

В. Н. ЦВЕТКОВ

РАЗВЕТВЛЕННОСТЬ И ГЕОМЕТРИЧЕСКИЕ РАЗМЕРЫ ЦЕПНЫХ  
МОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 17 IV 1951)

В работе (1) был указан экспериментальный метод определения геометрических размеров макромолекул, основанный на изучении их поступательной и вращательной диффузии в растворе.

При этом было показано, что величиной, непосредственно получаемой из экспериментальных данных, является средний квадратичный радиус молекулы  $\sqrt{\bar{r}^2}$ , определяемый равенством:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{k} \sum_{i=1}^k r_i^2, \quad (1)$$

где  $k$  — число равных элементов, на которые разбита вся молекула,  $r_i$  — расстояние  $i$ -го элемента от центра ее массы.

Для линейной, неразветвленной, статистически свернутой молекулярной цепочки средний квадратичный радиус непосредственно определяется (2) числом  $N$  и длиной  $l$  статистически независимых сегментов, на которые может быть разбита цепочка:

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{6} Nl^2. \quad (2)$$

В настоящей работе мы покажем, что для разветвленных структур величина  $\bar{r}^2$  существенным образом зависит от степени разветвленности.

Прежде всего рассмотрим молекулярную структуру, при которой длины «ответвлений» в среднем такой же величины, как и длина «основной» цепи. Такая структура может возникнуть в том случае, если при каждом разветвлении вероятность роста всех вновь возникших ветвей в среднем одинакова и разветвления происходят в среднем одинаково часто для всех частей цепочки.

Модель такой «средней» молекулы, в которой при каждом разветвлении возникают две ветви, изображена на рис. 1.

В соответствии с предположениями, сделанными выше, длины всех ветвей (т. е. отрезков цепочки между двумя точками разветвления) изображены одинаковыми\*.

Совершенно независимо от истинного физико-химического механизма образования такой молекулы, для удобства расчетов, процесс ее возникновения можно себе представить следующим образом.

\* Подобной моделью пользовался также Флори (3) в связи с решением другой задачи.

Рост цепи начинается от точки  $O$  и происходит в обе стороны с одинаковой скоростью, с равномерным последовательным возникновением разветвлений. При первом акте разветвления ( $k=1$ ) возникают  $2 \cdot 2$  ветвей, при втором ( $k=2$ )  $2 \cdot 2^2$ , и т. д. Число ветвей, образующихся при  $k$ -м акте разветвления, очевидно, равно  $\beta_k = 2^{k+1}$ .

Таким образом, полное число ветвей в молекуле

$$\beta = 1 + \sum_{k=1}^{\alpha} \beta_k = 1 + \sum_{k=1}^{\alpha} 2^{k+1} = 2^{\alpha+2} - 3, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — число последовательных актов разветвления, с помощью которых образовалась вся молекула.

Число мест разветвления (узлов) в молекуле, очевидно, равно  $\frac{\beta-1}{2}$ .

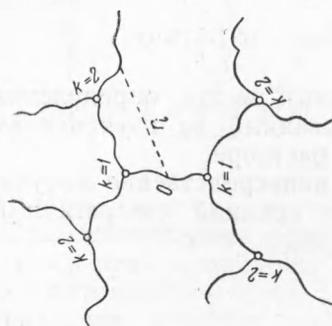


Рис. 1. Модель разветвленной молекулы.  $O$  — центр массы,  $r_i$  — расстояние до  $i$ -го сегмента,  $k$  — номер акта разветвления

Величина  $\beta$  является количественной характеристикой степени разветвленности молекулы. Она непосредственно связана с числом конечных групп в молекуле  $\nu$ . Нетрудно видеть, что

$$\nu = \beta_{\alpha} = 2^{\alpha+1} \frac{\beta+3}{2}. \quad (4)$$

Для вычисления среднего квадратичного радиуса разветвленной молекулы разобьем каждую ее ветвь на  $n$  статистически независимых сегментов длины  $l$ . Общее число сегментов в молекуле

$$N = n\beta. \quad (5)$$

Для центральной ветви молекулы (содержащей точку  $O$  рис. 1) сумма квадратов расстояний от ее сегментов до центра ее массы, согласно (2), равна:

$$\sum_{i=1}^n r_i^2 = \frac{1}{6} n^2 l^2. \quad (6)$$

Центр массы всей молекулы будем считать совпадающим с центром массы центральной ветви и практически лежащим в середине последней (точка  $O$  рис. 1).

В таком случае квадрат расстояния от центра массы  $O$  до любого сегмента молекулы равен  $r_i^2 = il^2$ , где  $i$  — число сегментов, укладываемых в цепочке от точки  $O$  до рассматриваемого сегмента.

Если какая-либо ветвь молекулы образована в результате  $k$ -го акта разветвления, то сумма квадратов расстояний от сегментов этой ветви до центра  $O$ , очевидно, равна:

$$\sum_{i=n(k-1/2)+1}^{n(k+1/2)} r_i^2 = l^2 \sum_{i=n(k-1/2)+1}^{n(k+1/2)} i = n l^2 \left( nk + \frac{1}{2} \right) \approx n^2 k l^2. \quad (7)$$

Суммирование (7) по всем ветвям, образовавшимся при  $k$ -м акте разветвления, дает:

$$\sum n^2 k l^2 = \beta_k n^2 k l^2. \quad (8)$$

Суммирование (8) по всей молекуле, т. е. по всем актам разветвления, с учетом центральной ветви по (6), дает для суммы квадратов расстояний всех сегментов молекулы от ее центра:

$$\sum_{i=1}^N r_i^2 = \frac{1}{6} n^2 l^2 + \sum_{k=1}^{\alpha} \beta_k n^2 k l^2 = n^2 l^2 \left( \frac{1}{6} + \sum_{k=1}^{\alpha} k 2^{k+1} \right). \quad (9)$$

Пользуясь (9), (5) и (3), получаем для квадрата среднего квадратичного радиуса разветвленной молекулы:

$$\overline{r_{\beta}^2} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_i^2 = N l^2 \frac{25/6 + 2^{\alpha+2} (\alpha - 1)}{(2^{\alpha+2} - 3)^2} = N l^2 \frac{25/6 + (\beta + 3) \left[ \frac{\lg(\beta + 3)}{\lg 2} - 3 \right]}{\beta^2}. \quad (10)$$

До тех пор, пока число мест разветвления значительно меньше  $N$ , степень свернутости цепной молекулы (т. е. длина сегмента), определяемая взаимодействием ближайших соседей цепи, не может существенно зависеть от ее разветвленности. Поэтому для двух молекул одного и того же полимера с равными молекулярными весами, но различными разветвленностями величина  $N l^2$  должна быть одинаковой. Учитывая это и деля (10) на (2), находим значение для относительного среднего квадрата радиуса разветвленной молекулы:

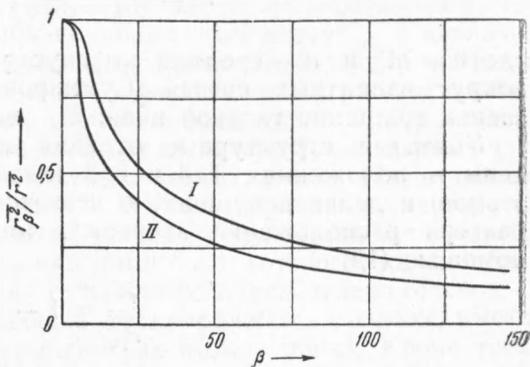


Рис. 2. Относительный средний квадрат радиуса молекулы как функция степени разветвленности. I — двойное разветвление, II — тройное разветвление

$$\Delta = \frac{\overline{r_{\beta}^2}}{r^2} = \frac{25 + 6(\beta + 3) \left[ \frac{\lg(\beta + 3)}{\lg 2} - 3 \right]}{\beta^2}. \quad (11)$$

Величина  $\Delta$ , характеризующая геометрические размеры разветвленной молекулы относительно размеров молекулы того же молекулярного веса, но не имеющей разветвлений, представлена как функция  $\beta$  графически на рис. 2 (кривая I).

До значений  $\beta \leq 5$  величина  $\Delta$  практически равна единице; при дальнейшем возрастании числа ветвей  $\Delta$  резко уменьшается. Это значит, что экспериментальное определение  $r^2$  и  $\overline{r_{\beta}^2}$  может служить чувствительным методом нахождения степени разветвленности цепных молекул.

Аналогичные вычисления могут быть проведены также для модели, в которой при каждом разветвлении возникают три ветви. В этом случае вместо (11) получаем:

$$\Delta_1 = \frac{1}{\beta^2} + \frac{3}{\beta^2} \left\{ (\beta + 2) \left[ \frac{2 \lg(\beta + 2)}{\lg 3} - 3 \right] + 3 \right\}. \quad (11')$$

Зависимость  $\Delta_1 = f(\beta)$  также представлена на рис. 2 (кривая II). В этом случае зависимость размеров молекулы от степени разветвленности оказывается еще более значительной.

Приведенные расчеты относятся к случаю равномерного роста цепей по всем направлениям в молекуле, когда различие между главной

цепью и ответвлениями совершенно стирается. Однако возможны разветвленные структуры другого типа, когда ответвления ограничены по длине и легко отличимы от главной цепи.

В тех случаях, когда длина главной цепи во много раз превосходит длину ответвления, средний квадратичный радиус разветвленной молекулы может быть вычислен по формуле (2) для неразветвленной цепи с учетом уменьшения  $N$  в главной цепи за счет образования боковых ветвей.

Так например, при полимеризации бутадиена в положениях 1:2 образуются цепи, имеющие короткие боковые ответвления (винильные группы).

Для цепи полибутадиена, содержащей мономерные звенья в положениях 1:4 и 1:2, можно воспользоваться формулой, аналогичной (2):

$$\bar{r}^2 = \frac{1}{6} \frac{1 + \cos \vartheta}{1 - \cos \vartheta} \frac{1 + a}{1 - a} \sum b_i^2 \quad (12)$$

где  $\vartheta = 71^\circ$  и  $a$  — средний косинус угла заторможенного вращения вокруг валентных связей. Суммирование распространяется на все звенья вращения главной цепи;  $b_i$  — длины этих звеньев.

Учитывая структурные отличия молекулярных звеньев главной цепи в положениях 1:4 и 1:2 (двойная связь, число углеродных атомов) и делая допущение о независимости  $a$  уравнения (12) от характера расположения звеньев\*, можно приближенно получить с помощью (12)

$$\frac{\bar{r}^2}{r_{14}^2} \approx 1 - \frac{2}{3} \nu, \quad (13)$$

где  $\nu$  — доля звеньев в положении 1:2 в молекуле, для которой вычислена величина  $\bar{r}^2$ ;  $r_{14}^2$  — средний квадрат радиуса молекулы того же молекулярного веса, все звенья которой построены в положении 1:4.

Хотя формула (13) является лишь грубым приближением, она наглядно иллюстрирует тот факт, что наличие даже очень большого числа коротких ответвлений не может привести к столь большому уменьшению размеров молекулы, как в случае равномерной разветвленности, рассмотренной выше.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
10 IV 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

<sup>1</sup> В. Н. Цветков, ДАН, 78, № 3 (1951). <sup>2</sup> P. Debye, Journ. Chem. Phys., 14, 636 (1946). <sup>3</sup> P. J. Flory, Journ. Am. Chem. Soc., 63, 3083 (1941).

\* Что является грубым приближением, если принять во внимание, что в рассматриваемом случае число мест разветвления по порядку величины сравнимо с общим числом мономерных звеньев в молекуле.