

М. В. ВОЛЬКЕНШТЕЙН и О. Б. ПТИЦЫН

**РАЗМЕРЫ РЕАЛЬНЫХ ЦЕПОЧЕК ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ  
В РАСТВОРЕ \***

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 28 VII 1952)

1. Обычные методы статистического рассмотрения задачи о размерах молекул линейных полимеров в растворе<sup>(1)</sup> исходят из представления о полимерной цепочке как о бесконечно тонкой нити. То обстоятельство, что звенья цепочки занимают конечный объем, должно приводить к увеличению размеров молекулы по сравнению с результатами, полученными при помощи указанных выше методов.

В количественной форме учет влияния объемных эффектов на размеры молекул безуспешно пытались провести некоторые авторы (см., например, (2-4)).

Ниже предлагается простой метод приближенной оценки влияния объемных эффектов на размеры полимерной молекулы.

2. Вероятность того, что расстояние между концами полимерной цепочки лежит между  $h$  и  $h + dh$ , равна:

$$W(h) h^2 dh = W_0(h) F(h) h^2 dh = \text{const} \cdot e^{-3h^2/2NA^3} h^2 F(h) dh. \quad (1)$$

Здесь  $N$  — число звеньев в цепочке;  $A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 - \eta^2 - \varepsilon^2}{(1 - \eta)^2 + \varepsilon^2}$  (5), где  $l$  — длина звена;  $180^\circ - \alpha$  — валентный угол;  $\eta$  и  $\varepsilon$  — соответственно, средние косинус и синус угла закручивания;  $F(h)$  — доля конфигураций, не запрещенных объемными эффектами, т. е. вероятность того, что при расстоянии между концами цепочки, равном  $h$ , ни одна пара звеньев не столкнется.

Вероятность того, что ни одна пара звеньев не столкнется в объеме  $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$ , равна (ср. (2)):

$$F(x, y, z; h) \cong \prod_{k=0}^{n(x, y, z; h) - 1} \left(1 - \frac{k}{v}\right), \quad (2)$$

где  $n(x, y, z; h)$  — число звеньев в этом объеме в молекуле, расстояние между концами которой равно  $h$ ;  $v = dx dy dz / v_0$  — число звеньев, которые могли бы поместиться в этом объеме при плотной упаковке ( $v_0$  — объем звена).

Если  $k \ll v$ , то

$$\ln F(x, y, z; h) \cong - \frac{n^2(x, y, z; h) v_0}{2 dx dy dz} = - \frac{N^2 W^2(x, y, z; h) v_0}{2} dx dy dz, \quad (3)$$

где  $W(x, y, z; h)$  — вероятность того, что какое-нибудь звено молекулы с расстоянием между концами  $h$  попадает в рассматриваемый объем.

\* Доложено на общем собрании Отделения химических наук АН СССР 29 V 1952 г.

3. Из (3) имеем:

$$\ln F(h) = -\frac{N^2 \sigma_0}{2} \iiint_{-\infty}^{+\infty} W^2(x, y, z; h) dx dy dz. \quad (4)$$

Перейдем к сферическим координатам и будем считать, что радиальное распределение звеньев относительно центра тяжести молекулы гауссово:

$$W(s; h) = \left(\frac{\beta}{V\pi}\right)^3 e^{-\beta^2 s^2}, \quad (5)$$

где  $\beta$  — параметр распределения, зависящий от  $h$ . Тогда

$$\ln F(h) = -\frac{N^2 \sigma_0}{2} \left(\frac{\beta^2}{2\pi}\right)^{3/2}. \quad (6)$$

Для нахождения зависимости  $\beta$  от  $h$  воспользуемся тем, что величина

$$\bar{s}^2 = 4\pi \left(\frac{\beta}{V\pi}\right)^3 \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 s^2} s^4 ds = \frac{3}{2\beta^2} \quad (7)$$

должна быть равна среднему квадратичному радиусу инерции молекулы  $R^2$ .

Можно показать, что для гауссовой цепочки, расстояние между концами которой равно  $h_0$ :

$$R_0^2 = 1/12 NA^2 + 1/12 h_0^2. \quad (8)$$

Пусть объемные эффекты увеличивают и  $R^2$ , и  $h_0^2$  в одинаковое число раз  $\kappa^2$ . Тогда, с учетом объемных эффектов:

$$R^2 = \frac{\kappa^2}{12} NA^2 + \frac{1}{12} h^2. \quad (8a)$$

Таким образом,

$$\frac{3}{2\beta^2} = \frac{\kappa^2}{12} NA^2 + \frac{1}{12} h^2,$$

откуда

$$\beta^2 = \frac{18}{\kappa^2 NA^2 + h^2}. \quad (9)$$

Подставляя (9) в (6), получаем:

$$\ln F(h) = -\left(\frac{3}{V\pi}\right)^3 \frac{N^2 \sigma_0}{2} \frac{1}{(\kappa^2 NA^2 + h^2)^{3/2}}. \quad (10)$$

Таким образом:

$$W(h) h^2 dh = \text{const} \cdot \exp \left[ -\frac{3h^2}{2NA^2} - \left(\frac{3}{V\pi}\right)^2 \frac{N^2 \sigma_0}{2} \frac{1}{(\kappa^2 NA^2 + h^2)^{3/2}} \right] h^2 dh. \quad (11)$$

Для определения  $\kappa$  подсчитаем наиболее вероятное значение  $h^2$ , которое, ввиду остроты максимума функции распределения, можно

\* Легко видеть, что при  $h^2 = NA^2$  формула (8) переходит в хорошо известную формулу (6).

считать совпадающим с его средним значением:

$$\frac{\partial [\ln W(h)]}{\partial h} = -\frac{3h}{NA^2} + \frac{3}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{N^2 v_0}{2} \frac{2h}{(x^2 NA^2 + h^2)^{3/2}} + \frac{2}{h} = 0.$$

Пренебрегая членом  $2/h$ , что при больших  $N$  и не очень малых  $v_0$  всегда возможно, получаем:

$$\bar{h}^2 = NA^2 \left\{ \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/3} - x^2 \right\}. \quad (12)$$

Но, с другой стороны:

$$x^2 = \frac{\bar{h}^2}{h_0^2} = \frac{\bar{h}^2}{NA^2}.$$

Следовательно,

$$x^2 = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/3}, \quad (13)$$

$$\bar{h}^2 = NA^2 \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/3}. \quad (14)$$

4. Формула (14) показывает, что с учетом объемных эффектов  $\sqrt{\bar{h}^2}$  растет пропорционально  $N^{0,60}$ , а не  $N^{0,50}$ . Если рассматривать молекулы полимера в растворе как обтекаемые частицы, то внутренняя вязкость раствора  $[\eta] \sim (\bar{h}^2)^{3/2} / N$ . Из сказанного выше следует, что  $[\eta]$  должна быть пропорциональна  $N^{0,80}$ , а не  $N^{0,50}$ . Следовательно, то обстоятельство,

что  $[\eta]$  растет быстрее, чем  $\sqrt{N}$  (7), само по себе не может служить указанием на частичную протеканность молекулы. Коэффициент диффузии полимера  $D \sim 1/\sqrt{\bar{h}^2} \sim N^{-0,60}$  (опыт для полиметилметакрилата в хлороформе (8) дает  $D \sim N^{-0,57}$ ).

С другой стороны, уравнение (14) указывает на более слабую температурную зависимость  $\sqrt{\bar{h}^2}$ , чем это считалось прежде:  $\sqrt{\bar{h}^2}$  оказывается пропорциональным  $A^{2/3}$ , а не  $A$ . Отсюда следует, что в хороших растворителях цепочка должна лишь незначительно скручиваться при повышении температуры, что подтверждается опытом (9).

Для количественных расчетов по формуле (14) надо оценить  $A$  и  $v_0$ . На основе поворотно-изомерной теории линейных полимеров (10) можно оценить: для полиизобутилена:  $\eta = 0,10$ ,  $\epsilon = 0$ ; для полистирола  $\eta = 0,25$ ,  $\epsilon = 0,43$ .

Из плотности полимеров в твердом состоянии имеем:  $v_0$  полиизобутилена =  $51 \text{ \AA}^3$ ;  $v_0$  полистирола =  $81,5 \text{ \AA}^3$ .

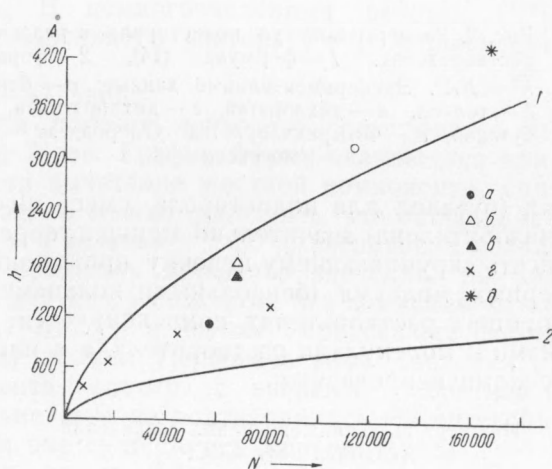


Рис. 1. Размеры молекул полиизобутилена в различных растворителях. 1 — формула (14), 2 — формула  $\bar{h}^2 = NA^2$ . Экспериментальные данные: а — бензин, б — *n*-гептан, в — *n*-гептан + 10% пропанола, г — *n*-гептан + 20% пропанола, д — четыреххлористый углерод

Пользуясь этими оценками и формулой (14), мы построили графики зависимости  $\sqrt{\bar{h}^2}$  от  $N$  для полиизобутилена и полистирола, изображенные на рис. 1 и 2, на которые нанесены также имеющиеся в литературе экспериментальные данные; для сравнения приведена также зависимость  $\sqrt{\bar{h}^2} = NA^2$ . Из рисунков видно, что теоретическая кривая хорошо совпадает с опытом для растворителей, сходных по своему строению с исследуемым полимером (бензол для полистирола, бензин и *n*-гептан для полиизобутилена), и для других хороших растворителей.

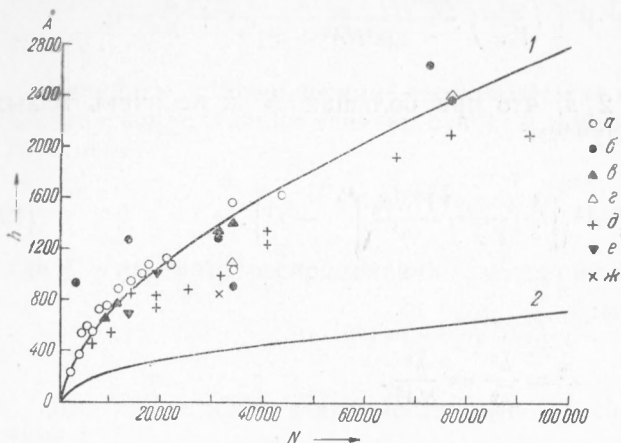


Рис. 2. Размеры молекул полистирола в различных растворителях. 1—формула (14), 2—формула  $\bar{h}^2 = NA^2$ . Экспериментальные данные: а—бензол, б—толуол, в—дихлорэтан, з—дихлорэтилен, д—бутанон, е—четырёххлористый углерод, ж—циклогексан

Размеры молекул в плохих растворителях (бутанол для полистирола, смесь *n*-гептана с пропанолом для полиизобутилена) значительно меньше теоретических. Это следует приписать скручивающему цепочку притяжению между привесками полимерных молекул (бензольными кольцами в полистироле), которое в хороших растворителях компенсируется притяжением между привесками и молекулами растворителя, а в плохих растворителях остается некомпенсированным.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
18 VII 1952

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> W. Kuhn, Koll. Zs., 68, 2 (1934); С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, ЖЭТФ, 9, 1094 (1939); М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН, 78, 657 (1951); ЖФХ, 26, № 8 (1952). <sup>2</sup> P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303 (1949). <sup>3</sup> H. Hadwiger, Makromol. Chem., 5, 148 (1950). <sup>4</sup> J. Hermans, Rec. trav. Chim., 69, 220 (1950). <sup>5</sup> Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖФХ, 26, № 8 (1952). <sup>6</sup> P. Debye, J. Chem. Phys., 14, 636 (1946). <sup>7</sup> А. А. Тарер, Растворы высокомолекулярных соединений. <sup>8</sup> G. Meyerhoff, G. Schultz, Makromol. Chem., 7, 294 (1952). <sup>9</sup> P. Outer, C. Carr, V. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830 (1950); V. Zimm, ibid., 16, 1098 (1948); E. Kunst, Rec. trav. chim., 69, 125 (1950). <sup>10</sup> М. В. Волькенштейн, ДАН, 78, 879 (1951); ЖФХ, 26, № 8 (1952).