

В. ЦВЕТКОВ

ОБ ОДНОМ МЕТОДЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 19 III 1951)

Геометрические размеры цепных молекул в растворе являются одной из существенных характеристик их структуры. Они определяются не только степенью полимеризации, но также, в значительной мере, разветвленностью молекулярных цепей и их свернутостью (которая непосредственно связана с характером молекулярного взаимодействия внутри цепи).

Поэтому возможность экспериментального определения размеров молекулярного клубка в растворе представляется весьма существенной.

Между тем, в настоящее время существует лишь один достаточно обоснованный метод решения этой задачи — изучение асимметрии светорассеяния в растворе высокомолекулярного вещества (¹, ²).

При этом применение его ограничивается, по крайней мере, двумя существенными обстоятельствами. Во-первых, заметная асимметрия светорассеяния имеет место лишь в растворах веществ с очень большим молекулярным весом (около 10^6 и выше), что делает невозможным ее использование для изучения большинства технически важных эластомеров и пластиков. Во-вторых, метод светорассеяния предъявляет весьма высокие требования к очистке изучаемых веществ, осуществление которой в случае технических образцов весьма затруднительно.

Некоторые сведения о размерах макромолекул могут быть получены из изучения их гидродинамического поведения в растворе. Сюда относятся вискозиметрические исследования, динамическое двойное лучепреломление, изучение диффузии и седиментации в растворах.

Однако ни одно из перечисленных макроскопических свойств раствора само по себе не может дать определенного достаточно общего решения вопроса о размерах молекул, ибо при попытке связать вязкость раствора, скорость его седиментации или диффузии с размерами макромолекул необходимо использование модельных представлений о структуре молекул и введение гипотетических допущений о характере их гидродинамического взаимодействия с растворителем (большая или меньшая прозрачность молекулярного клубка).

Нам представляется, что изучение гидродинамического поведения и подвижности молекул в растворе может служить достаточно универсальным методом определения их размеров в том случае, если в качестве экспериментально определяемых величин выбраны такие, комбинация которых позволяет исключить из рассмотрения неопределенные параметры, и требует минимального привлечения теоретических допущений о структуре макромолекул.

Таковыми величинами могут служить константа поступательной диффузии D_t и константа вращательной диффузии D_r , измеренные для молекул одного и того же образца в одном и том же растворителе.

Как известно, эти величины, независимо от структуры частицы, связаны совершенно общими соотношениями:

$$D_t = kT/F, \quad D_r = kT/M, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана; T — абсолютная температура; F — коэффициент поступательного трения, равный силе сопротивления, испытываемой частицей при поступательном движении ее со скоростью, равной единице ($u = 1$ см/сек.); M — коэффициент вращательного трения, т. е. момент вращающих сил сопротивления среды при вращении частицы с угловой скоростью, равной единице ($\omega = 1$ радиан/сек), вокруг оси, проходящей через центр ее массы.

В простейшем случае жесткой шарообразной частицы, вполне обтекаемой («непрозрачной») растворителем:

$$F = 6\pi\eta R, \quad M = 8\pi\eta R^3, \quad (2)$$

где R — радиус частицы, η — вязкость окружающей среды.

Однако в реальных случаях движения макромолекул, частично иммобилизирующих окружающий их растворитель, вычисление величин F и M чрезвычайно затруднено отсутствием определенных сведений о форме молекул и о фактических силах взаимодействия их частей друг с другом и с растворителем (в частности, совершенно неопределенным является значение η — коэффициента «микровязкости» в уравнениях (2)).

Не прибегая к таким гипотетическим представлениям, можно разбить макромолекулу на произвольное число n элементов, каждый из которых при поступательном движении со скоростью u_i испытывает силу трения $\lambda_i u_i$. В таком случае при поступательном движении всей макромолекулы со скоростью u сила трения, очевидно, равна

$$Fu = \sum_{i=1}^n \lambda_i u_i, \quad \text{т. е.}$$

$$F = \sum_{i=1}^n \lambda_i = \lambda_t n, \quad (3)$$

где $\lambda_t = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \lambda_i$; λ_t есть средний коэффициент трения элемента при поступательном движении макромолекулы.

Для той же молекулы, разбитой на те же элементы, момент трения при ее вращении вокруг центральной оси равен

$$M\omega = \sum_{i=1}^n \lambda_i u_i a_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i \omega a_i^2,$$

где a_i — расстояние i -го элемента от оси вращения, откуда

$$M = \sum_{i=1}^n \lambda_i a_i^2 = \lambda_r \sum_{i=1}^n a_i^2, \quad \text{где } \lambda_r = \sum_{i=1}^n \lambda_i a_i^2 / \sum_{i=1}^n a_i^2; \quad (4)$$

λ_r есть средний коэффициент трения элемента при вращательном движении макромолекулы.

Деля (4) на (3), имеем:

$$\frac{M}{F} = \frac{\lambda_r}{\lambda_t} \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n a_i^2 = \frac{\lambda_r}{\lambda_t} \bar{a}^2; \quad (5)$$

здесь \bar{a}^2 — средний квадрат расстояния элементов молекулы от оси вращения.

Если молекула занимает в растворе сферический объем, то можно считать $\bar{a}^2 = \frac{2}{3} \bar{r}^2$, где \bar{r}^2 — средний квадрат расстояния ее элементов от центра ее массы. Тогда (5) даст:

$$\frac{D_t}{D_r} = \frac{M}{F} = \frac{2}{3} \frac{\lambda_r}{\lambda_t} \bar{r}^2, \quad (6)$$

Если в качестве элементов молекулы выбраны части ее, имеющие одинаковые размеры (например, статистические сегменты молекулярной цепочки), то при полной прозрачности макромолекулы по отношению к растворителю λ_t уравнений (3) и (4) есть величина постоянная по всему ее объему. В случае $\lambda_r = \lambda_t$ и

$$\frac{D_t}{D_r} = \frac{M}{F} = \frac{2}{3} \bar{r}^2. \quad (7)$$

При неполной прозрачности молекулы, т. е. частичной иммобилизации растворителя, λ_t становится меньше («экранирующее» действие одних элементов цепочки на другие). При этом следует ожидать большего уменьшения λ_t для более глубоких сегментов, расположенных ближе к центру молекулы. Поэтому с уменьшением прозрачности λ_r должно уменьшаться несколько медленнее, нежели λ_t , и отношение D_t/D_r должно несколько возрастать.

Однако это возрастание незначительно, в чем можно убедиться, применив равенство (5) к противоположному (7) случаю полной непрозрачности молекулы. В этом случае силы сопротивления со стороны растворителя будут испытывать не все n элементов, но лишь те, которые заполняют «поверхность» молекулы, т. е. сферу радиуса R . Поэтому в уравнениях (3) и (4) следует считать $\lambda_t = 0$ для всех элементов объема молекулы, за исключением Δn поверхностных, для которых $\bar{a}^2 = \bar{a}_R^2 = \frac{2}{3} R^2$ и для которых $\lambda_t = \lambda_R$. Тогда имеем:

$$\lambda_t = \lambda_R \frac{\Delta n}{n}, \quad (3')$$

$$\lambda_r = \frac{\lambda_R \Delta n \bar{a}_R^2}{\sum_{i=1}^n a_i^2}. \quad (4')$$

Подстановка их в (5) дает для случая полной непрозрачности:

$$\frac{D_t}{D_r} = \frac{M}{F} = \frac{\bar{a}_R^2}{\bar{a}^2} = \frac{2}{3} R^2. \quad (8)$$

Величина R^2 , характеризующая «внешние размеры» молекулы, несколько больше величины \bar{r}^2 уравнения (7), однако одного с ней порядка. Так, для молекулярной модели в виде неразветвленной, статистически свернутой цепочки $\bar{r}^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2$, тогда как $R^2 = 0,21 \bar{h}^2$, где \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи (3, 4).

Заметим, что грубая оценка с помощью формул Стокса (2) дает для непрозрачной сферы $M/F = \frac{4}{3} R^2$, что вдвое превышает результат (8).

Таким образом, хотя при переходе от вполне прозрачной к вполне непрозрачной молекуле D_t и D_r могут сильно изменяться, отношение их весьма нечувствительно к этим изменениям.

Поэтому в промежуточной области неполной прозрачности, в которой практически приходится работать при исследованиях растворов высокомолекулярных соединений, мы не сделаем большой ошибки, полагая

$$\frac{M}{F} = \frac{D_t}{D_r} \approx \bar{r}^2. \quad (9)$$

Соотношение (9) является весьма общим, поскольку его обоснование не требует каких-либо модельных представлений о структуре молекулы. В частности, оно справедливо как для неразветвленных, так и для разветвленных цепных молекул*.

Существование простой зависимости (9) открывает возможность экспериментального определения среднего квадратичного радиуса молекулы $\sqrt{\bar{r}^2}$ в растворе путем измерения коэффициентов поступательной и вращательной диффузии раствора. Надежный метод изучения поступательной диффузии в разведенных растворах полимера был разработан нами в недавно опубликованной работе (6). Определение коэффициента вращательной диффузии макромолекул может быть осуществлено с помощью измерений углов ориентации двойного лучепреломления в потоке (7-9).

В качестве иллюстрации применения равенства (9) можно использовать данные для образца полиизобутилена с собственной вязкостью в бензине $[\eta] = 7,3$, полученные ранее в нашей лаборатории. Из измерений ориентации двупреломления бензиновых растворов В. Цветков и Э. Фрисман (7) нашли $M = 3,6 \cdot 10^{-14} \eta_0$, η_0 — вязкость растворителя.

Из измерений скорости диффузии весьма разбавленных растворов того же образца в гексане С. Крозер получил $F = 2,1 \cdot 10^{-4} \eta_0$. Равенство (9) дает $\bar{r}^2 = 1,7 \cdot 10^{-10}$ см². Если считать молекулу полиизобутилена не имеющей разветвлений, то средний квадрат расстояния между ее концами $\bar{h}^2 = 6\bar{r}^2 = 10^{-9}$ см², или $\sqrt{\bar{h}^2} = 3,2 \cdot 10^{-5}$ см.

Для неразветвленной статистически свернутой цепочки полиизобутилена $\sqrt{\bar{h}^2} = 3,08 \cdot 10^{-8} \sqrt{Z} \sqrt{\frac{1+a}{1-a}}$, где Z — степень полимеризации, a — средний косинус угла, характеризующего отклонение цепи от плоской транс-формы.

Степень полимеризации может быть найдена (5) по измеренным значениям M и $[\eta]$ из соотношения $Z = \frac{NM}{450[\eta][\eta_0]\mu_g}$, где μ_g — молекулярный вес мономера, $N = 6,02 \cdot 10^{23}$. Для нашего образца получаем $Z = 1,14 \cdot 10^5$.

Из экспериментальных значений \bar{h}^2 и Z находим для полиизобутилена $\sqrt{\frac{1+a}{1-a}} = 3,0$, что согласуется с данными, полученными из измерений светорассеяния (2).

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
13 III 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Debye, Journ. Phys. Coll. Chem., **51**, 18 (1947). ² Э. Фрисман и К. Киселева, ДАН, **74**, 221 (1950). ³ P. Debye, Journ. Chem. Phys., **14**, 636 (1946). ⁴ Н. Кун, Helv. Chim. Acta, **31**, 1677 (1948). ⁵ Н. Кун, Journ. Coll. Sci., **5**, 331 (1950). ⁶ В. Цветков, ЖЭТФ, **21**, № 4 (1951). ⁷ В. Цветков и Э. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, 251 (1945). ⁸ В. Цветков и Э. Фрисман, ЖФХ, **21**, 261 (1947). ⁹ В. Цветков и А. Петрова, ЖФХ, **23**, 368 (1949). ¹⁰ J. G. Kirkwood and J. Riseman, Journ. Chem. Phys., **16**, 565 (1948); **17**, 442 (1949). ¹¹ P. Debye and Виеше, *ibid.*, **16**, 573 (1948).

* Заметим, что коэффициенты поступательного и вращательного трения для статистически свернутых линейных (неразветвленных) цепей эмпирически находились В. Куном и Г. Куном (3) с помощью опытов на больших моделях. Из приведенных ими эмпирических формул следует, что отношение $M/F \approx 0,24 \bar{h}^2 = 1,44 \bar{r}^2$, оставаясь постоянным в широком интервале длин и прозрачностей цепных моделей. К аналогичным выводам можно прийти, анализируя теоретические исследования Кирквуда и Райзмана (10) и Дебая (11).