

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕРОВ**

**I. ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ВТОРОЙ
ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ**

O. B. Птицын, Ю. Е. Эйзнер

Введение

Выражение для второго вириального коэффициента растворов полимеров может быть представлено в виде [1, 2]

$$A_2 = \frac{N_A v}{2M_0^2} F(z) \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро; M_0 — молекулярный вес сегмента цепи; v — эффективный исключенный объем сегмента цепи, обращающийся в нуль в θ -точке Флори,

$$z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/3} \frac{\sqrt{N}v}{a^3}, \quad (2)$$

N — число сегментов в цепи; a — длина связи между соседними сегментами. С учетом уравнения (2) уравнение (1) может быть переписано в виде:

$$A_2 = 4\pi^{1/2} N_A \frac{(\bar{R}^2)^{1/2}}{M^2} \Psi(\alpha), \quad (3)$$

где $\alpha^2 = \bar{R}^2/\bar{R}_0^2$, \bar{R}^2 и \bar{R}_0^2 — соответственно средние квадраты радиуса инерции цепи в данном растворителе и в идеальном растворителе, а

$$\Psi(\alpha) = \frac{z}{\alpha^3} F(z). \quad (4)$$

Связь между α и z дается теорией внутримолекулярных взаимодействий дальнего порядка (объемных эффектов)¹.

Теория Флори — Кригбайма — Орофино [2—4], заменяющая реальную цепь облаком сегментов, распределение которых относительно центра тяжести принимается гауссовым, дает [4]:

$$F_{\text{ФКО}}(z) \cong \frac{4}{3\sqrt{3}\pi} \cdot \frac{\alpha^3}{z} \ln \left(1 + \frac{3\sqrt{3}\pi}{4} \cdot \frac{z}{\alpha^3}\right) = 1 - 1,15z + \dots \quad (5)$$

Замена гауссова распределения сегментов точной функцией распределения (следующей из гауссова распределения расстояний между каждой

¹ Используемые ниже теории устанавливают связь между z и $\alpha_h = (\bar{h}^2/\bar{h}_0^2)^{1/2}$, а не между z и $\alpha = (\bar{R}^2/\bar{R}_0^2)^{1/2}$. Однако ввиду того, что различия между α и α_h малы (в частности, при малых $z\alpha^2 = 1 + 134z/105$, а $\alpha_h^2 = 1 + 4z/3$), мы будем в дальнейшем считать, что $\alpha \cong \alpha_h$.

парой сегментов цепи) [5—6], выполненная Исихара и Кояма [7], не привела к существенному изменению теории [8]. Вместе с тем строгая теория второго вириального коэффициента (справедливая вблизи θ -точки) [1], [9—11] приводит к функции

$$F_{\text{точн}}(z) = 1 - 2,865z + \dots, \quad (6)$$

существенно отличающейся от (5).

Для устранения этого расхождения Касасса и Марковиц [12, 13] заменили гауссово распределение сегментов относительно центра тяжести гауссовым распределением относительно места одного произвольного межмолекулярного контакта, приближенно учитя тем самым связь сегментов в цепь. Их результат, автоматически дающий правильный коэффициент при z в разложении $F(z)$, приближенно представляется в виде:

$$F_{\text{КМ}}(z) \cong \frac{1 - e^{-5,68z/\alpha^3}}{5,68z/\alpha^3}. \quad (7)$$

При выводе уравнения (7) внутримолекулярные объемные эффекты непосредственно не учитывались. Авторы работы [13] приближенно учили влияние объемных эффектов на A_2 , предположив, что последние увеличивают длину звена, соединяющего соседние сегменты цепи, в α раз¹, благодаря чему в уравнении (7) и фигурирует z/α^3 вместо z . Однако в действительности объемные эффекты приводят к негауссовой функции распределения для расстояний между парами сегментов, т. е. их влияние не может быть сведено к изменению длины звена [14]. Настоящая работа посвящена учету этого обстоятельства в рамках теории Касасса — Марковица.

Учет объемных эффектов в функции $F(z)$

Негауссость функции распределения для расстояний между парами сегментов в неидеальных растворителях приводит к тому, что различные характеристики макромолекулы, имеющие размерность длины, по-разному зависят от объемных эффектов. В предыдущих работах нами было учтено влияние этого обстоятельства на светорассеяние [15, 16], гидродинамические свойства [16—18] и размеры [19] макромолекул в растворе. Негауссость функции распределения существенно сказывается и на теории A_2 , как это видно из рассмотрения коэффициента при z^2 в разложении для $F(z)$.

Коэффициент при z^2 складывается из величины, обусловленной тройными межмолекулярными контактами (равной 9,726 [9]), и величины, обусловленной влиянием единичных внутримолекулярных контактов (объемных эффектов) на двойные межмолекулярные контакты. Тривиальный учет этого влияния, сводящийся к замене в линейном члене z на z/α^3 , дает вклад в коэффициент при z^2 , равный 5,73 [9] (так как $\alpha^2 = 1 + 4z/3$ [20]). Вместе с тем точный учет влияния только части внутримолекулярных контактов [10, 11] дал в качестве нижней оценки этого вклада величину 8,78. Таким образом, в действительности z следует заменять не на z/α^3 , а на z/α_{eff}^3 (ср. [19]), где $\alpha_{\text{eff}} > \alpha$. Это может быть связано с обострением максимума функции распределения для расстояний между парами сегментов, что приводит к уменьшению вероятности межмолекулярных контактов по сравнению с гауссовой функцией распределения.

Для определения α_{eff} необходимо оценить влияние объемных эффектов на двойные межмолекулярные контакты с учетом всех внутримолекулярных контактов. Общее выражение для $F(z)$ в приближении, учи-

¹ Теория Исихара — Кояма совпадает с теорией Флори — Кригбаума, если сделать в первой аналогичное предположение.

тывающим лишь двойные межмолекулярные контакты, имеет вид [13]

$$F(z) = 1 - \frac{v}{N^2} \sum_{(i_1, i_2, j_1, j_2)} P(O_{j_1, j_2})_{i_1, i_2} + \dots, \quad (8)$$

где

$$P(O_{j_1, j_2})_{i_1, i_2} = \int_{\vec{r}_{i_1 j_1} = \vec{r}_{i_2 j_2}} f(\vec{r}_{i_1 j_1}) f(\vec{r}_{i_2 j_2}) d\vec{r}_{i_1 j_1} \quad (9)$$

вероятность контакта сегментов j_1 и j_2 (принадлежащих молекулам 1 и 2) при условии, что сегменты i_1 и i_2 находятся в контакте, а $f(\vec{r}_{ij})$ — функция распределения для расстояния \vec{r}_{ij} между сегментами i и j . В отсутствие объемных эффектов $f(\vec{r}_{ij})$ — гауссова функции и $P(O_{j_1, j_2})_{i_1, i_2} = (3/2 \pi a^2)^{1/2} (|j_1 - i_1| + |j_2 - i_2|)^{-3/2}$ [13], что приводит к уравнению (6).

Функции распределения $f(\vec{r}_{ij})$ с учетом объемных эффектов можно следуя Петерлину [21, 22], приближенно получить из функции распределения для расстояния между концами цепи [19], [23] путем замены в последней N на $|j - i|$. Имеем:

$$f(\vec{r}_{ij}) = \left(\frac{3}{2\pi |j - i| a^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3r_{ij}^2}{2(j-i)a^2}} \left[1 - 4z \left(\frac{|j - i|}{N} \right)^{1/2} + \sqrt{6\pi} z \frac{\vec{r}_{ij}}{(\bar{h}_0^2)^{1/2}} \right]. \quad (10)$$

Подставляя уравнение (10) в уравнения (8) и (9), получаем:

$$F(z) = 1 - 2,865 z (1 - 4,39 z) + \dots, \quad (11)$$

т. е. вклад в коэффициент при z^2 , обусловленный влиянием объемных эффектов на двойные контакты, равен 12,58.

Представляя $F(z)$ в виде $1 - 2,865 z / \alpha_{eff}^3$, получаем из уравнения (11)

$$\alpha_{eff}^2 = 1 + 2,93 z - \dots \quad (12)$$

Чтобы распространить это уравнение на область больших z , заменим в его правой части z на z / α_{eff}^3 , где величина α_{eff} , полученная в работе [19], эффективно характеризует влияние раздувания клубка на внутримолекулярные объемные эффекты. Следовательно

$$\alpha_{eff}^2 = 1 + \frac{2,93 z}{\alpha_{eff}^3}, \quad (13)$$

где [19]

$$\alpha_{eff}^5 - \alpha_{eff}^3 = 1,04 z. \quad (14)$$

Окончательно вместо уравнения (7) получаем

$$F(z) \cong \frac{1 - e^{-\frac{5,68 z / \alpha_{eff}^3}{5,68 z / \alpha_{eff}^3}}}{5,68 z / \alpha_{eff}^3}, \quad (15)$$

где α_{eff} связано с z уравнениями (13) и (14).

Кривая $\Psi(\alpha)$, построенная по уравнениям (4) и (15), приведена на рис. 1, причем связь между z и α определяется [19] уравнением (14) и уравнением

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4z}{3} \frac{\alpha^3}{\alpha_{eff}^3}, \quad (16)$$

правильно передающим линейный и квадратичный члены в разложении α по степеням z . Для сравнения на том же рисунке изображены кривые Флори — Кригбаума — Орофино $\Psi^{\infty}(\alpha)$ и Касасса — Марковица $\Psi^{\infty}(\alpha)$, построенные по уравнениям (4) и (соответственно) (5) и (7). При этом в теории Флори — Кригбаума — Орофино используется связь между z и α , определяемая уравнением [2, 14].

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} z, \quad (17)$$

а в теории Касасса — Марковица — уравнением [20, 24]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4z}{3}, \quad (18)$$

правильно передающим линейный член в разложении α по z .

Обсуждение результатов и сравнение с опытом

Как показывает рис. 1, предлагаемая в настоящей работе теория A_2 при α , близких к единице, практически совпадает с теорией Касасса — Марковица [13], но с увеличением α приводит к значительно большим значениям A_2 (при данных размерах цепи). При $\alpha \rightarrow \infty$ предлагаемая теория дает $\Psi^{\infty} = 0,58$, откуда при $\alpha \rightarrow \infty$ $A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{1/2} = 7,7 \cdot 10^{24}$. В то же время теория Касасса — Марковица дает $\Psi^{\infty} = 0,18$, откуда при $\alpha \rightarrow \infty$ $A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{1/2} = 2,4 \cdot 10^{24}$.

Отметим, что, как показал Олбрехт [9], нижний предел величины Ψ^{∞} составляет 0,28, откуда $A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{1/2} > 3,8 \cdot 10^{24}$. Мы видим, что наша теория, в отличие от теории Касасса — Марковица, удовлетворяет этому требованию. Необходимо подчеркнуть, что, как это следует из рис. 1, асимптотическое поведение $\Psi(\alpha) \sim A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{1/2}$ не достигается при обычных $\alpha \sim 1,5$. Поэтому наблюдаемое на опыте приближенное постоянство величины $A_2 M / [\eta]$, приблизительно пропорциональной $A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{1/2}$, объясняется не достижением асимптотического значения Ψ , а слабой зависимостью Ψ от α в обычном интервале α (для хороших растворителей), находящейся в пределах довольно значительных в этом случае ошибок опыта. При $\alpha = 1,3-1,5$ $\Psi(\alpha) = 0,24-0,32$. Воспользовавшись уравнением Флори

$$[\eta] = \Phi \cdot 6^{1/2} \frac{(\bar{R}^2)^{1/2}}{M}, \quad (19)$$

где $\Phi = 2,1 \cdot 10^{23}$ (которое приближенно справедливо в хороших растворителях [17], [18]) получаем, что в этом интервале α $A_2 M / [\eta]$ растет от 1,2 до 1,7. Суммированные Олбрехтом [9] экспериментальные результаты ряда авторов, относящиеся приблизительно к тому же интервалу α , дают $A_2 M / [\eta] = 1,4 \pm 0,2$. Отметим, что, согласно теории Касасса — Марковица, максимальное значение $A_2 M / [\eta]$, достигаемое при $\alpha > 1,3$, равно 0,9.

На рис. 1 нанесены также экспериментальные данные, относящиеся как к хорошим, так и к плохим растворителям. В работах по полистиролу [25—27] и полизобутилену [25] в хороших растворителях измерялись $A_2 M$ и $[\eta]$, а α определялось из $[\eta]$ по уравнению $\alpha^3 = [\eta] / [\eta]_0$, следующему из уравнения (19). При этом использовались данные по $[\eta]_0$, полученные в работе [28]. Для фракций полистирола, для которых эти данные отсутствовали, $[\eta]_0$ определялось по уравнению $[\eta]_0 = 0,82 \times 10^{-3} \sqrt{M}$ [28]. В действительности, как было показано нами ранее [17, 18], коэффициент Флори Φ зависит от α , вследствие чего использование этого уравнения приводит к погрешностям. Однако ввиду слабой зависимости Ψ от α эти погрешности в данном случае несущественны. Это подтверж-

дается как проведенными нами расчетами, так и тем обстоятельством, что данные работы Шульца [29], относящиеся к поливинилацетату в метилэтилкетоне, и работы Кригбаума и Карпентера [30], относящиеся к полистиролу в циклогексане, в которых измерялось не $[\eta]$, а \bar{R}^2 (из светорассеяния методом Зимма), хорошо согласуются с экспериментальными данными других авторов (см. рис. 1). Учет зависимости Φ от α привел бы к небольшому сдвигу экспериментальных точек вправо. Значения \bar{R}^2 , необходимые для вычисления $\Psi(\alpha)$ из экспериментальных данных по A_2 и M , вычислялись нами по уравнению (19). Мы видим, что

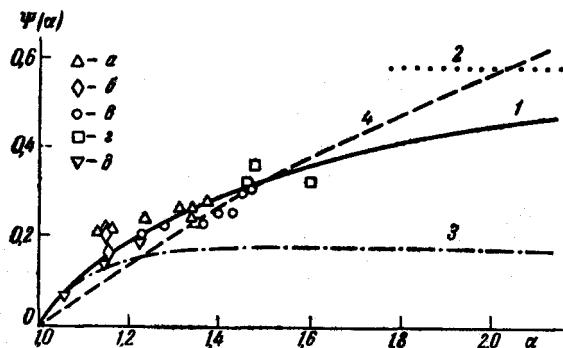


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость $\Psi(\alpha) = (1/4 \pi^{3/2} N_A) A_2 M^2 / (\bar{R}^2)^{3/2}$ от $\alpha = (\bar{R}^2 / \bar{R}^2)^{1/2}$

1 — предлагаемая теория; 2 — асимптота этой кривой; 3 — теория Касасса — Марковица; 4 — теория Флори — Кригбаума — Орофино
Экспериментальные данные: а — полистирол в толуоле [25—27]; б — полистирол в бутаноне [27];
в — полизобутилен в циклогексане [25]; г — поливинилацетат в метилэтилкетоне [29];
д — полистирол в циклогексане [30])

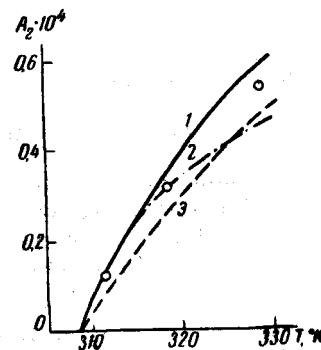


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость A_2 от температуры вблизи θ -точки:

1 — предлагаемая теория; 2 — теория Касасса — Марковица; 3 — теория Флори — Кригбаума — Орофино; кружки — экспериментальные данные (полистирол в циклогексане [30])

экспериментальные данные по A_2 макромолекул в хороших растворителях описываются предлагаемой теорией значительно лучше, чем теорией Касасса — Марковица.

Пунктирная кривая на рис. 1 соответствует теории Флори — Кригбаума — Орофино. В области обычных хороших растворителей ($\alpha \sim 1,5$) эта теория приводит к значениям $\Psi(\alpha)$, близким к тем, которые дает теория, предложенная в настоящей статье. Однако при α , близких к единице, и при $\alpha > 2$ теория Флори — Кригбаума — Орофино приводит к существенно иным результатам. При $\alpha \sim 1$ эта теория дает начальный наклон кривой $\Psi(\alpha)$, приблизительно вдвое меньший, чем теории Касасса — Марковица и наша, которые при $\alpha \rightarrow 1$ совпадают с точной теорией. Другими словами, теория Флори — Кригбаума — Орофино предсказывает значительно более слабый рост A_2 с увеличением температуры вблизи θ -точки, чем точные теории. Рис. 1 и особенно рис. 2, на котором нанесена непосредственно зависимость A_2 от температуры, полученная в работе [30], показывают, что экспериментальные данные в этой области согласуются с нашей теорией значительно лучше, чем с теорией Флори — Кригбаума — Орофино. Значения α и \bar{R}^2 , необходимые для построения теоретических кривых на рис. 2, взяты из сглаженной кривой $\bar{R}^2(T)$ работы [30]¹. При больших α теория Флори — Кригбаума — Оро-

¹ В ряде работ (см., например, [13]) для сравнения теории с опытом вблизи θ -точки используются значения α , вычисленные по уравнению $\alpha^2 = [\eta] / [\eta]_\theta$. Так как Φ зависит от α особенно сильно именно вблизи θ -точки [16—18], [30], такое сравнение является незаконным.

фино приводит к очень большим значениям $\Psi(\alpha)$, также не согласующимся с опытом. Так из данных В. Е. Эскина [31] следует, что при $\alpha = 2,4$ $\Psi(\alpha) \approx 0,35$, в то время, как теория Флори — Кригбаума — Орофино дает для этого случая $\Psi(\alpha) \approx 0,72$ (наша теория и теория Касасса — Марковица дают соответственно 0,49 и 0,18). Следует отметить, что любое уточнение теории Флори — Кригбаума — Орофино (замена уравнения (17) более точным уравнением (18), а также учет неоднородности раздувания клубка) приводит к ухудшению совпадения между теорией и опытом в области, не очень близкой к единице.

Как известно, A_2 уменьшается с ростом молекулярного веса, причем экспериментальные данные обычно представляются в виде $A_2 \sim M^{-\gamma}$. Из уравнения (3) получаем:

$$\gamma = \frac{1}{2} - \frac{\varepsilon}{2} \left[3 + \frac{d \ln \Psi(\alpha)}{d \ln \alpha} \right], \quad (20)$$

где ε — показатель степени в уравнении $\bar{R}^2 \sim M^{1+\varepsilon}$, связанный с α уравнением $\varepsilon = (\alpha^2 - 1)/(5\alpha^2 - 3)^1$ [18]. На рис. 3 приведены зависимости γ от ε , следующие из уравнения (20) и выражений $\Psi(\alpha)$ в теориях Флори — Кригбаума — Орофино, Касасса — Марковица и нашей. На том же рисунке представлены экспериментальные данные, следующие из работ [25] и [32], причем ε определялось из зависимости $[\eta]$ от M , в предположении, что $[\eta] \sim (\bar{R}^2)^{3/2}^2$. Мы видим, что экспериментальные данные лежат между теоретическими кривыми, следующими из теорий Касасса — Марковица и нашей, в то время как теория Флори — Кригбаума — Орофино явно недооценивает зависимость A_2 от M .

Выводы

1. Более точный (по сравнению с предыдущими теориями) учет влияния внутримолекулярных объемных эффектов на второй вириальный коэффициент растворов полимеров приводит к существенному изменению теории.

2. Согласно предложенной теории значения A_2 в хороших растворителях оказываются при данных размерах цепей существенно большими, чем в теории Касасса — Марковица, а зависимость A_2 от молекулярного веса — заметно меньшей, чем в указанной теории.

3. Теория Флори — Кригбаума — Орофино в области обычных значений коэффициента раздувания клубка α приводит к величинам A_2 , близким к предсказываемым предложенной теорией; однако она приводит к резко отличным результатам как в плохих растворителях, так и в области больших α , а также предсказывает значительно более слабую зависимость A_2 от молекулярного веса, чем наша теория.

4. Сравнение различных теорий A_2 с экспериментальными данными, относящимися как к плохим, так и к хорошим растворителям, показы-

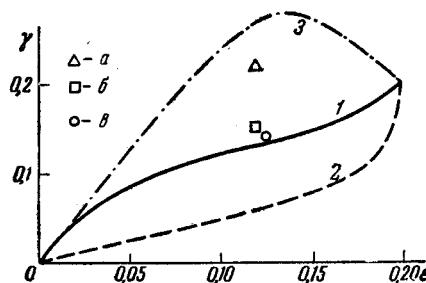


Рис. 3. Зависимость γ от ε

1 — предложенная теория; 2 — теория Флори — Кригбаума — Орофино; 3 — теория Касасса — Марковица

Экспериментальные данные: а — полистирол в толуоле [25]; б — то же по [32]; в — поливинил в циклогексане [25]

¹ Это уравнение следует из зависимости $\alpha^5 - \alpha^3 = \text{const } z$. Уточнение этой зависимости, связанное с учетом неоднородного раздувания клубка [19], мало сказывается на связи между ε и α .

² В работе [32] данные о $[\eta]$ отсутствуют, поэтому соответствующее значение ε было взято из работы [25], в которой также исследовался полистирол в толуоле в сходном интервале молекулярных весов.

вает, что предложенная теория сходится с опытом значительно лучше, чем теории Флори — Кригбаума — Орофино и Касасса — Марковица.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
17 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. B. Zimm, J. Chem. Phys., **14**, 164, 1946.
2. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953, гл. XII.
3. P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., **18**, 1086, 1950.
4. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys., **26**, 1067, 1957.
5. A. Isihara, J. Phys. Soc. Japan, **5**, 201, 1950.
6. P. Debeye, F. Bueche, J. Chem. Phys., **20**, 1337, 1952.
7. A. Isihara, R. Koymata, J. Chem. Phys., **25**, 712, 1956.
8. D. Carpenter, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., **28**, 513, 1958.
9. A. Albrecht, J. Chem. Phys., **27**, 1002, 1957.
10. H. Yamakawa, J. Phys. Soc. Japan, **13**, 87, 1958.
11. M. Kigata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **29**, 311, 1958.
12. E. Casassa, J. Chem. Phys., **27**, 970, 1957.
13. E. Casassa, H. Markovitz, J. Chem. Phys., **29**, 493, 1958.
14. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, **49**, 501, 1953.
15. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, **31**, 1091, 1957.
16. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **1**, 966, 1959.
17. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, **32**, 2464, 1958.
18. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, **29**, 1117, 1959.
19. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **1**, 715, 1959.
20. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., **21**, 1716, 1953.
21. A. Peterlin, J. Colloid Sci., **10**, 587, 1955.
22. A. Peterlin, Bull. Sci. Conseil Acad. RPFR, **2**, 98, 1956.
23. A. Peterlin, Bull. Sci. Conseil Acad. RPFR, **2**, 97, 1956.
24. W. Stockmayer, J. Polymer Sci., **15**, 595, 1955.
25. W. Krigbaum, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 1775, 1953.
26. W. Krigbaum, J. Polymer Sci., **28**, 213, 1958.
27. D. Carpenter, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., **24**, 1041, 1956.
28. W. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., **11**, 37, 1953.
29. A. Shultz, Amer. Chem. Soc., **76**, 3422, 1954.
30. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., **59**, 1166, 1955.
31. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **1**, 138, 1959.
32. C. Bawn, M. Wajid, J. Polymer Sci., **12**, 109, 1953.

MOLECULAR INTERACTION IN POLYMER SOLUTIONS. I. THE INFLUENCE OF VOLUME EFFECTS ON THE SECOND VIRIAL COEFFICIENT

O. B. Ptitsyn, Yu. E. Eizner

С у м м а г у

The theory of the second virial coefficient of polymer solutions developed by Casassa and Markovitz has been corrected for intramolecular volume effects leading to non-Gaussian distribution functions for the inter-segmental spacings of the chains. The proposed modification of the theory leads to considerably improved agreement with experiment. A detailed comparison has been made of the second virial coefficient theories developed by Flory, Kriegbaum and Orofino, Cassasa and Markovitz, and by the authors with experimental data with respect to both poor and good solvents.