $|\gamma|$ превращается в многочлен высокой степени по $|\gamma|$. Однако и в этом случае при увеличении a уменьшается область, в которой можно пользоваться таким приближением.

Рассмотрим теперь равновесное МВР выше критической точки другим способом. Разобъем интервал изменения $0 < j \leq a$ на два интервала $0 < j \leq b$ и $b < j \leq a$ (рис. 1) таким образом, чтобы первые два момента

критического распределения (5) сходились до b , т. е. $\int_b^\infty j^2 \Psi(j) dj \ll \int_0^\infty j^2 \Psi(j) dj$,

где $\Psi(j) = a^3 \exp\left(-\frac{5}{2}a^2\right)$, и выполнялось условие $b \ll a$. Одновременное выполнение обоих условий возможно для достаточно больших значений a . Заметим, что в интервале $j \leq a$ при $a \cdot |\gamma| \gg 1$ (12) функция $\Psi(j)$ меняется значительно медленнее, чем $e^{|\gamma|j}$. Поэтому заменим распределение (1) на

$$N_j = \begin{cases} A\Psi(j) & \text{при } 0 < j \leq b \\ A\Psi(a) \cdot e^{|\gamma|j} & \text{при } b < j \leq a \end{cases} \quad (13)$$

Для не слишком больших значений среднечисленного молекулярного веса

$P_n \ll a$ получаем уравнения для определения $|\gamma|$ и A

$$P_n = P_n^{kp} + \frac{\psi(a)a}{|\gamma|} \exp(|\gamma|a) \quad (14)$$

$$N = A \int_0^\infty \psi(j) dj + A \frac{\psi(a)}{|\gamma|} \exp(|\gamma|a) \approx A \int_0^\infty \psi(j) dj \quad (15)$$

Таким образом, полимер в этом случае состоит фактически из двух частей, как это показано на рис. 1. Доля мономерных звеньев, содержащихся в длинных макромолекулах, равна $\frac{M_a}{a} = 1 - \frac{P_n^{kp}}{P_n}$ и увеличивается с ростом P_n (рис. 2). При этом средняя степень полимеризации этой части полимера практически равна a . Поэтому число таких молекул N_a (точнее говоря, математическое ожидание их обнаружения в каждый момент времени, так как $N_a < 1$) равно

$$N_a = 1 - \frac{P_n^{kp}}{P_n}, \text{ а доля от общего числа}$$

макромолекул $\frac{N_a}{N} = \frac{P_n - P_n^{kp}}{a}$. Распределение (13) оказывается весьма широким, и отношение P_w/P_n для него равно

$$\frac{P_w}{P_n} = \frac{P_w^{kp} \cdot P_n^{kp}}{P_n^2} + \frac{a}{P_n} \left(1 - \frac{P_n^{kp}}{P_n}\right) \quad (16)$$

Только тогда, когда практически весь полимер находится в виде длинных молекул, т. е. $P_n \approx a$, распределение становится узким и $P_w/P_n \rightarrow 1$. Заметим, что все это рассмотрение справедливо при $a \cdot |\gamma| \gg 1$ (12), что, однако, в реальных системах выполняется даже для P_n , весьма близких к P_n^{kp} , и при $a \rightarrow \infty$ область, в которой выполняется условие (12), расширяется до P_n^{kp} .

Таким образом, для систем с большим количеством частиц распределение (13) является достаточно хорошим приближением истинного равновесного МВР при $P_n > P_n^{kp}$.

Термические характеристики полимерного раствора, в котором идут обменные реакции, вблизи критической точки.

Рассматривается разбавленный раствор полимера, в котором можно пренебречь межмолекулярными взаимодействиями полимерных молекул друг с другом. В этом случае свободная энергия полимера в растворе равна

$$F = \sum N_i F_i + kT \sum N_i \ln N_i,$$

где N_i — молекулярно-весовое распределение, F_i — свободная энергия макромолекулы со степенью полимеризации i . В дальнейшем будем изменять энергию в единицах kT , т. е.

$$f = \sum N_i f_i + \sum N_i \ln N_i, \quad (17)$$

Предположим, что в системе протекают обменные реакции, приводящие систему при каждой температуре в равновесное состояние, т. е. N_i — равновесное МВР.

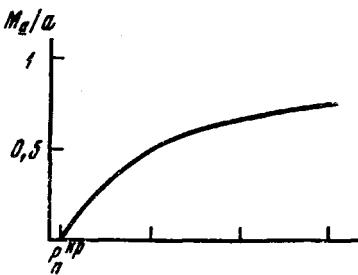


Рис. 2. Зависимость доли мономерных звеньев M_a/a , содержащихся в длинных макромолекулах, от среднечисленной степени полимеризации P_n

В работе [1] было показано, что свободная энергия макромолекулы в первом приближении может быть записана в виде

$$f_j = f_0 + j f_1 + \frac{5}{2} \alpha^2 - \ln \alpha^3, \quad (18)$$

где f_0, f_1 — энергия, определяющаяся концевыми группами и внутренними звенями макромолекулы соответственно. Имеется в виду та доля свободной энергии, которая линейно связана с длиной молекулы, α — степень набухания данной молекулы. Равновесное МВР имеет вид (1). Подставляя (18) и (1) в (17), получаем с учетом (3)

$$f = f_0 N + f_1 N P_n - \gamma N P_n + N \ln A$$

Предположим, что все производные f_0 и f_1 непрерывно меняются с температурой, и будем в дальнейшем рассматривать лишь часть свободной энергии $\Delta f = N \ln A - \gamma N P_n$ или в расчете на одно мономерное звено

$$\Delta f_{\text{зв}} = \frac{\ln A}{P_n} - \gamma \quad (19)$$

Для выражения зависимости степени набухания α от длины макромолекулы и температуры будем пользоваться теорией Флори, т. е.

$$\alpha^5 - \alpha^3 = C(T) \cdot j^{0.5} \quad (20)$$

Предположим, что $C(T)$ непрерывно и гладко меняется с температурой, и будем в дальнейшем анализировать поведение свободной энергии при изменении C .

Каждой температуре, т. е. каждому значению C , соответствует некоторое значение критического среднечисленного молекулярного веса или степени полимеризации $P_n^{\text{кр}}(T)$. Аналогичным образом для системы, имеющей среднечисленную степень полимеризации P_n , в данном растворителе может существовать критическая температура $T_{\text{кр}}$, при которой $P_n^{\text{кр}}(T_{\text{кр}}) = P_n$. Критическое МВР описывается уравнением (5). Задача состоит в том, чтобы проанализировать поведение $\Delta F_{\text{зв}}$ и его производных по T выше и ниже $T_{\text{кр}}$ (или $C_{\text{кр}}$) и определить характер изменения термодинамических параметров около критической точки. Найдем зависимость $P_n^{\text{кр}}$ от C . По определению

$$P_n^{\text{кр}} = \frac{\int j A \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 \right)^1 d j}{\int A \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 + \ln \alpha^3 \right) d j}$$

Для достаточно больших α верхний предел в интегралах можно заменить на бесконечность, так как оба интеграла сходятся. Выражая j и dj через α и $d\alpha$ с помощью выражения (20), находим

$$P_n^{\text{кр}} = \frac{C_0}{C^2(T)}, \quad (21)$$

$$\int_1^\infty \alpha^{14} (5\alpha^2 - 3) (\alpha^2 - 1)^2 \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 \right) d\alpha$$

где $C_0 = \int_1^\infty \alpha^5 (5\alpha^2 - 3) (\alpha^2 - 1) \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 \right) d\alpha$ — постоянная величина.

$$\int_1^\infty \alpha^5 (5\alpha^2 - 3) (\alpha^2 - 1) \exp \left(-\frac{5}{2} \alpha^2 \right) d\alpha$$

На рис. 3 приведена зависимость $P_n^{\text{кр}}$ от C .

Рассмотрим сначала область температур, где выполняется условие $C > C_{kp}$ для системы с заданной среднечисленной степенью полимеризации P_n , т. е. область, где $P_n^{kp} < P_n$.

Как было показано выше, в этой области средних молекулярных весов равновесное МВР можно представить в виде

$$N_i = \begin{cases} A\psi(j) & \text{при } 0 < j < b \\ A\psi(a)e^{|\gamma|j} & \text{при } b < j < a, \end{cases} \quad (13)$$

где $\psi(j) = a^3 \cdot e^{-\frac{5}{2}a^2}$, а b выбирается из условий $b \ll a$ и $\int_0^\infty j^2 \psi(j) dj \gg$

$\gg \int_b^\infty j^2 \psi(j) dj$, что возможно для больших значений a . В этом случае условия сохранения количества макромолекул и мономерных звеньев имеют вид

$$a \approx A \int_0^\infty j \psi(j) dj + A\psi(a) \frac{a}{|\gamma|} e^{|\gamma|a}$$

$$N \approx A \int_0^\infty \psi(j) dj \text{ при } P_n \ll a$$

Выражая j и dj через a и da с помощью уравнения (20), перепишем уравнения (14) и (15) для определения $|\gamma|$ и A соответственно

$$P_n = \frac{C_0}{C^2(T)} + \frac{a \cdot C^2(T) \cdot \psi(a)}{2|\gamma| \cdot C_1} \cdot e^{a|\gamma|} \quad (22)^*$$

$$N = \frac{2AC_1}{C^2(T)}, \quad (23)$$

где $C_1 = \int_1^\infty a^8 (5a^2 - 3)(a^2 - 1) \exp\left(-\frac{5}{2}a^2\right) da = \text{константа}$

Для среднечисленных степеней полимеризации $P_n^{kp} \leq P_n$ параметр γ меняется в очень узком интервале значений и стремится к 0 при $a \rightarrow \infty$. Действительно, для больших $a - \ln \psi(a) \gg \ln P_n$ и значение параметра γ можно оценить из уравнения

$$-\ln|\gamma| + a|\gamma| \approx -\ln \psi(a) - \ln a$$

или учитывая, что при больших a $a^5(a) \gg a^3(a)$, находим

$$a|\gamma| \approx 2.5 \cdot C^{0.4} \cdot a^{0.2} \text{ и } |\gamma| \approx 2.5 \cdot C^{0.4} \cdot a^{-0.8}$$

Из этой оценки следует, что для любого P_n при $a \rightarrow \infty$, $a|\gamma| \rightarrow \infty$ и $|\gamma| \rightarrow 0$. Ситуация в данном случае, по-видимому, аналогична, например, плавлению твердого тела. Для анализа явления, аналогичного плавлению идеального кристалла, необходимо провести предельный переход $a \rightarrow \infty$, так же как в случае кристалла плавление при определенной температуре наблюдается только у идеального кристалла бесконечно большого размера.

Таким образом, выражение (19) при $a \rightarrow \infty$ превращается в

$$\Delta f_{zz} = \frac{\ln A}{P_n} = \frac{1}{P_n} \left[\ln \frac{N}{2C_1} + 2 \ln C(T) \right]^{**}$$

* Уравнение (22) относительно γ имеет два корня. Следует выбирать больший корень, удовлетворяющий условию $a|\gamma| \gg 1$. Второй корень является следствием сделанных приближений.

** Кажущееся бесконечное увеличение Δf_{zz} при $N \rightarrow \infty$ объясняется тем, что при увеличении N для сохранения постоянной концентрации полимера необходимо увеличивать объем системы, что приведет к изменению f_2 и f_1 и компенсации, так же как, например, в газах при увеличении объема газа увеличение статсуммы одной молекулы компенсируется перестановочным членом $N!$

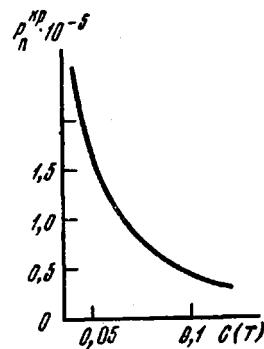


Рис. 3. Зависимость критической среднечисленной степени полимеризации от параметра C в уравнении $a^5 - a^3 = C \cdot j^{0.8}$

$$\Delta F_{\text{ss}} = \frac{kT}{P_n} \left[\ln \frac{N}{2C_1} + 2 \ln C(T) \right] \quad (24)$$

Откуда находим выражения для энтропии и теплоемкости

$$\Delta S_{\text{ss}} = - \frac{\partial \Delta F_{\text{ss}}}{\partial T} = - \frac{2kT}{P_n C} \cdot \frac{\partial C}{\partial T} - \frac{\Delta F_{\text{ss}}}{T} \quad (25)$$

$$c = T \frac{\partial S}{\partial T} = - \frac{2kT^2}{P_n C} \left[\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} - \frac{1}{C} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)^2 \right] + 2 \frac{\Delta F_{\text{ss}}}{T} + 2 \Delta S_{\text{ss}} \quad (26)$$

Рассмотрим теперь область температур, где $C < C_{\text{кр}}$ и, следовательно, $P_n < P_n^{\text{кр}}$. В этой области температур равновесное МВР описывается уравнением (1) при $\gamma > 0$. В этом случае $N_j \rightarrow 0$ при $j \rightarrow \infty$, и верхний предел в соответствующих интегралах можно заменить на ∞ , так как интегралы достаточно хорошо сходятся.

Заменяя j и dj на a и da согласно уравнению (20) в соответствующих интегралах, получаем уравнения для вычисления γ и A

$$P_n = \frac{1}{C^2} \frac{\int_1^\infty U(a) \chi(a) \exp \left[-\frac{\gamma}{C^2} U(a) \right] da}{\int_1^\infty \chi(a) \exp \left[-\frac{\gamma}{C^2} U(a) \right] da} \quad (27)$$

$$N = \frac{2A}{C^2} \int_1^\infty \chi(a) \exp \left[-\frac{\gamma}{C^2} U(a) \right] da, \quad (28)$$

где $U(a) = a^6(a^2 - 1)^2$ и $\chi(a) = a^8(5a^2 - 3)(a^2 - 1)e^{-\gamma/a^2}$.

Производные $\frac{d\gamma}{dC}$ и $\frac{dA}{dC}$ можно найти, дифференцируя (27) и (28)

по C . После преобразования получаем

$$\begin{aligned} \frac{d\gamma}{dC} &= - \frac{2}{C} \left(\frac{1}{P_w - P_n} - \gamma \right) \\ \frac{dA}{dC} &= \frac{NC}{\int_1^\infty \chi(a) \exp \left[-\frac{\gamma}{C^2} U(a) \right] da} \frac{P_w - 2P_n}{P_w - P_n} \end{aligned}$$

В критической точке $\gamma \rightarrow 0, A \rightarrow \frac{NC^2}{2C_1}$. Свободная энергия в критической точке меняется непрерывно и ΔF_{ss} равно

$$(\Delta F_{\text{ss}})_{\text{кр}} = \frac{kT}{P_n} \left[\ln \frac{N}{2C_1} + 2 \ln C_{\text{кр}} \right]$$

Энтропия может быть найдена дифференцированием ΔF_{ss} по T (см. (19))

$$\Delta S_{\text{ss}} = \left(\frac{d\gamma}{dC} - \frac{1}{P_n A} \frac{dA}{dC} \right) \frac{\partial C}{\partial T} kT - \frac{\Delta F_{\text{ss}}}{T} = -(1 - \gamma P_n) \frac{2kT}{CP_n} \frac{\partial C}{\partial T} - \frac{\Delta F_{\text{ss}}}{T} \quad (29)$$

При $C \rightarrow C_{kp}$, $\gamma \rightarrow 0$ и пределы ΔS_{zb} справа и слева (см. (25) и (29)) совпадают и равны

$$(\Delta S_{zb})_{kp} = -\frac{2kT_{kp}}{P_n C_{kp}} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{kp} - \left(\frac{\Delta F_{zb}}{T} \right)_{kp} \quad (30)$$

Таким образом, энтропия и, следовательно, энтальпия раствора полимера в критической точке меняются непрерывно. Теплоемкость раствора (точнее говоря, соответствующая часть теплоемкости) находится следующим образом

$$\begin{aligned} c = T \frac{\partial S}{\partial T} = & -kT^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)^2 \left[\frac{1}{P_n A} \frac{d^2 A}{dC^2} - \frac{1}{P_n A^2} \left(\frac{dA}{dC} \right)^2 - \frac{d^2 \gamma}{dC^2} \right] - \\ & - kT^2 \left(\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right) \left(\frac{1}{P_n A} \frac{dA}{dC} - \frac{d\gamma}{dC} \right) + 2 \frac{\Delta F_{zb}}{T} + 2\Delta S_{zb} \end{aligned} \quad (31)$$

Определив $\frac{d^2 \gamma}{dC^2}$ и $\frac{d^2 A}{dC^2}$ вторым дифференцированием (27) и (28) и подставив в (31), находим c в критической точке

$$\begin{aligned} c_{kp} = & kT^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{kp}^2 \left\{ \frac{2}{P_n C_{kp}^2} - \frac{4}{C_{kp}^2 (P_w - P_n)} \right\} - \\ & - \frac{2kT^2}{P_n C_{kp}} \left(\frac{\partial^2 C}{\partial T^2} \right)_{kp} + 2 \frac{\Delta F_{zb}}{T} + 2\Delta S_{zb} \end{aligned} \quad (32)$$

Сравнивая (26) и (32)*, обнаруживаем, что теплоемкость в критической точке меняется скачком, и скачок теплоемкости равен

$$\Delta c = kT_{kp}^2 \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{kp}^2 \frac{4}{C_{kp}^2 (P_w^{kp} - P_n^{kp})} \approx \frac{4kT^2}{C_2} \left(\frac{\partial C}{\partial T} \right)_{kp}^2,$$

где $C_2 = \frac{1}{\int_1^\infty U(a)\chi(a)da}$ — константа.

Теплоемкость увеличивается при переходе от условий, соответствующих значениям $P_n < P_n^{kp}$ к $P_n > P_n^{kp}$, т. е. при увеличении C . Увеличение температуры, вообще говоря, может приводить как к увеличению, так и к уменьшению C . В первом случае при увеличении температуры теплоемкость увеличивается скачком, во втором — уменьшается.

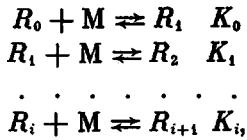
Таким образом, в растворе полимера в хорошем растворителе должен наблюдаться фазовый переход второго рода, если в растворе протекают обратимые реакции перераспределения длин макромолекул и при каждой температуре устанавливается равновесное МВР. Кроме того, среднечисленная степень полимеризации полимера должна, согласно уравнению (21), соответствовать области изменения $C(T)$ для данного растворителя. Как было показано в работе [4], для реальных систем это соответствует разумным значениям молекулярного веса.

Явления, аналогичные описанному выше, можно обнаружить и в термодинамике низкомолекулярных веществ. По-видимому, наиболее близкая аналогия — выпадение вещества из раствора в отдельную фазу. В этом

* Заметим, что (26) можно получить из (32) при $P_w \rightarrow \infty$. Последнее условие выполняется выше критической точки при $a \rightarrow \infty$ (см. (16)).

случае начало выделения новой фазы также соответствует скачку теплоемкости. Однако в рассмотренном нами случае разделения фаз не происходит. Возможно, это требует уточнения понятия фазы.

Зависимость равновесной концентрации мономера от среднечисленного молекулярного веса полимера. Наличие особой точки при $P_n = P_n^{\text{кр}}$ можно видеть и из зависимости равновесной концентрации мономера над полимером от молекулярного веса полимера. Предположим, что в системе протекают реакции присоединения молекул мономера ко всем макромолекулам и деполимеризация последних и устанавливается равновесие по схеме



где R_i — полимерные молекулы, содержащие i — звеньев мономера. K_i — соответствующие константы равновесия. Для больших значений i , т. е. для макромолекул, образующих гауссовские клубки в растворе, выражение для константы равновесия можно получить, подставив в выражение для K_i равновесную функцию распределения (1) и заменив $a^2(i+1) - a^2(i)$

$$[\mathbf{M}]_p K_i = \frac{R_{i+1}}{R_i}; \quad \ln K_i [\mathbf{M}]_p \approx -\left(5a - \frac{3}{a}\right) \frac{da}{di} - \gamma$$

При больших i $a \sim i^{0.1}$ и при $i \rightarrow \infty$ получаем (33) $\ln K_\infty [M]_p = -\gamma$, где $K_\infty = \lim_{i \rightarrow \infty} K_i$. Уравнение (33) определяет связь равновесной концентра-

ции мономера $[M]_0$, и среднечисленной степени полимеризации (P_n) , так как γ и P_n связаны уравнением (2).

В идеальном растворителе (θ — точка) $\gamma = -\ln [1 - (1/P_n)] \approx 1/P_n$ и уравнение (33) переходит в формулу Тобольского $[M]_p \cdot K_\infty = 1 - (1/P_n)$. В этом случае $K_\infty = K_i$. Вообще говоря, для больших молекулярных весов $\gamma \ll 1$ и равновесная концентрация мономера ($[M]_p \approx \approx 1/K_\infty$) очень слабо зависит от молекулярного веса для любого растворителя. Растворитель влияет на весьма тонкие эффекты строгой зависимости $[M]_p$ от P_n (конечно, и на K_∞ , т. е. на абсолютное значение $[M]_p$). В частности, в идеальном растворе или концентрированном растворе ($K_i = \text{const}$) равенство $[M]_p = 1/K_\infty$ достигается лишь при $P_n \rightarrow \infty$, а в хорошем растворителе при $P_n = P_n^{kp}$. Выше критической точки величина $|\gamma|$ очень мала и стремится к нулю при $a \rightarrow \infty$. Поэтому выше критической точки также выполняется равенство $[M]_p = 1/K_\infty$. При изменении P_n γ меняется непрерывно. Производная $\frac{d\gamma}{dP_n}$ может быть найдена дифференцированием уравнения (2) по γ . В результате получаем

$$\frac{d\gamma}{dP_n} = \frac{1}{P_n(P_n - P_w)} \quad (34)$$

При $\gamma > 0$ и $\gamma \rightarrow 0$ $\frac{d\gamma}{dP_n} \rightarrow \frac{1}{P_n^{kp}(P_n^{kp} - P_w^{kp})}$. При $\gamma < 0$, т. е. выше

критической точки, и при $a \rightarrow \infty$ $\gamma \rightarrow 0$, следовательно и $\frac{d\gamma}{dP_n} \rightarrow 0$. Это видно из формулы (34), так как при $P_n > P_n^{kp}$ и $a \rightarrow \infty$, $P_w \rightarrow \infty$ (см.

(16)). Таким образом, для системы с большим количеством частиц ($a \rightarrow \infty$) в критической точке наблюдается скачок производной $\frac{d\gamma}{dP_n}$, что также свидетельствует о существовании в этой точке фазового перехода.

Выводы

1. Равновесное молекулярно-весовое распределение полимера в разбавленном растворе хорошего растворителя выше критической точки имеет бимодальный характер. На фоне «критического» распределения появляются очень длинные макромолекулы. Доля мономерных звеньев, сосредоточенная в них, увеличивается с ростом среднечисленного молекулярного веса (P_n) и равна $1 - \frac{P_n^{kp}}{P_n}$.

2. Найдено изменение свободной энергии, энтропии и теплоемкости полимерного раствора, в котором протекают обменные реакции, приводящие к равновесному молекулярно-весовому распределению, вблизи критической точки и показано, что энтропия меняется непрерывно, а теплоемкость испытывает скачок, т. е. критическая точка является фазовым переходом второго рода.

3. Найдена зависимость равновесной концентрации мономера от средней степени полимеризации полимера в разбавленном растворе хорошего растворителя. Характер зависимости подтверждает существование фазового перехода в критической точке.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1 IX 1969

Литература

1. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., А11, 1893, 1969.
2. Ал. Ал. Берлин, А. А. Саядян, Н. С. Ениколопян, Высокомолек. соед., Б12, 16, 1970.

PHASE TRANSITION IN DILUTED SOLUTION OF POLYMER WHERE REVERSIBLE REACTIONS OF REDISTRIBUTION OF THE MOLECULES ON THE LENGTH OCCUR

Al. Al. Berlin, A. A. Sayadyan, N. S. Enikolopyan

Summary

Thermodynamical analysis of diluted solution of polymer in good solvent with account to exchange reactions resulting in equilibrium molecular weight distribution is carried out. It has been shown that in such a solution peculiar points exist which is the second order phase transition (sudden change of specific heat capacity).
