

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 5

УДК 541.64:536

## ТЕРМОДИНАМИКА ИОНОМЕРОВ

*O. A. Пономарев, И. А. Ионова*

Методом функций распределения получены необходимые условия образования кластеров в иономерах, которые заключаются в том, что разные ионы должны по-разному взаимодействовать со средой. В этих условиях образование кластеров энергетически выгодно и приводит к «фазовому» переходу, когда ионы распределяются неравномерно по образцу полимера. Эта неравномерность, однако, не слишком велика, так как ей противостоят эластические силы, препятствующие смещению иона из положения равновесия. Полученные двух- и одночастичные функции распределения используются для вычисления свободной энергии. Выясняется влияние ионов на смещение температуры размягчения, при этом используются методы теории слабых растворов, и считается, что между фазами имеется равновесие. Результаты сравниваются с опытами.

К настоящему времени проведены обширные исследования свойств иономеров, однако еще до конца не выяснены свойства фаз, появляющихся в них в разных температурных интервалах, а также процессы образования кластеров. Введение карбоксильных групп с последующей их ионизацией катионами коренным образом меняет надмолекулярную структуру полимеров и межмолекулярное взаимодействие цепей вследствие появления новых видов взаимодействия — водородных и ионных связей. В твердом состоянии иономеры напоминают спицые полимеры, а в расплаве ведут себя как термопласти.

Фазовый переход при этом трактуется как переход из полностью неупорядоченного в частично упорядоченное состояние системы. Предельным случаем такого упорядочения является пачечная структура аморфных полимеров [1]. В данной работе рассмотрены условия, необходимые для образования кластеров, или агрегаций ионов, которые, вероятно, определяют термопластичность иономеров; проведено сравнительное изучение высокотемпературного состояния иономеров в области температуры размягчения и текучести, а также рассмотрено влияние концентрации ионных групп на температуру размягчения и свойства иономеров.

### Результаты и их обсуждение

**Модель иономера.** Иономеры являются сополимерами  $\alpha$ -олефинов или винильных мономеров с непредельными кислотами, часть карбоксильных групп которых превращена в солевые. Предполагаемая структура иономера приведена на рис. 1. Наличие нарушений в регулярности строения макромолекул, связанное с введением групп  $\text{COO}^-\text{M}^+$  ( $\text{M}$  — металл), приводит к появлению новых неупорядоченных или плохо упорядоченных областей [2]. Электростатическое отталкивание групп  $\text{COO}^-$  от равновесного положения приводит к появлению эластической силы энтропийного происхождения с потенциальной энергией

$$V_i = \sum_{ai} \frac{3kT}{2h_{ai}^2} (q_{ai} - q_{ai}^0)^2, \quad (1.1)$$

где  $kT$  — температура в энергетических единицах;  $h_{ai}$  — длина цепи, связанная с  $i$  ионом сорта  $a$ ;  $q_{ai}$ ,  $q_{ai}^0$  — произвольное и равновесное положения этого иона.

При высоких температурах положение ионов можно приближенно считать равномерным по всей массе полимерного образца. На ионы обоих знаков действует выталкивающая сила, связанная с разным взаимодействием углеводородных цепей друг с другом и с ионами. Это взаимодействие приводит к эффективному притяжению между ионами, стабилизации компактных образований — кластеров — и определяется модельным выражением

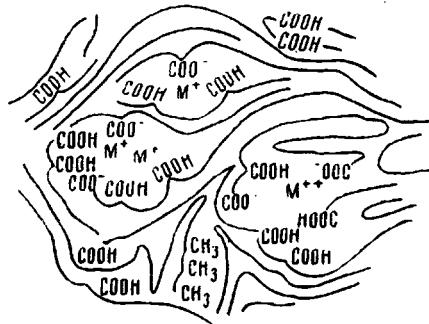


Рис. 1. Предполагаемая модель иономера

$$V_2 = \frac{1}{2} \sum_{abij} \frac{Z_a Z_b}{\epsilon r_{ij}} \times$$

$$\times (e^{-\alpha r_{ij}} - e^{-\alpha_{ab} r_{ij}}), \quad (1.2)$$

где  $Z_a$  — заряд иона в единицах электронного заряда;  $\epsilon$  — диэлектрическая постоянная, приближенно учитываящая влияние полимера без солевых групп на взаимодействие ионов;  $r_{ij} = |q_{ai} - q_{bj}|$  — расстояние между ионами;  $\alpha$ ,  $\alpha_{ab}$  — параметры, учитывающие величину притяжения между ионами.

Между зарядами, находящимися в макромолекуле и низкомолекулярными противоионами, имеет место сильное электростатическое взаимодействие, энергия которого определяется по формуле [3]

$$V_3 = \frac{1}{2} \sum_{a, b, i, j} \frac{Z_a Z_b}{\epsilon r_{ij}} (1 - e^{-\alpha r_{ij}}), \quad (1.3)$$

где  $\alpha$  — вариационный параметр, учитывающий отталкивание ионов на малых расстояниях ( $0 < \alpha < \infty$ ).

Иономер в целом электронейтрален

$$\sum_{a, i} Z_a = \sum_a Z_a n_a = 0, \quad (1.4)$$

где  $n_a$  — число ионов сорта  $a$ .

Складывая  $V_2$  и  $V_3$ , имеем

$$V = V_2 + V_3 = \frac{1}{2} \sum_{a, b, i, j} \Phi_{ab} (|q_{ai} - q_{bj}|), \quad (1.5)$$

где

$$\Phi_{ab} (r) = \frac{Z_a Z_b}{\epsilon r} (1 - e^{-\alpha_{ab} r})$$

Полный гамильтониан, описывающий иономер, имеет вид

$$H = H_n + U, \quad (1.6)$$

где

$$U = kT \sum_{ai} \Phi_a (q_{ai}) + \frac{1}{2} \sum_{a, b, i, j} \Phi_{ab} (|q_{ai} - q_{bj}|)$$

$$\Phi_a (q_{ai}) = \frac{3}{2} h_{ai}^{-2} (q_{ai} - q_{ai}^0)^2, \quad (1.7)$$

где  $H_n$  — гамильтониан полимера без ионных групп;  $U$  — потенциальная энергия ионов.

**Образование кластеров.** Как будет показано ниже, кластеры образуются, когда концентрация ионов достаточно велика. В концентрированных растворах электролитов, когда ионы сближаются на расстояние, при котором потенциальная энергия оказывается больше кинетической, происходит образование ионной пары или квазимолекулы. Одним из наиболее серьезных ограничений существующих теорий электролитов, основанных на моделях, является отсутствие учета образования ионных пар между ионами. Этот недостаток может быть устранен последовательным применением принципов статистической механики, например, использованием метода функций распределения Боголюбова [4].

Введем последовательность функций распределения

$$\begin{aligned} F_a(q_1) &= V \int P dq_2 \dots dq_N \\ F_{ab}(q_1 q_2) &= V^2 \int P dq_3 \dots dq_N, \end{aligned} \quad (2.1)$$

где

$$P = Q^{-1} \exp \{-U/kT\}, \quad Q = \int \exp \{-U/kT\} dq_1 \dots dq_N$$

В дальнейшем их удобно представить в виде

$$F_a(q_1) = f_a(q_1) \varphi_a(q_1), \quad \varphi_a(q_1) = \exp \{-\Phi_a(q_1)\} \quad (2.2)$$

$$F_{ab}(q_1 q_2) = \varphi_a(q_1) \varphi_b(q_2) [f_a(q_1) f_b(q_2) + v f_{ab}(q_1 q_2)] \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} F_{abc}(q_1 q_2 q_3) &= \varphi_a(q_1) \varphi_b(q_2) \varphi_c(q_3) \{f_a(q_1) f_b(q_2) f_c(q_3) + \\ &+ v [f_a(q_1) f_{bc}(q_2 q_3) + f_b(q_2) f_{ac}(q_1 q_3) + f_c(q_3) f_{ab}(q_1 q_2)] + \\ &+ v^2 f_{abc}(q_1 q_2 q_3)\}, \end{aligned} \quad (2.4)$$

где  $v = V/N$  ( $N \rightarrow \infty$ ,  $V \rightarrow \infty$ ,  $v \rightarrow \text{const}$ ) — удельный объем, приходящийся на один ион.

Исходя из соотношения

$$\frac{\partial P}{\partial q_{a1}^\alpha} + \frac{1}{kT} \frac{\partial U}{\partial q_{a1}^\alpha} P = 0, \quad (2.5)$$

умножая его на  $V^s$ , интегрируя по  $dq_{s+1} \dots dq_N$  и переходя к пределу  $N \rightarrow \infty$ , имеем уравнения

$$\frac{\partial f_a(q_1)}{\partial q_{a1}^\alpha} + \sum_c n_c \int \varphi_c(q_3) \frac{\partial \psi_{ac}}{\partial q_a^\alpha} [f_a(q_1) f_c(q_3) + v f_{ab}(q_1 q_3)] dq_3 = 0 \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f_{ab}(q_1 q_2)}{\partial q_{a1}^\alpha} &+ \psi_{ab} [f_a(q_1) f_b(q_2) + v f_{ab}(q_1 q_2)] + \sum_c n_c \int \varphi_c(q_3) \frac{\partial \psi_{ac}}{\partial q_{a1}^\alpha} [f_a f_{bc} + \\ &+ f_b f_{ac} + f_c f_{ab} + v f_{abc}] dq_3, \end{aligned} \quad (2.7)$$

где

$$\psi_{ab}(q_1 - q_2) = \frac{1}{\epsilon v k T} \Phi_{ab}(q_1 - q_2), \quad q_{a1}^1 \equiv x_{a1}, \quad q_{a1}^1 \equiv y_{a1}, \dots,$$

с начальными условиями

$$v^{-1} \int F_a(q) dq = 1, \quad v^{-2} \int F_{ab}(q_1 q_2) dq_1 dq_2 = 1 \quad (2.8)$$

Образование кластеров приводит к тому, что ионы макромолекул распределяются неравномерно по полимеру. Допуская возможность как однородного, так и неоднородного решения и, применяя метод Ляпунова [5], ищем решение нелинейного уравнения (2.6) в нулевом приближении по  $v$

в виде

$$f_a^0(q) = [1 + a_1(e^{ibq} + e^{-ibq}) + \dots] \quad (2.9)$$

Ограничиваюсь учетом лишь медленно меняющихся членов и вынося  $\bar{\Phi}_c$  по теореме о среднем за знак интеграла, получаем после подстановки (2.4) в (2.6) два решения

$$a_1 b^\alpha = 0$$

и

$$1 + 4\pi \sum_c n_c \bar{\Phi}_c \psi_{ac}(b) = 0, \quad (2.10)$$

где

$$\psi_{ac}(b) = \frac{2}{\pi} \frac{Z_a Z_b}{k T e v} \frac{\alpha_{ac}^2}{b^2 (b^2 + \alpha_{ac}^2)}. \quad (2.11)$$

Первое решение соответствует пространственно однородному распределению ионов, а второе соответствует случаю образования кластеров. Размер кластера пропорционален  $b^{-1}$ . При  $b^2 \ll \alpha_{ac}^2$  уравнение (2.10) не имеет решений. Поэтому слишком большие кластеры образоваться не могут. Концентрации ионов, необходимые для образования кластеров, должны быть достаточно велики. Эластические силы, как следует из уравнения (2.10), играют большую роль в образовании кластеров. При образовании их совершается работа изгиба цепи между ионами СОО<sup>-</sup> от расстояния, соответствующего однородному распределению, до расстояния, соответствующего кластеру. При температуре выше критической кластеры разрушаются. Образование кластеров затруднено при больших  $\varepsilon$ .

В противоречие с предположением Айзенберга [6] из уравнений (2.10), (2.11) и условий электронейтральности следует, что кулоновские и эластические силы не могут привести к образованию кластеров. Действительно, при  $\alpha_{ac} = \alpha$  уравнение (2.10) не имеет решения и возможно лишь однородное распределение ионов в пространстве. Величины  $a$  и  $b$  определяются из минимума свободной энергии. Кластер проявляется как спивка, а параметр  $b$  определяет число спивков.

Кластер, который по размерам  $l \sim 400$  Å, имеет достаточное количество ионов, чтобы его можно было приближенно рассматривать как новую фазу. Влияние поверхности можно учесть по известным методам [7], а распределение ионов в кластере приближенно считать равномерным. К кластеру можно применить все рассуждения этого раздела и получить условия типа (2.10) образования «подкластеров» в кластере. Однако, так как  $b \geq l^{-1}$ , то условие (2.10) выполняется при более низкой температуре. Если распад на «подкластеры» оказывается энергетически выгодным, то «иерархия распадения» на подкластеры может быть продолжена. Подробное исследование этого явления будет проведено специально.

**Свободная энергия и химические потенциалы иономера.** Выберем однородную часть образца и получим для нее бинарную функцию распределения, через которую можно выразить термодинамические потенциалы. Для однородной части  $f_a(q) = 1$ , а для  $f_{ab}$  из (2.7) с точностью до членов нулевого порядка по  $v$  имеем при  $\alpha_{ac} = \alpha$

$$f_{ab}(q_1 - q_2) + \psi_{ab}(q_1 - q_2) + \sum_c n_c \bar{\Phi}_c \int \psi_{ac}(q_1 - q_3) f_{bc}(q_2 - q_3) dq_3 = 0 \quad (3.1)$$

Решение этого уравнения имеет вид

$$f_{ab}(r) = - \frac{Z_a Z_b p^2 k^2}{4\pi \sum_{c \in t} (Z_c^2 \bar{\Phi}_c n_c)} \frac{1}{p^2 - k^2} \frac{e^{-kr} - e^{-pr}}{r}, \quad (3.2)$$

где

$$p = \frac{1}{2} \alpha (\gamma_+ + \gamma_-); \quad k = \frac{1}{2} \alpha (\gamma_+ - \gamma_-)$$

$$\gamma_{\pm} = \sqrt{1 \pm 2/\alpha r_d}, \quad r_d^{-2} = 4\pi (kT\epsilon v)^{-1} \sum_{c,i} Z_c^2 n_c \bar{\Phi}_c.$$

Теперь для ординарной и бинарной функций распределения имеем

$$F_{ai}(q) = a_{ai} \exp \{-\Phi_{ai}(q)\} \quad (3.3)$$

$$F_{aibj}(q_1 q_2) = a_{oi} a_{oj} \exp \{-\Phi_{ai}(q_1) - \Phi_{bj}(q_2)\} [1 + v f_{ab}(q_1 - q_2) + \dots] \quad (3.4)$$

$$a_{oi} = \left( \frac{2\pi h_{ai}^2}{3} \right)^{-\gamma_2}$$

Среднее значение потенциальной и ионной части свободной энергии легко вычисляется

$$\begin{aligned} U &= \frac{3VkT}{2} \sum_a n_a - \frac{V}{2} \sum_{ab} \frac{Z_a^2 Z_b^2 n_a n_b \bar{\Phi}_a \bar{\Phi}_b}{\epsilon \sum_c Z_c^2 n_c \bar{\Phi}_c} \times \\ &\times \left( \frac{1}{k} - \frac{1}{p} - \frac{1}{k + \alpha_{ab}} + \frac{1}{p + \alpha_{ab}} \right) \frac{p^2 k^2}{p^2 - k^2} \approx \\ &\approx \frac{3}{2} kT \sum_a N_a - \frac{1}{2} \sum_a \frac{(Z_a^2 \bar{\Phi}_a N_a)^{\gamma_2}}{\epsilon (V\epsilon)^{\gamma_2}}, \quad (p \gg k) \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$F_{\text{ион}} = \frac{3}{2} kT \sum_a N_a - \frac{3}{2} \epsilon^{-\gamma_2} \left( \frac{\pi}{kTV} \right)^{\gamma_2} \left( \sum_a Z_a^2 N_a \bar{\Phi}_a \right)^{\gamma_2}, \quad (p \gg k) \quad (3.6)$$

Термодинамический потенциал полимера меняется при внесении в него пары ионов на величину  $\sum_a \tilde{\Phi}_a(p, T)$ . При внесении  $N_a$  ионов каждого знака добавка становится равной  $\sum_a \tilde{\Phi}_a(p, T) N_a$  и появляется кулоновская часть взаимодействия, приводящая к выражению (4.6) для ионной части свободной энергии. Кроме того, имеет место неэлектростатическое взаимодействие ионов друг с другом через посредство среды, которое учитывается вторым вироидальным коэффициентом  $\beta_{ab}$ . Применяя обычные рассуждения теории растворов, получим для термодинамического потенциала иономера

$$\begin{aligned} \Phi &= N \mu_0 + \sum_a N_a kT \ln \frac{N_a}{eN} + \sum_a N_a \tilde{\Phi}_a + \frac{1}{2} \sum_{ab} \frac{N_a N_b}{V} \beta_{ab} - \frac{2}{3\epsilon^{\gamma_2}} \left( \frac{\pi}{kTV} \right)^{\gamma_2} \times \\ &\times \left( \sum_a N_a Z_a^2 \bar{\Phi}_a \right)^{\gamma_2} + \frac{3}{2} kT \sum_a N_a, \end{aligned} \quad (3.7)$$

где  $\mu_0$  — химический потенциал полимера без ионов,  $N$  — число динамических сегментов полимера. Химические потенциалы иономера и иона в случае одновалентных ионов имеют вид соответственно

$$\mu = \frac{\partial \Phi}{\partial N} = \mu_0 - 2kTc + \frac{1}{3} \left( \frac{\pi}{kTV\varepsilon^3} \right)^{1/2} \left( \sum_a \bar{\Phi}_a c \right)^{1/2} - Bc^2 \quad (3.8)$$

$$\mu_a = \frac{\partial \Phi}{\partial N_a} = kT \ln c + \psi_a(p, T) - \left( \frac{\pi}{kTV\varepsilon^3} \right)^{1/2} \left( \sum_a \bar{\Phi}_a c \right)^{1/2} + B_a c, \quad (3.9)$$

где  $c=N_a/N$  — концентрация ионов сорта  $a$ ,  $v=V/N$  — удельный объем полимера,  $B=\sum_{a,b} \beta_{ab}/2v$ ,  $B_a=\frac{1}{2v} \sum_b (\beta_{ab}+\beta_{ba})$ ,  $\psi=\bar{\psi}+3/kT$ .

**Смещение «фазового» равновесия в иономерах.** У макромолекулярных веществ обычно наблюдается область плавления, обусловленная наличием сложных внутренних напряжений и существованием различных форм структуры.

Тип перехода в полимере определяется с еще большими трудностями. Обычно на опыте не наблюдается обращение теплоемкости в бесконечность и плавление полимера относят к переходам второго рода [8]. Ниже будет предложен другой способ определения типа перехода. Термодинамический анализ процесса плавления показывает, что между жидкой, аморфной и кристаллической фазами существует равновесие [8].

Конечная длина любой реальной полимерной молекулы вносит в систему некоторый элемент беспорядка, обусловленный концами цепи, которые следует рассматривать как примеси [8—10]. Мы будем считать молекулу достаточно длинной и концевыми эффектами в первом приближении пренебрегаем.

Величины  $\mu_0$ ,  $\beta_{ab}$ ,  $\psi_a$  можно получить с помощью статистической механики [11]. Мы, однако, будем считать их параметрами.

Условием равновесия фаз в иономере будет постоянство температур, давлений (полагаем, что поверхность раздела фаз плоская) и химических потенциалов. Тогда имеем для фазы 1 и 2

$$\mu_1 = \mu_2, \quad (4.1)$$

что приводит к соотношению

$$\Delta S \Delta T + \frac{\Delta C_p}{T} (\Delta T)^2 + \dots = T \sum_a \bar{\Phi}_a (C_1 - C_2) - \frac{1}{3} \left( \frac{\pi}{kT} \left( \sum_c \bar{\Phi}_c \right)^3 \right)^{1/2} \times \\ \times \left[ \left( \frac{C_1^3}{\varepsilon_1^3 v_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{C_2^3}{\varepsilon_2^3 v_2} \right)^{1/2} \right] + B_1 C_1^2 + B_2 C_2^2, \quad (4.2)$$

где  $\Delta S=S_2-S_1$ ,  $\Delta C_p=C_{p2}-C_{p1}$ ,  $\Delta T=T_{kp}-T_{kp}^0$ .

Концентрация ионов в обеих фазах будет определяться равенством

$$\mu_{a1} = \mu_{a2}, \quad (4.3)$$

которое для малой концентрации и  $\Delta\psi/kT \ll 1$  приводит к величинам

$$C_1 = C \left( 1 + \frac{\Delta\psi}{2kT} \right), \quad C_2 = C \left( 1 - \frac{\Delta\psi}{2kT} \right), \quad (4.4)$$

где  $\Delta\psi = \psi_{a2} - \psi_{a1}$ .

Подставляя выражение (4.4) в (4.2), имеем после простых преобразований

$$\Delta S \Delta T + \frac{\Delta C_p}{T} (\Delta T)^2 = \alpha C - \beta C^{1/2} + \gamma C^2, \quad (4.5)$$

где

$$\alpha = \Delta \psi \sum_a \bar{\varphi}_a, \quad \beta = \frac{1}{3} \left( \frac{\pi}{kT} \left( \sum_c \bar{\varphi}_c \right)^3 \right)^{1/2} \left\{ \left( \frac{1}{\varepsilon_1^3 v_1} \right)^{1/2} - \left( \frac{1}{\varepsilon_2^3 v_2} \right)^{1/2} + \frac{3}{8kT} \alpha \left[ \left( \frac{1}{\varepsilon_1^3 v_1} \right)^{1/2} + \left( \frac{1}{\varepsilon_2^3 v_2} \right)^{1/2} \right] \right\},$$

$$\gamma = B_1 - B_2 + \frac{1}{2kT} (B_1 + B_2) \alpha.$$

Для перехода первого рода имеем

$$\Delta T \approx \frac{\alpha}{\Delta S} C - \beta / \Delta S C^{1/2} + \gamma / \Delta S C^2 \quad (4.6)$$

$$C_{\max} = \frac{3\beta}{8\gamma} - \left[ \frac{9\beta^2}{64\gamma^2} - \frac{\alpha}{2\gamma} \right]^{1/2}; \quad C_{\min} = \frac{3\beta}{8\gamma} + \left[ \frac{9\beta^2}{64\gamma^2} - \frac{\alpha}{2\gamma} \right]^{1/2}, \quad (4.7)$$

а для перехода второго рода

$$\Delta T = \left( \frac{T}{\Delta C_p} \right)^{1/2} [\alpha_1 C^{1/2} - \beta_1 C + \gamma_1 C^{3/2}] \quad (4.8)$$

$$C_{\max} = \frac{2}{3} \frac{\beta_1}{\gamma_1} - \left[ \frac{4\beta_1^2}{9\gamma_1^2} - \frac{2\alpha_1}{3\gamma_1} \right]^{1/2}; \quad C_{\min} = \frac{2}{3} \frac{\beta_1}{\gamma_1} + \left[ \frac{4\beta_1^2}{9\gamma_1^2} - \frac{2\alpha_1}{3\gamma_1} \right]^{1/2}, \quad (4.9)$$

где  $\alpha_1 = \sqrt{\alpha}$ ,  $\beta_1 = \beta/2\sqrt{\alpha}$ ,  $\gamma_1 = \gamma/2\sqrt{\alpha} - \frac{1}{8} \beta^2/\alpha\sqrt{\alpha}$ .

Из уравнений (4.6) и (4.8) следует, что по концентрационной зависимости изменения температуры «фазового» перехода можно выяснить тип

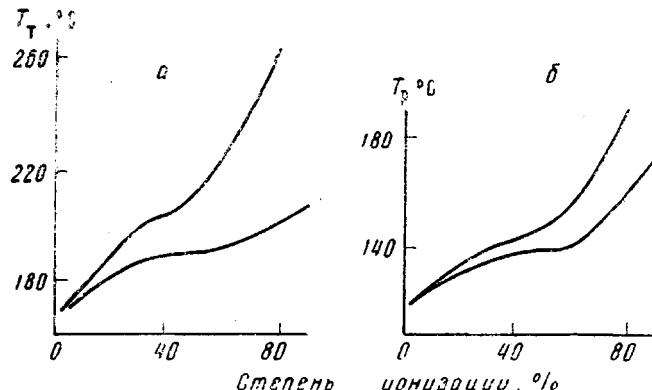


Рис. 2. Зависимость температуры течения (a) и температуры размягчения (б) сополимера этилена с метакриловой кислотой от степени ионизации. Верхние кривые  $\text{Na}^+$ , нижние —  $\text{Rb}^+$

перехода. Концентрационная зависимость температуры фазового перехода, полученная нами в [12], приведена на рис. 2 для двух иономеров.

Экспериментальная кривая описывается выражением (4.6), что свидетельствует о фазовом переходе первого рода. Однако экспериментальные данные недостаточно надежны, чтобы сделать однозначный вывод.

С ростом концентрации ионов температура фазового перехода сначала растет линейно, потом рост уменьшается. В зависимости от соотношения параметров полимера температура проходит через максимум и минимум, определяемые выражением (4.7), или имеет точку перегиба. Если переход от фазы 1 к фазе 2 происходит с поглощением тепла, то  $\Delta S > 0$ , и положи-

тельный наклон кривой  $\Delta T$  (рис. 2) свидетельствует об уменьшении концентрации ионов в фазе 2 по сравнению с фазой 1. А так как средняя концентрация ионов не меняется, то это означает, что текучесть определяется фазой с большей концентрацией ионов (вероятно кристаллической). Величина  $\Phi_a$  характеризует работу внедрения иона сорта  $a$  в однородную фазу, исключая работу против кулоновских электростатических сил, и определяется по наклону кривой  $\Delta T$ .

По смещению максимума или перегиба кривой  $\Delta T$  при изменении  $\alpha$  (или  $\alpha_1$ ) можно определить знак  $(\varepsilon_1^3 v_1)^{-1/2} - (\varepsilon_2^3 v_2)^{-1/2}$ .

Действительно, для перехода первого рода имеем соотношение

$$\frac{1}{(\varepsilon_1^3 v_1)^{1/2}} - \frac{1}{(\varepsilon_2^3 v_2)^{1/2}} = \frac{3\Delta S(\alpha/\Delta S)^2 \sqrt{kT}}{C^{1/2} \sqrt{\pi} \left( \sum_a \Phi_a \right)^3} \frac{\partial}{\partial (\alpha/\Delta S)} \left[ \frac{\Delta T \Delta S}{\alpha} \right] \quad (4.10)$$

При переходе от  $Rb^+$  к  $Na^+$   $d(\alpha/\Delta S) > 0$  (рис. 2). По форме кривой  $\Delta T$  (рис. 2) ясно видно, что  $\Delta T \Delta S / \alpha > 0$  и можно определить, что  $d(\Delta T \Delta S / \alpha) \leqslant 0$ . Учитывая, что  $\Delta S > 0$ , имеем  $(\varepsilon_1^3 v_1)^{-1/2} - (\varepsilon_2^3 v_2)^{-1/2} < 0$ , т. е. фаза 2 (высокотемпературная) имеет либо большую плотность, либо меньшее значение  $\varepsilon$ . Последнее более вероятно и согласуется с концентрацией ионов в фазах.

Для перехода второго рода получаются аналогичные результаты, с тем отличием, что  $\Delta T \sim C^{1/2}$  в области малых концентраций.

Авторы благодарят С. Р. Рафикова, Ю. Б. Монакова, А. А. Андрусенко за обсуждение работы.

Институт химии Башкирского  
филиала АН СССР

Поступила в редакцию  
14 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, И. А. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 431, 1957.
2. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Конформация макромолекул, «Наука», 1964.
3. А. Е. Глауберман, И. Р. Юхновский, Ж. экспер. и теорет. физики, 22, 562, 572, 1952.
4. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гос-техиздат, 1946.
5. Н. Н. Моисеев, Асимптотические методы нелинейной механики, «Наука», 1969.
6. A. Eisenberg, Macromolecules, 3, 2, 147, 1970.
7. А. И. Рusanov, Фазовые равновесия и поверхностные явления, «Химия», 1967.
8. Л. Мандельберг, Кристаллизация полимеров, «Химия», 1966.
9. N. McCrum, J. Polymer Sci., 34, 355, 1959.
10. M. Takayanagi, M. Yoshino, S. Minami, J. Polymer Sci., 61, 57, 1962.
11. П. Флори, Статистическая механика цепных молекул, «Мир», 1971.
12. С. Р. Рафиков, Ю. Б. Монаков, И. А. Ионова, Г. П. Гладышев, А. А. Андрусенко, О. А. Пономарев, А. И. Воробьев, А. А. Берг, Л. Ф. Антонова, Э. И. Аблякимов, М. Ф. Сисин, А. А. Смородин, Высокомолек. соед., A15, 1974, 1973.