

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРНОГО РАСТВОРА
В ПРОДОЛЬНОМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Ю. А. Бувич

(Москва)

В работе [1] было обнаружено, что возможны два качественно различных режима растяжения жидких волокон, образованных умеренно концентрированными растворами полимеров. При достаточно малом продольном градиенте скорости вытяжки структура раствора остается неизменной. Если же этот градиент превосходит некоторое критическое значение, то в процессе вытяжки происходит вытеснение части растворителя из раствора, в результате чего жидкая нить превращается в слабо набухшее волокно. Освобожденный растворитель оседает на поверхности нити в виде системы капелек. Это явление представляется весьма существенным для ряда технологических процессов, связанных с формированием нитей и пленок из полимерных растворов. Кроме того, как отмечено в [1], вытяжка жидкой нити, сопровождаемая ориентационным образованием твердой фазы, может служить простейшей имитацией процесса образования нитей натурального шелка и паутины в живой природе.

В этой работе предложена качественная теория описанного явления, основанная на исследовании термодинамической устойчивости раствора полимера в продольном гидродинамическом поле.

В соответствии с современными представлениями, рассматриваемое описанное расслоение раствора полимера при вытяжке как состоящее из двух основных этапов.

1. Кооперативное упорядочение молекул полимера в отдельных областях раствора, сопровождающееся образованием локальных квазикристаллических надмолекулярных структур, содержащих относительно малое количество молекул растворителя. Это упорядочение сказывается в значительном уменьшении числа конфигураций, доступных для полимерных молекул в растворе.

2. Более плотная упаковка упорядоченных надмолекулярных структур и усиление роли межмолекулярных взаимодействий в обеспечении стабильности нового состояния.

Аналогичные этапы вводились, например, Флори [2], который, в частности, указывает, что увеличение свободной энергии, необходимое для выпадения твердого полимера из раствора или расплава, сопряжено с первым этапом, а второй этап процесса сопровождается, как правило, уменьшением свободной энергии системы. Таким образом, состояние, достигаемое после первого этапа, играет роль своеобразной мезофазы, и приходим к задаче исследования условий термодинамического равновесия между исходным раствором и этой мезофазой.

В соответствии с решеточной теорией растворов полимеров, предложенной Флори и Хаггинсом, рассматриваем полимерную молекулу как цепочку, состоящую из m мономерных единиц (сегментов). Для простоты считаем, что сегменты в молекуле сочленены свободно, а объем сегмента равен объему молекулы растворителя в растворе. Сам раствор рассматриваем как некую квазикристаллическую решетку с координационным числом z , каждая из n ячеек которой занята либо полимерным сегментом, либо молекулой растворителя.

Недостатки решеточной модели обсуждены, например, в [3]; там же указано, что, несмотря на эти недостатки, общие качественные результаты, получаемые на основе этой модели, оказываются достаточно убедительными. В последующих расчетах наиболее существенны два допущения.

1. Средняя плотность сегментов одинакова вдоль решетки. Это допущение, справедливое для растворов высоких и умеренных концентраций, становится неверным при исследовании разбавленных растворов, когда имеет место значительное разделение молекул полимера в растворе.

2. Все свободные ячейки решетки могут быть с одинаковой вероятностью заняты как сегментами полимерных молекул, так и молекулами растворителя. Это предположение справедливо лишь приближенно, если рассматриваемый раствор не атермический.

Каждому сегменту, помещенному в ячейку решетки, можно сопоставить сегменты, расположенные в z соседних ячейках, с одним из которых он может быть химически связан. Ориентируем решетку так, чтобы направления двух возможных связей были параллельны оси растяжения x раствора. Тогда одна из связей направлена вдоль x (связь типа 1), а одна — обратно x (связь типа 1). Все другие связи образуют с осью x некоторые углы $0 \leq \theta_k \leq \pi$. При наложении на раствор растягивающего напряжения p можно считать, что на каждую молекулу полимера действует растягивающая сила $\tau = \sigma p$, где σ — площадь сечения сегмента (площадь среднего сечения ячейки). Зафиксировав положение одного из концевых сегментов молекулы полимера $x = x_0$, все другие сегменты молекулы можно рассматривать как находящиеся в потенциальном поле $U = -\tau(x - x_0)$. Очевидно, минимальной потенциальной энергией в этом поле обладает молекула полимера, вытянутая в направлении x ; в дальнейшем энергию такой вытянутой молекулы принимаем за нуль отсчета потенциальной энергии.

Рассмотрим связь, соединяющую i -й и $(i + 1)$ -й сегменты молекулы и расположенную под углом θ_k к оси x . Если эта связь принадлежит к типу y , то ассоциированный с нею вклад в потенциальную энергию молекулы равен нулю, а $\theta_y = 0$. Если же $\theta_k \neq 0$, то можно считать, что указанный вклад $\epsilon_k = \tau l_k = \tau h (1 - \cos \theta_k)$, где h — длина связи (расстояние между центрами соседних ячеек в решетке). Распределим z возможных связей на y групп так, что для связей каждой k -й группы значения θ_k или l_k одинаковы ($l_1 > l_2 > \dots > l_k > \dots > l_y$). Вообще говоря, $y \leq z$, и можно ввести величины $g_k \geq 1$ — числа типов связей в различных группах, играющие роль статистических весов связей.

Предположим, что jm ячеек решетки уже заполнены сегментами j молекул полимера, так что свободны $n - jm$ ячеек. Очевидно, начальный сегмент $(j + 1)$ -й молекулы можно расположить в решетке $n - jm$ различными способами. Следующий сегмент этой молекулы можно поместить в любую из z соседних ячеек, которая к этому моменту остается свободной. Используя при расчете, как обычно, среднюю долю свободных ячеек, получим, что число способов размещения второго сегмента равно $zn^{-1}(n - jm - 1)$. Аналогично легко записать выражения для числа способов размещения всех последующих сегментов. Однако при таком способе расчета характер связи между любыми двумя последовательными сегментами остается неясным, и потому используем несколько иной метод.

Пусть $q_{k,j+1}$ есть число связей k -го типа в рассматриваемой $(j + 1)$ -й молекуле полимера. Ясно, что сумма этих величин по k равна $m - 1$ — полному числу связей в одной молекуле. Пусть связь между i -м и $(i + 1)$ -м сегментами принадлежит к типу 1 или y . Связь типа 1 (или типа y) между этими сегментами возможна лишь в случае, если $(i - 1)$ -й и i -й сегменты соединены любой связью, кроме связи типа y (или типа 1), причем, так как $g_1 = g_y = 1$, число размещений $(i + 1)$ -го сегмента в этих случаях равно $n^{-1}(n - jm - i)$. Если связь между i -м и $(i + 1)$ -м сегментами относится к типу k , то в общем случае для числа размещений $(i + 1)$ -го сегмента имеем:

(1) при условии, что связь между $(i - 1)$ -м и i -м сегментами не принадлежит к типу k , значение $g_k n^{-1} (n - jm - i)$;

(2) при условии, что указанная связь принадлежит к типу k , искомое число размещений $(i + 1)$ -го сегмента равно $(g_k - 1) n^{-1} (n - jm - i)$.

Учитывая, что относительная частота появления связи типа k в $(j + 1)$ -й молекуле полимера равна $(m - 1)^{-1} q_{k,j+1}$, для числа размещений $(i + 1)$ -го сегмента, соединенного с предыдущим сегментом связью типа k , получим значение

$$\frac{n - jm - i}{n} \left(g_k - \frac{q_{k,i+1}}{m - 1} \right)^{q_{k,j+1}} \quad (1)$$

Фиксируя числа $q_{k,j+1}$, а также порядок следования связей в $(j + 1)$ -й молекуле полимера, для числа s_{j+1} ее конфигураций в растворе получим в результате выражение

$$s_{j+1} = \frac{(n - jm)!}{(n - jm - m)!} z^{1-m} \prod_{k=1}^y \left(g_k - \frac{q_{k,j+1}}{m - 1} \right)^{q_{k,j+1}} \quad (2)$$

Заметим, что в этом выражении не учитывается начальное условие, согласно которому вероятность образования связи типа k между первым и вторым сегментами пропорциональна g_k . Фактически было принято, что число способов размещения второго сегмента также определяется выражением типа (1), а не точным соотношением, приведенным выше. Использование асимптотического представления (2) эквивалентно введению большого числа сегментов с отрицательными номерами и вполне оправдано, если $m \gg 1$, что предполагается. Действительно, из предыдущего ясно, что процесс последовательного конструирования связей в полимерной молекуле представляет собой регулярный марковский процесс, асимптотическое поведение которого не зависит от начальных условий. Для качественной теории приближенного соотношения (2) вполне достаточно, тем более, что повышение точности, которое можно получить при явном учете начального условия, ликвидируется дальнейшими приближениями при использовании формулы Стирлинга для факториалов, и т. п.

Для системы из n_1 полимерных молекул, различаемых по числу и расположению связей различных типов в каждой из них, общее число конфигураций равно произведению чисел s_j для каждой молекулы. При подсчете числа конфигураций полагаем, что общее число связей типа k во всех молекулах равно среднему по ансамблю значению

$$N_k = \sum_{j=1}^{n_1} q_{k,j} \approx \nu_k n_1 (m - 1), \quad \sum_{k=1}^y \nu_k = 1$$

Возможность такого предположения прямо следует из представления о полимерном растворе как о статистической системе. Если это предположение нарушается, то применимость статистических методов в принципе ставится под сомнение. Считая также каждую молекулу полимера кооперативной системой, т. е. полагая $q_{k,j} \gg 1$ наряду с $m \gg 1$, примем

$$q_{k,j} \approx q_k = \nu_k (m - 1)$$

Число возможных реализаций q_k связей типа k в ансамбле из $m - 1$ связей равно, очевидно, числу сочетаний из $m - 1$ по q_k . Следовательно, при отказе от фиксации порядка следования связей в молекулах все числа s_j нужно домножить на величину

$$C_{m-1}^{q_1} C_{m-1-q_1}^{q_2} \dots C_{m-1-q_1-\dots-q_{y-2}}^{q_{y-1}}$$

При рассмотрении неразличимых полимерных молекул, в соответствии с так называемым «правильным больцмановским подсчетом», в выражение для полного числа конфигураций нужно ввести множитель $(n_1!)^{-1}$. Кроме того, легко видеть, что в вышеприведенном выводе ось x можно направить в любую сторону вдоль направления растяжения или, что тоже самое, выбрать в качестве начального сегмента любой из концевых

сегментов молекулы полимера. Поэтому в выражении для числа конфигураций появляется множитель 2^{-n_1} . Окончательно для этого числа имеем выражение

$$s = [2^{n_1} (n_1)!]^{-1} (C_{m-1}^{q_1} C_{m-1-q_1}^{q_2} \dots C_{m-1-q_1-\dots-q_{y-2}}^{q_{y-1}})^{n_1} \times \\ \times \prod_{j=1}^{n_1} s_j = \frac{1}{2^{n_1} (n_1)!} \frac{n!}{(n - n_1 m)!} \left(\frac{n^{1-m} (m-1)!}{q_1! q_2! \dots q_y!} \right)^{n_1} \prod_{j=1}^{n_1} \prod_{k=1}^y (g_k - v_k)^{q_j} \approx \\ \approx \frac{n!}{2^{n_1} n_1! n_2!} \frac{N! n^{n_1(1-m)}}{N_1! N_2! \dots N_y!} \prod_{k=1}^y (g_k - v_k)^{N_k} \quad (3)$$

$$n_2 = n - n_1 m$$

Здесь n_2 — число ячеек решетки, заполненных молекулами растворителя. Потенциальная энергия молекулы полимера в поле внешней силы равна

$$E_j = \sum_{k=1}^y q_{k,j} \varepsilon_k = \tau h \sum_{k=1}^y q_{k,j} (1 - \cos \theta_k)$$

Для потенциальной энергии системы n_1 молекул имеем равенство

$$E = \sum_{j=1}^{n_1} E_j = \tau h n_1 (m-1) \sum_{k=1}^y v_k (1 - \cos \theta_k) = n_1 (m-1) \sum_{k=1}^y a_k v_k \quad (4)$$

Полное увеличение энергии за счет замены части межмолекулярных связей между молекулами растворителя и между сегментами полимерных молекул связями между сегментами и молекулами растворителя можно записать в виде [4]

$$\Delta H = kT \chi m n_1 n_2 n^{-1}, \quad kT \chi = A z (1/2 \varepsilon_{11} + 1/2 \varepsilon_{22} - \varepsilon_{12}) \quad (5)$$

Здесь χ — так называемая константа Хаггинса; A — число Авогадро; ε_{11} , ε_{22} и ε_{12} — энергии межмолекулярных взаимодействий между сегментами, молекулами растворителя и между сегментами и молекулами растворителя соответственно; k — постоянная Больцмана. Величину χ можно выразить также через удельные энергии испарения или плотности энергии когезии компонентов раствора.

Уравнения (3) — (5) позволяют написать следующее выражение для статистической суммы Q раствора, состоящего из n_1 полимерных молекул и n_2 молекул растворителя:

$$Q = Q_1^{n_1} Q_2^{n_2} \frac{n!}{2^{n_1} n_1! n_2!} \frac{N! n^{n_1(1-m)}}{N_1! N_2! \dots N_y!} \prod_{k=1}^y (g_k - v_k)^{N_k} \times \\ \times \exp \left[- \frac{n_1 (m-1)}{kT} \sum_{k=1}^y a_k v_k - \frac{\chi m n_1 n_2}{n} \right] \quad (6)$$

Здесь Q_1 и Q_2 — внутренние статистические суммы молекул полимера и растворителя.

Заметим, что все формулы получены в предположении об идеальной гибкости полимерных цепей. Обобщение на молекулы произвольной жесткости можно провести, введя дополнительную энергию $\varepsilon(k_1, k_2)$, ассоциируемую с заменой связи типа k_1 на связь типа k_2 вдоль цепи, подобно тому, как это было сделано Флори [2] при изучении статистической термодинамики полимерных молекул с произвольной жесткостью. Учет отклонений истинной гибкости от идеальной значительно усложняет расчеты, но не вносит в них ничего принципиально нового.

Используя формулу Стирлинга для факториалов и пренебрегая слагаемыми порядка $\ln n$ и ниже, для $\ln Q$ получим из (6) выражение

$$\begin{aligned} \ln Q &= n_1 \ln Q_1 + n_2 \ln Q_2 - n_1 \ln \varphi_1 - n_2 \ln \varphi_2 + n_1 \ln (1/2m) - \\ &- n_1(m-1) - N \sum_{k=1}^y v_k \ln \frac{v_k}{g_k - v_k} - \frac{N}{kT} \sum_{k=1}^y a_k v_k - \chi m n_1 \varphi_2, \\ \varphi_1 &= \frac{m n_1}{m n_1 + n_2}, \quad \varphi_2 = \frac{n_2}{m n_1 + n_2} \end{aligned}$$

Здесь φ_1 и φ_2 — объемные доли полимера и растворителя в растворе. Вводя числа молей полимера и растворителя r_1 и r_2 , получим соотношение, определяющее изменение свободной энергии системы при растворении чистого полимера в чистом растворителе

$$\begin{aligned} \Delta F &= RT \{ r_1 \ln \varphi_1 + r_2 \ln \varphi_2 - r_1 \ln (1/2m) + r_1 m + \chi r_1 m \varphi_2 + \\ &+ r_1 m \left[\sum_{k=1}^y v_k \ln \frac{v_k}{g_k - v_k} + \frac{1}{kT} \sum_{k=1}^y a_k v_k \right] \}, \quad m \gg 1 \end{aligned} \quad (7)$$

Здесь R — газовая постоянная.

Величина ΔF из (7) естественным путем распадается на два слагаемых: ΔF_1 и ΔF_2 , первое из которых не зависит от чисел v_k в системе, а второе — от объемной концентрации раствора и от χ . Первое слагаемое представляет изменение свободной энергии за счет смешения молекул полимера и растворителя без нарушения упорядоченности полимерных молекул в процессе перемешивания [2]. Оно равно

$$\Delta F_1 = RT (r_1 \ln \varphi_1 + r_2 \ln \varphi_2 + \chi r_1 m \varphi_2) \quad (8)$$

Второе слагаемое представляет изменение свободной энергии, обусловленное дезориентацией молекул полимера в растворе.

Стандартным путем нетрудно вычислить все парциальные величины, относящиеся к разным компонентам раствора [4]. Например, для мольных химических потенциалов μ_1 и μ_2 полимера и растворителя в растворе получим после вычисления выражения

$$\begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^\circ + \Delta H_1 - T \Delta S_1 = \mu_1^\circ + \\ &+ RT \left[\ln \frac{\varphi_1}{m} + (m-1) \varphi_1 + m \sum_{k=1}^y v_k \ln \frac{v_k}{g_k - v_k} + \right. \\ &+ 1 + \ln 2 + \chi m (1 - \varphi_1)^2 \left. \right], \quad \mu_2 = \mu_2^\circ + \Delta H_2 - T \Delta S_2 = \mu_2^\circ + \\ &+ RT \left[\ln (1 - \varphi_1) + \left(1 - \frac{1}{m}\right) \varphi_1 + \chi \varphi_1^2 \right], \\ \Delta S_i &= \frac{\partial (\Delta S)}{\partial r_i}, \quad \Delta H_i = \chi m \varphi_i^2 \quad (i \neq 1) \end{aligned} \quad (9)$$

Здесь ΔS_i и ΔH_i — парциальные энтропия и энтальпия компонентов, μ_i° — значения химических потенциалов для чистых полимера и растворителя.

Доли v_k связей типа k в растворе, находящемся в термодинамически равновесном состоянии, определяются решениями уравнений, получаемых при приравнении нулю производных от ΔF из (7) по различным v_k . Имеем, следовательно, систему уравнений для определения v_k

$$\begin{aligned} \ln \frac{v_k}{g_k - v_k} + \frac{g_k}{g_k - v_k} - \ln \frac{v_i}{g_i - v_i} - \frac{g_i}{g_i - v_i} &= \frac{a_i - a_k}{kT} \\ (k &= 1, 2, \dots, i-1, i+1, \dots, y) \end{aligned} \quad (10)$$

Число i выбрано из последовательности $1, 2, \dots, y$ произвольно. Решая уравнения (10), получим равновесные значения v_k как функции $\kappa = \tau h (kT)^{-1}$. Именно эти значения должны использоваться в соотношениях (7) — (9). Вводя $x_k = v_k (g_k - v_k)^{-1}$, нетрудно показать, что решение системы (10), удовлетворяющее условию $\sum v_k = 1$, всегда существует и единственно. При $\kappa = 0$ величины $v_k = z^{-1} g_k$, при $\kappa \rightarrow \infty$ имеем $v_y \rightarrow 1$. Можно показать также, что входящая в (7) и (9) сумма

$$M(\kappa) = \sum_{k=1}^y v_k \ln \frac{v_k}{g_k - v_k}, \quad \kappa = \frac{\tau h}{kT}$$

представляет собой функцию от κ , монотонно возрастающую от $-\ln(z-1)$ до бесконечности при изменении κ от 0 до ∞ . Последний вывод можно сделать и непосредственно из (9), так как при увеличении κ состояние полимера в растворе должно становиться все менее устойчивым, а соответствующий химический потенциал — возрастать.

Изменение свободной энергии при переходе от чистых полимера и растворителя к упорядоченному раствору (т. е. мезофазному состоянию) связано только с перемешиванием молекул растворителя и полимера, причем последние при расчете термодинамических функций упорядоченного раствора можно считать для определенности вытянутыми в направлении растяжения [2]. Число возможных конфигураций равно в этом случае числу размещений n_1^* сегментов на оси, содержащей n^*/m ячеек, умноженному на больцмановский множитель $(n_1^*)^{-1}$. После расчета имеем для свободной энергии приготовления упорядоченного раствора

$$\Delta F^* = RT \left(r_1^* \ln \frac{r_1^*}{r_1^* + r_2^*} + r_2^* \ln \frac{r_2^*}{r_1^* + r_2^*} + \chi m r_1^* \varphi_2^* \right) \quad (11)$$

Все величины, помеченные звездочкой, относятся к упорядоченному раствору. Аргументы логарифмов в (11) представляют молярные доли полимера и растворителя, в отличие от объемных долей, входящих, например, в (8). Из (11) прежним путем получим выражения для химических потенциалов компонентов в мезофазном состоянии

$$\begin{aligned} \mu_1^* &= \mu_1^\circ + RT \left[\ln \frac{\varphi_1^*/m}{1 - \varphi_1^* (1 - 1/m)} + \chi m (1 - \varphi_1^*)^2 \right] \\ \mu_2^* &= \mu_2^\circ + RT \left[\ln \frac{1 - \varphi_1^*}{1 - \varphi_1^* (1 - 1/m)} + \chi \varphi_1^{*2} \right] \end{aligned} \quad (12)$$

Исходный полимерный раствор перестает быть устойчивым при достижении термодинамического равновесия между ним и мезофазой, т. е.

$$\mu_1 = \mu_1^*, \quad \mu_2 = \mu_2^* \quad (13)$$

Эти уравнения определяют, например, φ_1^* и критическое значение параметра χ , при котором становится возможным появление мезофазы в системе, т. е. расслоение исходного раствора. Зная φ_1^* , нетрудно вычислить также количество вытесняемого растворителя.

Рассмотрим ситуацию, когда $m \gg 1$. Первое уравнение имеет вид

$$\ln(1 - \varphi_1) + \varphi_1 + \ln[1 + \varphi_1^* m^{-1} (1 - \varphi_1^*)^{-1}] \approx \chi (\varphi_1^{*2} - \varphi_1^2)$$

Примем

$$\varphi_1^* = 1 - m^{-1} \psi, \quad \psi = \psi_0 + \chi \psi_1 + \dots, \quad \psi_i = \psi_i(\varphi_1)$$

В результате вычислений получим с точностью до членов, пропорциональных χ , включительно

$$\varphi_1^* \approx 1 - m^{-1} \{ (1 - \varphi_1) [e^{-\varphi_1} - (1 - \varphi_1)]^{-1} - \chi (1 + \varphi_1) e^{\varphi_1} [e^{-\varphi_1} - (1 - \varphi_1)]^2 \} \quad (14)$$

Решение в форме (14) имеет место при выполнении неравенства

$$\chi \ll \frac{\psi_0}{|\psi_1|} = \frac{(1 - \varphi_1) e^{-\varphi_1}}{(1 + \varphi_1) [e^{-\varphi_1} - (1 - \varphi_1)]^3}$$

Таким образом, выражение (14) справедливо для растворов, не слишком сильно отличающихся от атермического. При $m \rightarrow \infty$ величина $\varphi_1^* \rightarrow 1$. В общем случае, когда $m \gg 1$, твердая фаза, образующаяся из раствора под воздействием продольного гидродинамического поля, на самом деле представляет собой слабо набухшее волокно, как это отмечалось в [1], причем степень набухания увеличивается с улучшением растворителя (т. е. с уменьшением значения χ).

Из второго уравнения (13) получим соотношение

$$M(\kappa) = \sum_{k=1}^y v_k \ln \frac{v_k}{g_k - v_k} \approx -\varphi_1 - \chi(1 - \varphi_1)^2$$

Легко видеть, что единственное решение $\kappa = \kappa_0$ этого уравнения существует, если выполняется условие

$$\varphi_1 + \chi(1 - \varphi_1)^2 < -\min \{M(\kappa)\} = -M(0) = \ln(z - 1)$$

Фактически это условие представляет собой условие существования исходного раствора при нулевой τ . При больших χ , что соответствует плохим растворителям, имеется критическое значение концентрации раствора φ_{10} , так что при $\varphi_1 > \varphi_{10}$ раствор существовать не может.

Критическое значение растягивающей силы $\tau_0 = \kappa_0 h^{-1} kT$, т. е. пропорционально температуре. От τ_0 нетрудно перейти к критическим значениям растягивающего напряжения или градиента продольной скорости: $p_0 = \sigma^{-1} \tau_0 (\nabla v)_0 = \eta^{-1} p_0$, где η — продольная (трутоновская) вязкость раствора полимера.

Заметим, что в рассматриваемой модели термодинамическое равновесие между раствором и мезофазой оказывается возможным только благодаря тому, что растягивание молекул полимера понижает число доступных конфигураций и тем самым способствует уменьшению энтропии раствора. Параллельно происходит увеличение свободной энергии растворения (7). Рассмотренная модель оперирует с изоэнергетическим процессом растяжения полимерных молекул, так что выпадение твердого полимера из раствора представляет собой типично энтропийный эффект. В более полной постановке нужно учитывать заторможенность внутреннего вращения сегментов, вводя некие характеристики жесткости молекул, которые могли бы принимать значения в широких интервалах [3]. Возможно также, что реальный переход полимера из раствора в твердую фазу сопровождается подавлением ряда внутренних степеней свободы молекул. По-видимому, учет последнего эффекта приведет к более низким значениям критических величин (см. анализ влияния крутильных колебаний сегментов на температуру плавления кристаллического полимера в [3]).

Отметим также, что все рассуждения относились к возможности образования твердой фазы при растяжении раствора, но не к действительной реализации этого процесса за определенный контрольный промежуток времени. В концентрированных растворах подвижность молекул полимера может быть слишком низкой, а в разбавленных растворах расстояние между молекулами полимера может быть слишком большим, чтобы вытеснение растворителя из раствора было заметно за время опыта. Для исследования этого вопроса анализа условий термодинамического равновесия, очевидно, недостаточно, и нужно рассматривать кинетику перехода между разными состояниями.

В заключение автор благодарит С. Я. Френкеля за любезно предоставленную возможность ознакомиться с опытами, проведенными в его лаборатории.

Поступила 11 II 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Френкель С. Я., Баранов В. Г., Бельникевич Н. Г., Панов Ю. Н. Ориентационный механизм образования твердой фазы в растворах полимеров, подверженных воздействию продольного гидродинамического поля. Высокомолекул. соединения, 1964, т. 6, № 10.
2. Flory P. J. Statistical Thermodynamics of Semi — Flexible Chain Molecules. Proc. Roy. Soc., A, 1956, vol. 234, No 1196 (русс. перев.: Пробл. совр. физики, 1956, № 12).
3. Волкенштейн М. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Изд-во АН СССР, 1959.
4. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. Изд. «Химия», 1965.