

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ В РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕРОВ

II. ТРЕТИЙ ВИРИАЛЬНЫЙ КОЭФФИЦИЕНТ РАСТВОРОВ
ГИБКИХ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Ю. Е. Эйнер

Как известно, осмотическое давление π раствора полимера может быть представлено в виде ряда по степеням весовой концентрации полимера c :

$$\pi = RT \left(\frac{c}{M} + A_2 c^2 + A_3 c^3 + \dots \right), \quad (1)$$

где M — молекулярный вес полимера, A_n ($n = 2, 3, \dots$) — вириальные коэффициенты. Второй вириальный коэффициент A_2 характеризует попарное взаимодействие макромолекул и может быть использован для получения полезной информации о их структуре [1—3]. На результат определения A_2 из начального наклона концентрационной зависимости приведенного осмотического давления π/c влияет начальная кривизна указанной зависимости, величина которой определяется третьим вириальным коэффициентом A_3 .

Теория A_3 , развитая Штокмайером и Касасса [4], существенно использует выражение для межмолекулярного потенциала, полученное Флори и Кригбаумом в их теории A_2 [5, 6]. Теория Флори — Кригбаума заменяет реальную макромолекулу облаком сегментов, распределение которых относительно центра тяжести принимается гауссовым, и никак не учитывает связи сегментов в цепь. В то же время существует (развитая Зиммом [7, 8]) статистическая теория A_2 , справедливая в окрестности Θ -точки Флори и строго учитывающая связь сегментов между собой в рамках модели «жемчужного ожерелья» (заменяющей реальную макромолекулу последовательностью одинаковых сегментов, соединенных бестелесными свободно сочлененными связями). Экспериментальные данные, относящиеся к окрестности Θ -точки [9], однозначно свидетельствуют [10] в пользу этой более точной теории.

Настоящая работа посвящена вычислению величины $g = A_3/(A_2^2 M)$ (в окрестности Θ -точки) точным методом, развитым в [7], и сравнению полученного результата с теорией Штокмайера — Касасса.

Общая статистическая теория растворов, развитая Мак-Милланом и Майером [11], приводит к следующему выражению для A_3 :

$$A_3 = -\frac{N_A^2}{3VM^3} \int g_3(1, 2, 3) \cdot d(1) \cdot d(2) \cdot d(3) + 4MA_2^2,$$

$$g_3(1, 2, 3) = F_3(1, 2, 3) - F_1(1) \cdot F_2(2, 3) - F_1(2) \cdot F_2(1, 3) - \\ - F_1(3) \cdot F_2(1, 2) + 2F_1(1) \cdot F_1(2) \cdot F_1(3), \quad (2)$$

в котором N_A — число Авогадро, V — объем раствора, а F_1 , F_2 и F_3 — соответственно функции распределения одной, двух и трех молекул растворенного вещества, нормированные так, что (в отсутствие взаимо-

действия между этими молекулами)

$$\int F_1(1) \cdot d(1) = V,$$

$$\int F_2(1, 2) \cdot d(1) \cdot d(2) = V^2 \text{ и. т. д.} \quad (3)$$

Здесь символ (l) обозначает все координаты, определяющие положение и конфигурацию l -той молекулы. Ограничивааясь, как обычно, учетом только парных взаимодействий [7], имеем:

$$F_2(1, 2) = F_1(1) \cdot F_1(2) \exp \left[- \sum_{i_1, i_2} U(i_1, i_2) / kT \right],$$

$$F_3(1, 2, 3) = F_1(1) \cdot F_1(2) \cdot F_1(3) \exp \left[- \sum_{i_1, i_2} U(i_1, i_2) / kT - \sum_{i_2, i_3} U(i_2, i_3) / kT - \sum_{i_1, i_3} U(i_1, i_3) / kT \right], \quad (4)$$

где, например, $U(i_1, i_2)$ — потенциал взаимодействия i_1 -того элемента 1-й и i_2 -того сегмента 2-й молекулы. Вводя величины

$$\chi(p, t) = 1 - e^{-U(p, t)/kT}, \quad (5)$$

получаем для $g_3(1, 2, 3)$ выражение

$$g_3(1, 2, 3) = F_1(1) F_1(2) F_1(3) \left\{ \prod_{i_1, i_2} [1 - \chi(i_1, i_2)] \times \right.$$

$$\times \prod_{i_2, i_3} [1 - \chi(i_2, i_3)] \cdot \prod_{i_1, i_3} [1 - \chi(i_1, i_3)] - \prod_{i_1, i_2} [1 - \chi(i_1, i_2)] -$$

$$- \prod_{i_2, i_3} [1 - \chi(i_2, i_3)] - \prod_{i_1, i_3} [1 - \chi(i_1, i_3)] + 2 \left. \right\}, \quad (6)$$

Разлагая входящие в уравнение (6) произведения и собирая члены, содержащие одинаковое число величин $\chi(p, t)$ в качестве сомножителей, получаем окончательно

$$\int g_3(1, 2, 3) d(1) d(2) d(3) = \sum_{k=1}^3 I_k^{(1)} - \left[\sum_{k=1}^6 I_k^{(2)} + I_0^{(3)} \right] + \dots,$$

$$I_k^{(v)} = \int F_1(1) F_1(2) F_1(3) S_k^{(v)} d(1) d(2) d(3),$$

где

$$S_1^{(1)} = \sum_{i_1, i_2} \chi(i_1, i_2) \sum_{i_2, i_3} \chi(i_2, i_3), \quad (7)$$

$$S_2^{(1)} = \sum_{i_1, i_2} \chi(i_1, i_2) \sum_{i_1, i_3} \chi(i_1, i_3),$$

$$S_3^{(1)} = \sum_{i_2, i_3} \chi(i_2, i_3) \sum_{i_2, i_3} \chi(i_2, i_3),$$

$$S_1^{(2)} = \sum_{i_1, i_2} \chi(i_1, i_2) \sum_{i_2, i_3} \sum_{j_2, j_3} \chi(i_2, i_3) \chi(j_2, j_3),$$

$$S_2^{(2)} = \sum_{i_1, i_2} \chi(i_1, i_2) \sum_{i'_1, i'_3} \sum_{j'_1, j'_3} \chi(i'_1, i'_3) \chi(j'_1, j'_3),$$

$$S_3^{(2)} = \sum_{i'_2, i'_3} \chi(i'_2, i'_3) \sum_{i'_1, i'_3} \sum_{j'_1, j'_3} \chi(i'_1, i'_3) \chi(j'_1, j'_3),$$

$$S_4^{(2)} = \sum_{i'_2, i'_3} \chi(i'_2, i'_3) \sum_{i_1, i_2} \sum_{j_1, j_2} \chi(i_1, i_2) \chi(j_1, j_2),$$

$$S_5^{(2)} = \sum_{i'_1, i'_3} \chi(i'_1, i'_3) \sum_{i_1, i_2} \sum_{j_1, j_2} \chi(i_1, i_2) \chi(j_1, j_2),$$

$$S_6^{(2)} = \sum_{i'_1, i'_3} \chi(i'_1, i'_3) \sum_{i'_2, i'_3} \sum_{j'_2, j'_3} \chi(i'_2, i'_3) \chi(j'_2, j'_3),$$

$$S_0^{(3)} = \sum_{i_1, i_2} \chi(i_1, i_2) \sum_{i'_2, i'_3} \chi(i'_2, i'_3) \sum_{i'_1, i'_3} \chi(i'_1, i'_3),$$

причем суммы $S_k^{(1)}$ содержат по N^4 , $S_k^{(2)}$ — по $N^6/2$, а $S_0^{(3)} = N^6$ слагаемых (N — число статистических сегментов в цепи).

Нетрудно видеть, что

$$I_k^{(1)} = N^4 V^3 \left(\frac{v}{V}\right)^2 = N^4 V v^2, \quad (8)$$

где

$$v = \int \chi(p, t) d\vec{r}_{pt} \quad (9)$$

\vec{r}_{pt} — расстояние между сегментами p и t .

Соударения сегментов, отвечающие интегралу $I_1^{(2)}$, изображены на рис. 1. В соответствии с рис. 1 и считая, как обычно, величины χ отличными от нуля лишь при весьма малых расстояниях между соответствующими сегментами, настолько малых, что на протяжении этих расстояний можно считать величину $F_1(1) F_1(2) F_1(3)$ неизменной, получаем:

$$I_1^{(2)} = \sum_{i_1, i_2} \sum_{i'_2, i'_3} \sum_{j'_2, j'_3} V v^3 \int_{\substack{\vec{r}_{i_1 j_1} = \vec{r}_{i'_2 j'_2} \\ i_2 < j_2}} f(\vec{r}_{i_2 j_2}) f(\vec{r}_{i'_2 j'_2}) d\vec{r}_{i'_2 j'_2}, \quad (10)$$

где $f(\vec{r}_{pt})$ — функция распределения расстояний между сегментами p и t . Так как для модели свободно-сочлененной цепочки $f(\vec{r}_{pt}) = (3/2\pi b^2)^{1/2} \exp(-3|\vec{r}_{pt}|^2/2b^2|t-p|)$, где b — длина связи между соседними сегментами, то после несложных вычислений получаем:

$$I_1^{(2)} = \frac{1}{2} V v^2 N^4 \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \int_0^1 \frac{dx dy dt d\tau}{(|y-x| + |t-\tau|)^{5/2}} = V v^2 N^4 \cdot 2,865 z, \quad (11)$$

где

$$z = \left(\frac{3}{2\pi b^2}\right)^{1/2} v N^{1/2}. \quad (12)$$

Нетрудно убедиться в том, что все интегралы $I_k^{(2)}$ равны $I_1^{(2)}$.

Соударения, отвечающие интегралу $I_0^{(3)}$, изображены на рис. 2 и соответственно

$$\begin{aligned}
 I_0^{(3)} &= \sum_{i_1, i_2} \sum_{i'_1, i'_2} \sum_{i'_3, i'_4} Vv^3 \int_{\substack{\vec{r}_{i_1 i_2} = \vec{r}_{i'_1 i'_2} + \vec{r}_{i'_3 i'_4}}} f(\vec{r}_{i_1 i'_1}) f(\vec{r}_{i_2 i'_2}) f(\vec{r}_{i_3 i'_3}) d\vec{r}_{i_1 i'_1} d\vec{r}_{i_2 i'_2} = \\
 &= Vv^3 \left(\frac{3}{2\pi b^2} \right)^{1/2} N^{1/2} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \int_{0}^{1} \frac{dx dy dv dw d\xi d\eta}{(|x-y|+|v-w|+|\xi-\eta|)^{5/2}} = \\
 &= Vv^2 N^4 \frac{128 (208\sqrt{2} - 108\sqrt{3} - 103)}{315} z = Vv^2 N^4 \cdot 1,664 z.
 \end{aligned} \quad (13)$$

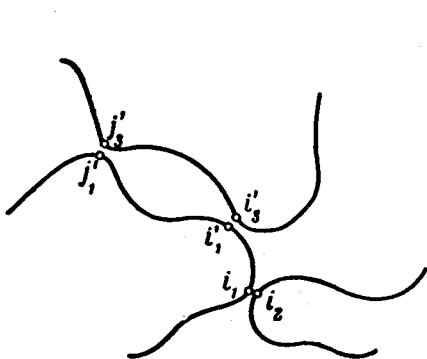


Рис. 1. К расчету $I_1^{(2)}$

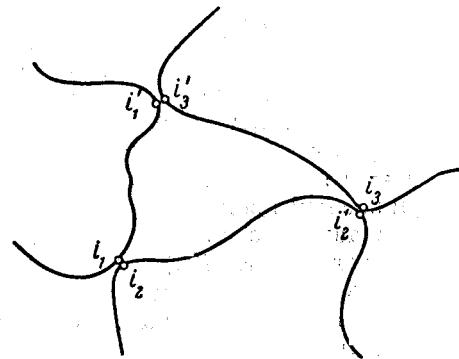


Рис. 2. К расчету $I_0^{(3)}$

Подставляя уравнения (8), (11) и (13) в уравнения (7) и (2) и воспользовавшись выражением для A_2 в окрестности Θ -точки

$$A_2 = \frac{N_A N^2 v}{2M^2} [1 - 2,865 z + 0(z^2)], \quad (14)$$

получаем окончательно

$$A_3 = \frac{N_A^2 N^4 v^2}{M^3} [0,555 z + 0(z^2)], \quad (15)$$

откуда

$$g = \frac{A_3}{A_2^2 M} = 2,22 z + 0(z^2). \quad (16)$$

Так как вблизи Θ -точки средний квадрат радиуса инерции цепочки увеличивается (по сравнению с Θ -точкой) в $\alpha^2 = 1 + \frac{134}{105} z + \dots$ раз, то (в окрестности Θ -точки)

$$\frac{dg}{d\alpha} = \frac{dg}{dz} \left(\frac{d\alpha}{dz} \right)^{-1} = +3,48 + 0(z), \quad (17)$$

тогда как из [4] следует $dg/d\alpha \approx +1,1$ — величина, значительно меньшая.

Из формулы (16) следует (так же, как и из теории Штокмайера — Касасса), что $g \rightarrow 0$ при $T \rightarrow \Theta$. Каваи [12] учел концентрационную зависимость параметра α (от которого зависит A_2) и получил дополнительный по сравнению с теорией [4] член в выражении для A_3 , с учетом которого при $T \rightarrow \Theta$ $g \rightarrow \text{const} \neq 0$. Покажем, что учет влияния на конфигурацию цепочки соударений с другими цепочками, присутствующими

в растворе, не сказывается на выражении для A_3 (15). В самом деле, с использованием формул (14), (15) и (12) выражение (1) может быть записано в виде:

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} \left\{ 1 + 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\bar{R}_\Theta^2)^{3/2}}{M} [z - 2,865 z^2 + O(z^3)] c + \right. \\ \left. + 64\pi^3 N_A \frac{(\bar{R}_\Theta^2)^3}{M^2} [0,555 z^3 + O(z^4)] c^2 + \dots \right\},$$

где $\bar{R}_\Theta^2 = Nb^2/6$ — средний радиус инерции цепи в Θ -точке. Здесь линейный относительно z член в выражении для A_2 вычисляется, как известно, без каких-либо предположений о структуре цепи и поэтому от концентрации не зависит. Величина же 2,865 получена [7, 8] в предположении о гауссовой статистике цепи и с учетом концентрационной зависимости конфигурации макромолекулы эту величину следует заменить на 2,865 [$1 + D_1(T)c + D_2(T)c^2 + \dots$]. Коэффициент $D_1(T)$ определяется изменением конфигурации макромолекулы вследствие столкновений ее с другой макромолекулой и входит в выражение для A_3 ; он может быть разложен в ряд по степеням z , причем это разложение, очевидно, не содержит ни свободного, ни линейного членов, так как в Θ -точке $D_1(T) = 0$ и столкновение лишь одной пары сегментов, принадлежащих к двум разным цепям, не может влиять на конфигурацию ни одной из них.

Из сказанного ясно, что рассмотренный Каваи эффект не сказывается на справедливости (15) и (16) (однако при вычислении коэффициентов при более высоких степенях z в этих формулах этот эффект обязательно должен быть учтен). Отсюда следует также, что теория A_3 , предложенная Каваи, неверна.

В заключение автор благодарит О. Б. Птицына за интерес к работе.

Выводы

1. Отношение третьего вириального коэффициента растворов полимеров к квадрату второго исчезает в точке Флори, что противоречит теории Каваи и согласуется с теорией Штокмайера — Касасса.

2. Производная этого отношения по коэффициенту раздувания клубка a , вычисленная в рамках модели «жемчужного ожерелья», равна в точке Флори 3,48, что приблизительно втрое превышает значение, полученное Штокмайером и Касасса в рамках модели «сглаженной плотности».

Институт высокомолекулярных
соединений Академии наук ССР

Поступила в редакцию
16 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953, гл. XII.
2. W. R. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
3. O. B. Птицын, Докл. АН СССР, 129, 165, 1959.
4. W. H. Stockmayer, E. F. Casassa, J. Chem. Phys., 20, 1560, 1952.
5. P. J. Flory, J. Chem. Phys., 17, 1347, 1949.
6. P. J. Flory, W. R. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086, 1950.
7. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 14, 164, 1946.
8. A. C. Albrecht, J. Chem. Phys., 27, 1002, 1957.
9. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
10. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 1, 1200, 1959.
11. W. G. McMillan, J. W. Mayer, J. Chem. Phys., 13, 276, 1945.
12. T. Kawai, Bull. Chem. Soc., Japan, 28, 679, 1955.

MOLECULAR INTERACTION IN POLYMER SOLUTIONS. II. THE THIRD VIRIAL COEFFICIENT OF SOLUTIONS OF FLEXIBLE MACROMOLECULAR CHAINS

Yu. E. Etsner

Summary

The third virial coefficient of linear macromolecules in the region of the Flory point has been calculated within the framework of the «pearl necklace» model. The results obtained have been compared with the theories of Stockmayer — Casassa and Kawai based on the «smoothed density» model.