

ГЕОМЕТРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

VIII. ПРИБЛИЖЕННАЯ СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ
В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

O. B. Птицын

Введение

Размеры и другие свойства макромолекул в хороших растворителях существенно зависят от объемных эффектов, т. е. взаимодействий случайно сблизившихся сегментов цепи. Согласно строгой теории объемных эффектов [1—10], справедливо лишь вблизи θ -точки

$$\alpha^2 \equiv \bar{h}^2 / \bar{h}_0^2 = 1 + 4z / 3 - 2,08z^2 + \dots \quad (1)$$

Здесь \bar{h}^2 — средний квадрат расстояния между концами цепи, \bar{h}_0^2 — значение \bar{h}^2 в отсутствие объемных эффектов, N — число сегментов цепи, a — эффективная длина звена, соединяющего соседние сегменты,

$$z = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{1/2} \frac{\sqrt{N} v_0}{a^3}, \quad (2)$$

где v_0 — эффективный исключенный объем сегмента.

Для больших z (хороших растворителей) теория Флори [11—13] (см. также [14, 15]), дает

$$\alpha^5 - \alpha^3 = Cz \quad (3)$$

($C = 3\sqrt{3/2}$). В теории Флори макромолекула заменялась облаком сегментов, распределенных относительно центра тяжести по гауссовому закону, параметр которого при любом h определяется радиусом инерции цепи $R(h)$ (который предполагался пропорциональным h), но, как было показано впоследствии [6, 10, 16, 17], замена в этой модели гауссова распределения на любое другое оказывается лишь на значении C , если считать при этом, что средние значения \bar{R}^2 и \bar{h}^2 изменяются при набухании в одно и то же число раз. Вместе с тем детальное сравнение с опытом уравнения (3) указывает на его неточность. В частности, вопреки этому уравнению, величина $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{N}$ не постоянна, а растет с ростом N (см. ниже, рис. 1 и 2). Кригбаум [18] сделал попытку объяснить непостоянство величины $(\alpha^5 - \alpha^3)/\sqrt{N}$ с помощью теории, согласно которой \bar{R}^2 и \bar{h}^2 различным образом изменяются при набухании, что противоречит факту приблизительно изотропного набухания клубка (см. [10]). Аналогичная попытка была предпринята недавно Штокмайером, Курата и Ройгом [19], которые вместо сферически симметричной модели цепи исходили из эллипсоидальной модели с тремя радиусами инерции

$$R_x^2 = \frac{1}{36} Na^2 + \frac{1}{12} h^2, \quad R_y^2 = R_z^2 = \frac{1}{36} Na^2 \quad (4)$$

(ось x совпадает с вектором, соединяющим концы цепи). Это дало вместо уравнения (3) уравнение $\alpha^3 - \alpha = (4/3)^{1/2} z (1 + 1/3 a^2)^{-1/2}$, лучше сходящее-

еся с опытом. Однако уравнения (4) получены для гауссовой цепи, и использование их для цепи с объемными эффектами означает, что последние увеличивают только расстояние между концами цепи, не влияя на ее по-перечные размеры. Это привело бы к резкой зависимости формы цепи от объемных эффектов, что противоречит как строгой теории [20], так и опыту [21]. С учетом приблизительно изотропного набухания клубка в соот-

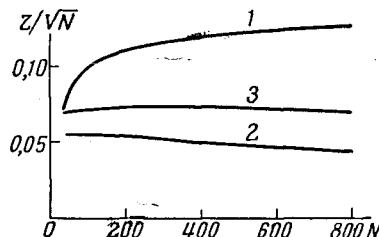


Рис. 1

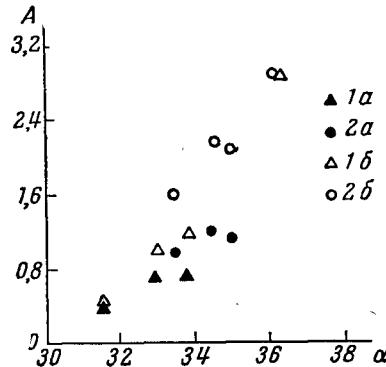


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости z/\sqrt{N} от N , вычисленные по зависимости α от N , определенной методом Монте Карло [23], по уравнению Флори (3) (1) и уравнениям (9) и (13) (2 и 3)

Рис. 2. z/\sqrt{M} , вычисленные при различных α из экспериментальных данных по зависимости α от M для полистирола в толуоле [24] (1 a , 1 b) и поливинилацетата в метилэтилкетоне [25] (2 a , 2 b) двумя способами: по уравнению Флори (1 b , 2 b) - и уравнению (13) (1 a , 2 a)

По оси ординат: $A = (\alpha^5 - \alpha^3) / (4/3)\sqrt{M}$ (1 b , 2 b) или $[4.68\alpha^2 - 3.88^{3/2} - 1] / 9.68 \sqrt{M}$ (1 a , 2 a)

ношении (4) Na^2 должно быть заменено на $\alpha^2 Na^2$ (ср. [17], [22]), что снова приводит к уравнению Флори (3). Таким образом, полученное в работе [19] уравнение, в действительности, связано не с уточнением модели цепи (эллипсоид вместо сферы), а с введением физически неоправданного допущения о предельно анизотропном набухании цепи.

Следовательно, все предложенные модели, не учитывающие связи сегментов в цепь, приводят к уравнению (3), не находящемуся в количественном согласии с опытом. Предлагаемая в настоящей работе приближенная теория, грубо учитывающая связь сегментов в цепь, приводит к уравнению, существенно отличному от уравнения Флори. В статье обсуждены также различные следствия предложенного уравнения.

Приближенная теория размеров цепей

В работе [4] был предложен следующий полуинтуитивный вывод уравнения (3). Считая, что влияние объемных эффектов на размеры цепи может быть грубо описано увеличением в α раз длины статистического сегмента, получаем из результата строгой теории (1), ограничиваясь в ней линейным членом и заменяя в правой части уравнения (1) α^3 на $(\alpha a)^3$, уравнение $\alpha^2 = 1 + 4z/3\alpha^3$, откуда следует уравнение (3) с $C = 4/3$. Однако такая экстраполяция уравнения (1) является незаконной. Действительно, строгая теория объемных эффектов непосредственно приводит к уравнению

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 + \left(\frac{d\bar{h}^2}{dv_0} \right)_{v_0=0} v_0, \quad (5)$$

где

$$\left(\frac{d\bar{h}^2}{dv_0} \right)_{v_0=0} = \sum \sum \int h^2 [W_0(\vec{h}) W_0(O_{ij}) - W_0(\vec{h}, O_{ij})] d\vec{h}, \quad (6)$$

(W — функции распределения для вектора \vec{h} и вектора \vec{r}_{ij} , соединяющего i -й и j -й сегменты, O_{ij} означает, что $r_{ij} = 0$, а нулевые индексы соответствуют отсутствию объемных эффектов). Подставляя в уравнение (6) гауссовые функции распределения, получаем [6], [10]

$$\left(\frac{d\bar{h}^2}{dv_0} \right)_{v_0=0} = \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{1}{a} \sum_{i < j} \sum \frac{1}{\sqrt{i-i}} = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{N^{3/2}}{a}. \quad (7)$$

Следовательно, фактически вычисляемый поправочный член обратно пропорционален не a^3 , а a и поэтому его экстраполяция на область больших a должна (если принять замену a на aa) состоять в делении не на a^3 , а на a .

Уравнение (6), строго говоря, непосредственно не пригодно для экстраполяции на область больших a , так как оно получено при $v_0 \rightarrow 0$. Однако, как показал Фиксман [6], и при $v_0 \neq 0$ $d\bar{h}^2/dv_0$ приближенно выражается уравнением (6) с заменой в нем гауссовых функций распределения на функции распределения, учитывающие объемные эффекты. Подставляя вместо этих неизвестных нам функций распределения эффективные гауссовые функции с длиной сегмента aa , получаем:

$$\frac{d\bar{h}^2}{dv_0} \equiv Na^2 \frac{d\alpha^2}{dv_0} = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{N^{3/2}}{aa}, \quad (8)$$

т. е. $d\alpha^2/dz = 4/3a$. Решение этого уравнения при начальном условии $\alpha_{(v_0=0)} = 1$ имеет вид

$$\alpha^3 = 1 + 2z, \quad (9)$$

что при малых z соответствует линейному члену точного уравнения (1), а при больших z дает $\alpha^3 \sim z$ (вместо $\alpha^5 \sim z$ по теории Флори). Асимптотическая формула $\alpha^3 \sim z$ следует также из приближенного уравнения для $d\bar{h}^2/dN$ [3, 6]¹. Уравнение (8) впервые было получено Фиксманом [6]. Однако он не решал и не анализировал его (ограничившись указанием на асимптотическую зависимость $\alpha^3 \sim z$), так как оно приводит к коэффициенту при z^2 в уравнении для \bar{h}^2 , значительно меньшему точного коэффициента ($-4/9$ вместо $-2,08$). Между тем, как видно из изложенного выше, уравнения (8) и (9) представляют собой логически непротиворечивую экстраполяцию точного уравнения (1) на область больших a , в то время как уравнение Флори не может быть получено из точного уравнения этим путем.

Уравнение (9) может быть улучшено, если учесть, что из-за негауссости функций распределения величина a , входящая в правую часть уравнения (8), в действительности не равна $(\bar{h}^2/\bar{h}_0^2)^{1/2}$ (ср. [10])².

Обозначая эту величину через $\tilde{\alpha}$, получаем

$$\frac{d\alpha^2}{dz} = \frac{p}{\tilde{\alpha}}, \quad (10)$$

где p и $-q$ (см. ниже) — коэффициенты при z и z^2 в точном уравнении (1). Из уравнений (1) и (10) получаем, что при малых z $\tilde{\alpha} = 1 + (2q/p)z - \dots$, откуда $(d\tilde{\alpha}^2/dz)_{z=0} = 4q/p$. По аналогии с уравнением (10) для $z \neq 0$ имеем $d\tilde{\alpha}^2/dz = 4q/p\tilde{\alpha}$, т. е.

$$\tilde{\alpha}^3 = 1 + \frac{6q}{p} z, \quad (11)$$

¹ В работе [19] приведен результат выполненного Фиксманом численного решения этого уравнения.

² В работе [10] учет этого обстоятельства был проведен в рамках теории Флори.

Из уравнений (10) и (11) имеем $d\alpha^2/dz = p(1 + 6qz/p)^{-1/2}$, откуда

$$\alpha^2 = \frac{p^2}{4q} \left[\frac{4q}{p^2} - 1 + \left(1 + \frac{6q}{p} z \right)^{1/2} \right]. \quad (12)$$

При $z \ll 1$ уравнение (12) совпадает с точным уравнением (1), а при $z \gg 1$ дает $\alpha^2 = (3p^2/4Vq)z$. Для линейной полимерной цепи $p = 4/3$, $q = 2,08$, откуда

$$\alpha^2 = \frac{1}{4,68} [3,68 + (1 + 9,36z)^{1/2}]. \quad (13)$$

Из уравнений (9) и (13) следует, что $(\alpha^5 - \alpha^3)/VN$ растет с ростом N , что соответствует опыту. Вычисления зависимости \bar{h}^2 от N , прове-

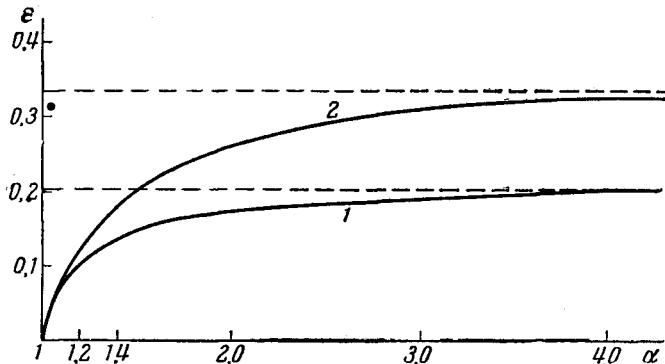


Рис. 3. Зависимость $\varepsilon = d \ln \alpha^2 / d \ln N$ от α по уравнениям (14) (1) и (15) (2)

данные на трехмерной тетраэдрической решетке методом Монте Карло [23], описываются (при $40 \leq N \leq 800$) уравнением $\log \alpha^2 \cong -0,15 + 0,18 \log N + 3/(4N)$. На рис. 1 приведены зависимости от N величин $(\alpha^5 - \alpha^3)/(4/3)VN$, $(\alpha^3 - 1)/2VN$ и $[(4,68\alpha^2 - 3,68)^{1/2} - 1]/9,36VN$, которые согласно соответственно уравнениям (3), (9) и (13) должны быть постоянными (равными z/VN). Из рисунка видно, что первая из этих величин возрастает в исследованном интервале N более чем на 50% (от среднего значения), вторая — падает почти на 20%, а третья остается постоянной с точностью $\sim 5\%$. Следовательно, уравнение (13) хорошо описывает зависимость α от N в указанном интервале N , в котором α достигает значений $\sim 1,5$, типичных для макромолекул в хороших растворителях. Это подтверждается рис. 2, на котором приведены значения $(\alpha^5 - \alpha^3)/(4/3)VM$ и $[(4,68\alpha^2 - 3,68)^{1/2} - 1]/9,36VM$ (M — молекулярный вес) при различных α , вычисленные из экспериментальных данных по размерам макромолекул в растворе [24], [25], определенных методом светорассеяния. И в этом случае постоянство второй величины соблюдается гораздо лучше, чем первой.

Уравнение (13) предсказывает более сильную зависимость α от N , что уравнение Флори: при $\alpha \gg 1$ оно дает $\alpha^2 \sim N^{1/2}$, тогда как по уравнению Флори $\alpha^2 \sim N^{1/6}$. Зависимость $\varepsilon = d \ln \alpha^2 / d \ln N$ от α , построенная по уравнениям

$$\varepsilon = \frac{\alpha^2 - 1}{5\alpha^2 - 3} \quad (14)$$

и

$$\varepsilon = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{0,786}{\alpha^2} - \frac{1}{10,1\alpha^3 \sqrt{1 - \frac{0,786}{\alpha^2}}} \right], \quad (15)$$

следующим соответственно из уравнений (3) и (13), приведены на рис. 3

Исследование уравнения (13) показывает, что при $\alpha > 1,2$ оно хорошо аппроксимируется уравнением $\alpha^2 = 0,95 z^{2/3} + 0,786$ (см. рис. 4). При этих условиях

$$\bar{h}^2 \equiv \alpha^2 N a^2 = 0,786 N a^2 + 0,95 \frac{3}{2\pi} N^{4/3} v_0^{2/3}. \quad (16)$$

Следовательно, зависимость \bar{h}^2/N от $N^{1/3}$ должна выражаться (при не очень малых a) прямой линией, причем отрезок, отсекаемый ею на оси ординат, позволяет определить эффективную длину звена a , а наклон — эффективный исключенный объем сегмента v_0 . На рис. 5. прямые, выражающие зависимость \bar{h}^2/P от $P^{1/3}$ (P — степень полимеризации), построены

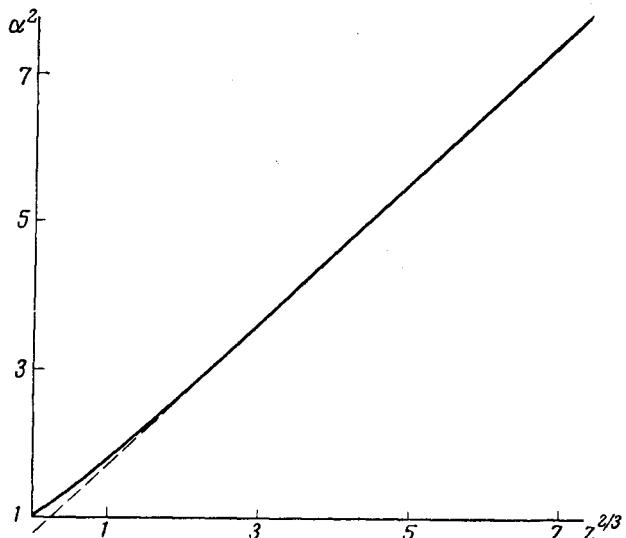


Рис. 4. Зависимость α^2 от $z^{2/3}$ по уравнению (25).

Пунктир — прямая линия $\alpha^2 = 0,95 z^{2/3} + 0,786$

методом наименьших квадратов по экспериментальным данным для ряда систем полимер — растворитель. В таблице приведены значения a и v_0 , эффективная длина звена цепи a и эффективный исключенный объем сегмента V_0 для ряда систем полимер—растворитель

Полимер	Растворитель	Ссылка	a (Å)	V_0 (Å ³)	a (Å) в θ-точке
Полиметилметакрилат	Ацетон	[26]	5,2	1,9	4,9 [28]
То же	Бутанон	[27]	5,1	6,8	4,9 [28]
Полистирол	Толуол	[24]	6,3	1,0	5,0 [29]
Поливинилацетат	Метилэтилкетон	[25]	4,6	4,3	5,0 [25]

полученные для этих систем из указанных прямых. Для сравнения приведены значения a для тех же полимеров, определенные из размеров их молекул в θ -растворителях. Видно, что для трех из четырех исследованных систем значения a , полученные указанным методом, практически совпадают со значениями a , полученными в θ -растворителе. Только для полистирола имеется заметное отличие в значениях a , которое, впрочем, может быть связано и с реальным уменьшением гибкости молекул полистирола в толуоле по сравнению со средним значением в θ -растворителях, приведенным в работе [29] (как известно [30], [31], размеры молекул полистирола в смешанных θ -растворителях, содержащих толуол или бензол, больше их размеров в других θ -растворителях).

Существенно, что уравнения (13) или (16) (а также уравнение (9)) указывают на независимость \bar{h}^2 от a при больших z , т. е. в хороших растворителях. При $a \sim 1,5$ зависящий от a член в уравнении (16) составляет около $1/3 \bar{h}^2$, а при $a > 3$ — менее 10%. Следовательно, размеры макромолекул в хороших растворителях почти не зависят от гибкости цепи, стереоизомерии и других факторов, влияющих на a . Это объясняет, в частности, тот факт, что все попытки установить различие между размерами молекул изотактических и атактических полимеров полистирола [32—37],

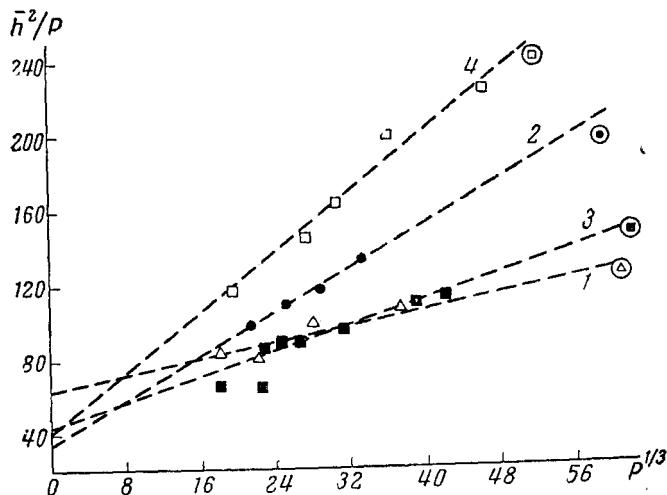


Рис. 5. Зависимость \bar{h}^2/P от $P^{1/3}$ для полистирола в толуоле [24] (1), поливинилацетата в метилэтилкетоне [25] (2), и полиметилметакрилата в ацетоне [26] (3) и бутаноне [27] (4)

полипропилена [38—42] и полиметилметакрилата [43] в хороших растворителях оказались безуспешными. Между тем вторые вириальные коэффициенты A_2 для полистирола и полипропилена, зависящие, как известно, от размеров молекул не только в данном, но и в идеальном растворителе (а также от молекулярного веса), оказываются различными [34, 39, 42]. Это заставляет предполагать, что размеры молекул в идеальных растворителях зависят от стереоизомерии, как это было предсказано теоретически [44, 45], а следовательно, могут быть использованы для оценки микротактичности поливиниловых цепей. В частности, из того факта, что для полистирола в толуоле и бензole при одинаковых M и $\bar{h}^2 A_2$ для изотактического полимера меньше, чем для атактического [34], следует (см. уравнение (17)), что в первом случае a меньше, т. е. невозмущенные размеры молекул изотактического полистирола больше, чем атактического [36].

Связь размеров цепей со вторым вириальным коэффициентом

В настоящее время предложены две теории второго вириального коэффициента в растворах полимеров. Результаты обеих теорий могут быть представлены в виде

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M^2} \Psi(\alpha), \quad (17)$$

где $\Psi(\alpha) = (z/\alpha^3)F(\alpha)$. В теории Флори — Кригбаума — Орофино (ФКО) [46, 47], основанной на замене макромолекулы облаком сегментов, расположенных относительно центра тяжести по гауссовому закону

$$F_{\text{ФКО}}(\alpha) = \frac{\alpha^3}{C' z} \ln \left(1 + \frac{C' z}{\alpha^3} \right), \quad (18)$$

где из использованной авторами модели следует $C' = 2,30$, в то время как

соответствие (при малых z) точной теории (см. ниже) требует $C' = 5,73$ [48]. В теории Кассаса — Марковица (КМ) [49], грубо учитывающей связь сегментов в цепь,

$$F_{\text{КМ}}(\alpha) = \frac{\alpha^3}{5,68 z} (1 - e^{-5,68 z/\alpha^3}), \quad (19)$$

что при малых z практически совпадает с результатами точной теории.

Комбинируя уравнения (18) и (19) с уравнениями, связывающими α с z , можно построить зависимость $\Psi(\alpha)$. Если воспользоваться связью

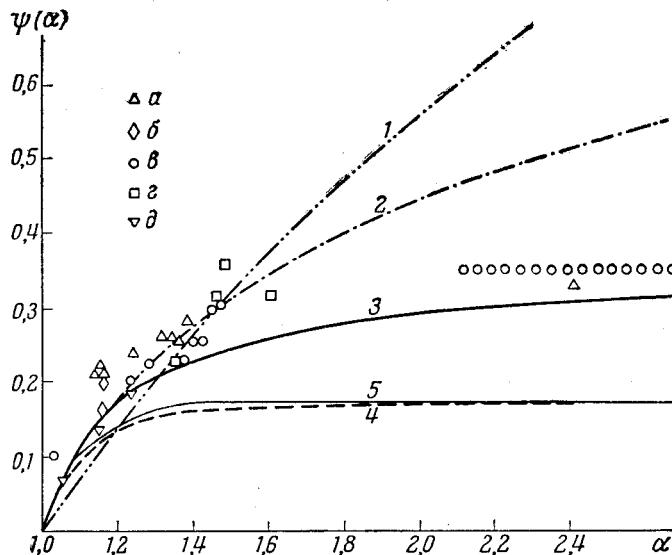


Рис. 6. Зависимость $\Psi(\alpha) = (1/4\pi^{3/2}N_A)A_2M^2/(\bar{R}^2)^{3/2}$ от α :

1 — теория ФКО с $C' = 2,30$ и уравнение (3) с $C = 3\sqrt{3/2}$; 2 — теория ФКО с $C' = 5,73$ и уравнение (3) с $C = 4/3$; 3 — теория ФКО с $C = 4/3$ и уравнение (13); 4 — асимптота последней кривой; 5 — теория КМ и уравнение (3) $C = 4/3$; 6 — теория КМ и уравнение (13). Экспериментальные данные: а — полистирол в толуоле [56—59]; б — полистирол в бутаноле [58]; в — полизобутилен в циклогексане [56]; г — поливинилацетат в метилэтилкетоне [25]; д — полистирол в циклогексане [29]

между a и z , задаваемой уравнением Флори (3), согласно которому при $a \rightarrow \infty$ $z/a^3 \rightarrow \infty$, то теории ФКО и КМ приводят к резко различным зависимостям $\Psi(a)$: согласно теории ФКО $\Psi(a)$ логарифмически растет с ростом a , а согласно теории КМ $\Psi(a)$ стремится при $a \rightarrow \infty$ к конечному пределу (см. рис. 6).

Предложенное в настоящей работе уравнение (13) дает $\lim_{a \rightarrow \infty} z/a^3 = 1,08$ откуда следует, что обе теории приводят к конечному пределу $\Psi(a)$ при $a \rightarrow \infty$ (см. рис. 6), т. е. различие между ними значительно уменьшается. Следует подчеркнуть, что теория ФКО (при $C' = 5,73$) дает коэффициент при квадратичном члене в разложении $F(a)$ в ряд по z/a^3 , равный 10,94, т. е. более близкий к точному (9,276), чем теория КМ, согласно которой этот коэффициент равен 5,38. Кроме того, согласно теории ФКО $\Psi^\infty = 0,344$, что больше теоретического нижнего предела $\Psi^\infty = 0,28$ [50], в то время как согласно теории КМ $\Psi^\infty = 0,176$. Следовательно, теория ФКО приводит к результатам, лучше согласующимся как с результатами точной теории, так и с экспериментальными данными (см. рис. 6), чем теория

рия КМ¹. В то же время из рис. 6 видно, что опыт, как правило, приводит к большим значениям $\Psi(\alpha)$, чем предсказывает теория. Основная причина этого состоит в том, что уравнения (18) и (19) учитывают внутримолекулярные объемные эффекты весьма грубым образом — путем замены z на z/a^3 . В действительности, влияние внутримолекулярных эффектов на A_2 не может быть описано таким путем [52—54]. В частности, при малых z влияние объемных эффектов на вероятность межмолекулярных соударений характеризуется величиной $a' \approx 1 + 2,93z - \dots$ [54], т. е. значительно больше, чем их влияние на размеры цепи и близко к влиянию объемных эффектов на вероятность внутримолекулярных соударений, характеризуемому величиной $a = 1 + 3,12z - \dots$ (см. уравнение (11)). Замена в уравнениях (18) и (19) a на a' приведет к увеличению $\Psi(\alpha)$, что может улучшить согласие теории с опытом (ср. [54, 55]).

Связь размеров цепей с их гидродинамическими свойствами

Ранее нами совместно с Эйзнером было приближенно рассмотрено [60, 61] влияние объемных эффектов на гидродинамические свойства

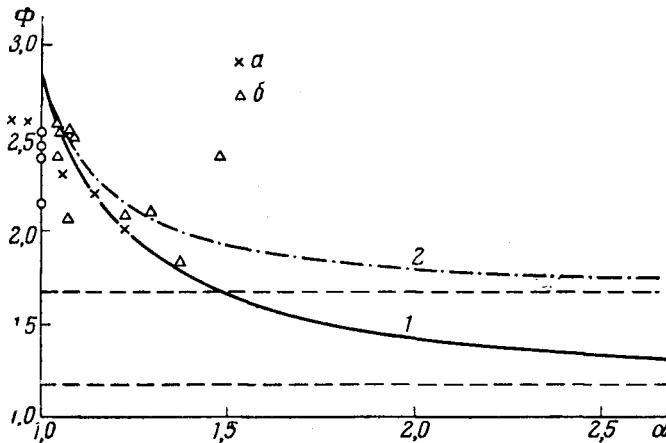


Рис. 7. Зависимость Φ от α :

1 — теоретическая кривая с учетом (15); 2 — теоретическая кривая с учетом (14); пунктир — асимптоты кривых. Экспериментальные данные: а — полистирол в циклогексане при различных температурах [29]; б — полистирол в различных растворителях [62]

макромолекул в растворе, причем было показано, что коэффициенты Флори Φ и P в уравнениях

$$[\eta] = \Phi b^{3/2} \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M} \quad \text{и} \quad F = P b^{1/2} (\bar{R}^2)^{1/2} \eta_0$$

(η_0 — вязкость растворителя) убывают с увеличением ε , т. е. с ростом a :

$$P(\varepsilon) = 5,11 \left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right)^{1/2} \left(1 - \frac{4\varepsilon}{4} + \frac{11\varepsilon^2}{3}\right) \approx 5,11 \left(1 - \frac{11}{22}\varepsilon - \frac{65}{288}\varepsilon^2\right), \quad (20)$$

а зависимость $\Phi(\varepsilon)$ определяется уравнением (48) работы [61].

Из уравнения (20) этой статьи и уравнения (48) работы [61] следует, что с увеличением ε от 0 до $1/3$ Φ убывает от $2,86 \cdot 10^{23}$ до $1,175 \cdot 10^{23}$, т. е. в 2,5 раза, а P — от 5,11 до 3,44, т. е. в полтора раза². Теоретическая за-

¹ Недавно Кригбаум с сотрудниками [51] предложили новую теорию A_2 , занимающую промежуточное положение между теориями ФКО и КМ. Приведенный в работе [51] график функции F позволяет вычислить $\Psi(\alpha)$ при $\alpha < 1,5$, результат более или менее близок к результату теории ФКО при $C' = 5,73$.

² В работе [61] в результате расчетной ошибки получен результат $P \approx 5,11 - \varepsilon/4$.

висимость Φ (a) (не содержащая произвольных параметров) хорошо согласуется с экспериментальными данными по полистиролу в различных растворителях (рис. 7). Вместе с тем в ряде случаев наблюдаемая зависимость Φ от a оказывается слабее теоретической, что связано с не учтенои в теории негауссовостью функций распределения для расстояний между сегментами цепи.

Так как при больших a Φ и P стремятся к постоянным величинам, то при $a \gg 1$ (когда $\epsilon \approx 1/3$) для молекул, обтекаемых растворителем,

$$[\eta] \sim (\bar{R}^2)^{1/2} / M \sim M^{(1+3\epsilon)/2} \sim M \quad \text{и} \quad F \sim (\bar{R}^2)^{1/2} \sim M^{(1+\epsilon)/2} \sim M^{\epsilon},$$

а для полностью протекаемых молекул $[\eta] \sim \bar{R}^2 \sim M^{1+\epsilon} \sim M^{\epsilon}$ и $F \sim M$. Таким образом, вопреки часто встречающимся в литературе утверждениям выполнение закона Штаудингера $[\eta] = KM$ не обязательно свидетельствует о проницаемости молекулы для растворителя, а может являться также результатом очень большого набухания непроницаемой для растворителя молекулы. Более сильная, чем по закону Штаудингера, зависимость $[\eta]$ от M , которая обычно интерпретируется как указание на жесткость макромолекулы, может означать наличие частичной проницаемости для растворителя в сильно набухшей молекуле.

Выводы

1. Существующие приближенные теории влияния объемных эффектов на размеры макромолекул приводят к уравнениям типа уравнения Флори, неправильно передающим зависимость коэффициента набухания a от молекулярного веса.

2. Предложенный в настоящей работе метод экстраполяции строгой теории объемных эффектов на область больших a приводит к уравнению, согласно которому a зависит от молекулярного веса заметно сильнее, чем по уравнению Флори (при больших a $a^2 \sim M^{\epsilon}$ вместо $a^2 \sim M^{\epsilon/2}$). Показано, что предложенное уравнение находится в удовлетворительном согласии с опытом.

3. Средний квадрат расстояния между концами макромолекулы \bar{h}^2 выражается (вдали от θ -точки) двучленной формулой, первый член которой пропорционален степени полимеризации P и зависит от гибкости цепи, а второй — пропорционален $P^{\epsilon/2}$ и не зависит от гибкости. Это позволяет определять эффективную длину звена цепи и эффективный исключенный объем сегмента из графика зависимости \bar{h}^2/P от $P^{\epsilon/2}$. Экспериментальные точки для четырех систем полимер — растворитель хорошо ложатся на прямые линии в этих координатах, и полученные значения эффективной длины звена согласуются со значениями, определенными в θ -растворителях.

4. При больших a размеры макромолекул не зависят от гибкости цепи, а определяются только эффективным исключенным объемом сегментов. Поэтому, в частности, размеры макромолекул в хороших растворителях практически не зависят от микротактичности.

5. Учет предложенной зависимости a от M в теории второго вириального коэффициента, развитой Флори, Кригбаумом и Орофином, приближает результаты этой теории к результатам теории Касасса — Марковица.

6. Учет предложенной зависимости a от M в теориях характеристической вязкости $[\eta]$ и константы поступательного трения F макромолекул предсказывает уменьшение коэффициентов Флори Φ и P с увеличением a соответственно в 2,5 и 1,5 раза, а также существенно повышает показатели степени в теоретических степенных зависимостях $[\eta]$ и F от молекулярного веса для гибких макромолекул.

ЛИТЕРАТУРА

4. E. Teramoto, M. Yamamoto, Серия работ в Busseiron Kenkyû, 1951—1952; резюме на английском языке см. R. Flory, J. Polymer Sci., 14, 1, 1954.
2. T. Grimley, J. Chem. Phys., 21, 185, 1953.
3. H. James, J. Chem. Phys., 21, 1628, 1953.
4. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1746, 1953.
5. N. Saito, J. Phys. Soc. Japan, 9, 780, 1954.
6. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
7. A. Peterlin, Bull. Scient. Conseil Acad. RPFY, 2, 97, 1956.
8. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 78, 1958.
9. M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, J. Chem. Phys., 28, 785, 1958.
10. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.
11. P. Flory, J. Chem. Phys., 17, 303, 1949.
12. P. Flory, T. Fox, Jr., J. Polymer Sci., 5, 745, 1950; J. Amer. Chem. Soc., 73, 1904, 1951.
13. T. Oofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
14. R. Simha, J. Res. Natl. Bur. Standards, 40, 21, 1948.
15. T. Hill, J. Chem. Phys., 20, 1173, 1952.
16. E. Casassa, T. Oofino, J. Polymer Sci., 35, 553, 1959.
17. М. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 86, 493, 1952.
18. W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 23, 2113, 1955.
19. W. Stockmayer, M. Kurata, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151, 1960.
20. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 2, 390, 1960.
21. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.
22. T. Grimley, Trans. Faraday Soc., 55, 75, 1960.
23. F. Wall, J. Egrenbeck, J. Chem. Phys., 30, 634, 1959.
24. N. Notley, P. Debye, J. Polymer Sci., 17, 99, 1955.
25. A. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.
26. G. Schulz, H. Cantow, G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 10, 79, 1953.
27. F. Billmeyer, C. de Than, J. Amer. Chem. Soc., 77, 4763, 1955.
28. S. Chinai, C. Bondurant, J. Polymer Sci., 22, 555, 1956.
29. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
30. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Chimica e industria, 40, 253, 1958.
31. О. Б. Птицын, Успехи физ. наук, 69, 371, 1959.
32. G. Natta, F. Danusso, G. Moraglio, Makr. Chem., 20, 37, 1956.
33. F. Peaker, J. Polymer Sci., 22, 25, 1956.
34. F. Danusso, G. Moraglio, J. Polymer Sci., 24, 161, 1957.
35. F. Ang, J. Polymer Sci., 25, 126, 1957.
36. W. Krigbaum, D. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem., 62, 1586, 1958.
37. L. Trossarelli, E. Campi, G. Saini, J. Polymer Sci., 35, 205, 1959.
38. G. Ciampa, Chimica e industria, 38, 298, 1956.
39. F. Ang, H. Mark, Monatsh. für Chemie, 88, 427, 1957.
40. R. Chiang, J. Polymer Sci., 28, 235, 1958.
41. F. Danusso, G. Moraglio, Makr. Chem., 28, 250, 1958.
42. J. Kinsinger, R. Hughes, J. Phys. Chem., 63, 2002, 1959.
43. В. Н. Цветков, В. С. Сказка, Н. М. Криворучко, Высокомолек. соед., 2, 1045, 1960.
44. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 28, 213, 1954.
45. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, Ж. техн. физ., 27, 2744, 1957.
46. P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 18, 1086, 1950.
47. T. Oofino, P. Flory, J. Chem. Phys., 26, 1067, 1957.
48. W. Stockmayer, Makromolek. Chem., 35, 54, 1960.
49. E. Casassa, H. Markovitz, J. Chem. Phys., 29, 493, 1958.
50. A. Albrecht, J. Chem. Phys., 27, 1002, 1957.
51. W. Krigbaum, D. Carpenter, M. Kaneko, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 921, 1960.
52. H. Yamakawa, J. Phys. Soc. Japan, 13, 87, 1958.
53. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
54. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед. 1, 1200, 1959.
55. E. Casassa, J. Chem. Phys., 31, 800, 1959.
56. W. Krigbaum, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1775, 1953.
57. W. Krigbaum, J. Polymer Sci., 28, 213, 1958.
58. D. Carpenter, W. Krigbaum, J. Chem. Phys., 24, 1041, 1956.
59. В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., 1, 138, 1959.
60. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
61. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физ., 29, 1117, 1959.
62. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.

GEOMETRY OF LINEAR POLYMERS. VIII. AN APPROXIMATE STATISTICAL THEORY OF THE VOLUME EFFECTS IN LINEAR POLYMER CHAINS**O. B. Ptitsyn****S u m m a r y**

The existing approximate theories of the influence of volume effects on the dimensions of macromolecules give equations similar to Flory's, which do not reproduce correctly the dependence of the swelling coefficient α on the molecular weight. In this paper a new method for extrapolating the strict theory of volume effects to the region of high α 's is proposed. This method leads to an equation which predicts a much stronger dependence of α on molecular weight than does Flory's equation (for high α 's, $\alpha \sim M^{1/2}$, instead of $\alpha \sim M^{1/3}$). The proposed equation has been shown to be in satisfactory agreement with experiment. The mean square end-to-end distance of the macromolecule $(\bar{h}^2)^{1/2}$ is expressed (not very near the θ -point) by a two-term equation. The first term of this equation is proportional to the degree of polymerization P and depends upon the chain flexibility, while the second term is proportional to $P^{1/2}$ and is independent of the flexibility. The equation permits evaluation of the effective length of the chain link and the effective excluded volume of the segment from a plot of \bar{h}^2/P against $P^{1/2}$. The experimental points for four polymer-solvent systems are well reproducible by the straight lines in these coordinates and the values obtained for the effective length of the link agree with those obtained from measurements in θ -solvents. For very high α 's the dimensions of a macromolecule do not depend upon chain flexibility and are determined only by the effective excluded volume of the segments. Specifically, the dimensions of the macromolecules in good solvents are practically independent of the microtacticity. If the proposed dependence $\alpha(M)$ is taken into account in the theory of the second virial coefficient developed by Flory, Krigbaum and Orofino, the results of this theory become closer to those of Cassassa and Markovitz. If we also account for this same dependence in the theories of intrinsic viscosity $[\eta]$ and translational friction constant F of macromolecules we obtain diminutions of the Flory Φ and P coefficients by 2.5 and 1.5 times, respectively, with growth in α . It leads also to a considerable increase in the exponents of the theoretical exponential relationships between $[\eta]$ and F on the one hand and the molecular weight on the other hand for flexible chains.