

**ЗАВИСИМОСТЬ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ  
ОТ КОНЦЕНТРАЦИИ**

**Ю. Е. Эйзнер**

**Введение**

Как известно [1], в хороших растворителях взаимодействие между случайно сближившимися сегментами полимерной цепи, а также между сегментами и молекулами растворителя приводит к эффективному отталкиванию сегментов друг от друга. Следствием этого является как увеличение размеров макромолекулы (в  $\alpha$  раз) по сравнению с ее размерами в идеальном растворителе, так и взаимное отталкивание макромолекул. Взаимное отталкивание приводит в свою очередь, вследствие деформируемости цепных макромолекул, к уменьшению их размеров с ростом концентрации раствора, т. е. к зависимости коэффициента  $\alpha$  от концентрации.

Теория концентрационной зависимости  $\alpha$  была построена Каваи [2] и впоследствии, более полно, Кригбаумом [3]. Оба варианта теории существенно основаны на термодинамике Флори — Хаггинса, построенной в предположении о беспорядочном распределении сегментов по объему раствора. Такое предположение, разумеется, справедливо лишь в применении к достаточно концентрированному раствору; при малых же концентрациях в пространстве, занимаемом раствором, чередуются области, полностью свободные от сегментов, с областями (занятыми макромолекулами), где плотность распределения сегментов определяется конфигурацией клубка и практически от концентрации не зависит [1]. Поэтому применение [2, 4] указанных теорий к объяснению концентрационной зависимости физических свойств растворов полимеров в области весьма малых концентраций представляется нам неправильным.

Целью настоящей работы является построение теории концентрационной зависимости размеров гибких макромолекул, учитывающей гетерогенность структуры разбавленного раствора.

**Общие уравнения**

Будем искать выражения для коэффициентов  $\alpha_i$  ( $i = 1, 2, \dots$ ) в уравнении

$$\alpha = \alpha_0 (1 - \alpha_1 c - \alpha_2 c^2 - \dots), \quad (1)$$

в котором  $c$  — концентрация полимера в растворе в  $\text{г}/\text{см}^3$ .

Пусть в растворе, занимающем объем  $V$ , находятся  $n$  одинаковых макромолекул. Свободная энергия такой системы равна

$$F = nF_1 + F_M, \quad (2)$$

где  $F_1$  — это свободная энергия одной макромолекулы, а  $F_M$  — свободная энергия смешения их в объеме  $V$ , равная, как известно (см., например, [5]).

$$F_M = nkT \left[ \frac{\ln c}{M} + A_2 c + \frac{A_3}{2} c^2 + \dots \right], \quad (3)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $M$  — молекулярный вес полимера,  $A_2, A_3, \dots$  — вироидальные коэффициенты.

Уравнение для равновесного значения коэффициента  $\alpha$  получается из условия минимума свободной энергии раствора  $F$  как функции  $\alpha$  при постоянных  $n, V, T$  и внешнем давлении  $P$ :

$$n \left( \frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{T, P} + \left( \frac{\partial F_M}{\partial \alpha} \right)_{T, P, n, V} = 0. \quad (4)$$

Величина  $(\partial F_M / \partial \alpha)_{T, P, n, V}$  в соответствии с уравнением (3) равна

$$\left( \frac{\partial F_M}{\partial \alpha} \right)_{T, P, n, V} = nkTM \left[ \frac{\partial A_2}{\partial \alpha} c + \frac{1}{2} \frac{\partial A_3}{\partial \alpha} c^2 + \dots \right]. \quad (5)$$

Подставим эту величину в левую часть уравнения (4) и разложим левую часть уравнения (4) в ряд по степеням концентрации, имея при этом в виду, что производные по  $\alpha$  от  $F_1$  и  $A_i$  зависят от  $\alpha$ , а величина  $\alpha$  выражается уравнением (1). Приравнивая нулю коэффициенты при различных степенях  $c$ , получаем после простых преобразований:

$$\left( \frac{\partial F_1}{\partial \alpha} \right)_{T, P}^0 = 0, \quad (6)$$

$$\kappa_1 = \frac{kTM \left( \frac{\partial A_2}{\partial \alpha} \right)_{T, P}^0}{\alpha_0 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial \alpha^2} \right)_{T, P}^0}, \quad (7)$$

$$\kappa_2 = \frac{kTM \left[ \left( \frac{\partial A_3}{\partial \alpha} \right)_{T, P}^0 - 2\alpha_0 \kappa_1 \left( \frac{\partial^2 A_2}{\partial \alpha^2} \right)_{T, P}^0 \right] + \alpha_0^2 \kappa_1^2 \left( \frac{\partial^3 F_1}{\partial \alpha^3} \right)_{T, P}^0}{2\alpha_0 \left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial \alpha^2} \right)_{T, P}^0}, \quad (8)$$

и т. д.

Нулевой индекс в этих формулах означает, что величины, при которых он стоит, относятся к бесконечному разбавлению.

#### Вычисление $\kappa_1$ и $\kappa_2$ в рамках модели «сглаженной плотности»

Применим полученные результаты к модели «сглаженной плотности», предложенной Флори с сотрудниками [6—10] для описания внутри- и межмолекулярных взаимодействий в растворах полимеров. Вслед за этими авторами будем представлять себе макромолекулу в виде сферически симметричного облака сегментов, в котором плотность сегментов  $\rho$  описывается формулой:

$$\rho = N \left( \frac{2}{3\pi \bar{R}^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{2}{3\bar{R}^2} r^2}, \quad (9)$$

где  $r$  — расстояние от центра тяжести макромолекулы,  $N$  — полное число сегментов в ней, а  $\bar{R}^2 = \alpha^2 \bar{R}_0^2$  — средний квадрат ее радиуса инерции (индекс  $\theta$  относится к идеальному растворителю).

Свободная энергия одного такого образования равна [6—8]:

$$F_1 = kT \left[ \frac{I\xi_0^3}{2\alpha^3} + \frac{3}{2} (\alpha^2 - 1) - \ln \alpha^3 \right]. \quad (10)$$

Величина  $I\xi_0^3$  есть функция молекулярного веса полимера, гибкости макромолекулы и параметров, характеризующих термодинамическое взаимодействие полимера с растворителем при данной температуре; явный вид этой функции нам здесь не нужен; от  $\alpha$  эта величина не зависит.

Второй вириальный коэффициент для этой модели равен [9—11]:

$$A_2 = \frac{16\pi N_A}{3\sqrt{3}} \frac{(\bar{R}_0^2)^{3/2}}{M^2} \alpha^3 \ln \left( 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} \frac{I_{\xi_0}^3}{\alpha^3} \right). \quad (14)$$

Третий вириальный коэффициент для нее вычислен Стокмайером и Касасса [12]:

$$A_3 = A_2^2 M g \left( \frac{I_{\xi_0}^3}{\alpha^3} \right). \quad (12)$$

Табулированная в работе [12] функция  $g(x)$  хорошо аппроксимируется (по крайней мере в области экспериментально достижимых значений  $I_{\xi_0}^3 \alpha^{-3}$ ) простой формулой:

$\frac{I_{\xi_0}^3}{\alpha^3}$	$\alpha_0$	$g(x)$	
		из работы [12]	по формуле [13]
0,5	1,12	0,108	0,108
1	1,22	0,185	0,184
2	1,41	0,28	0,274
4	1,73	0,36	0,358
40	4,58	0,53	0,48
$\infty$	$\infty$	0,625	0,50

$$g(x) = 0,237 \frac{x}{1+x} + 0,262 \left( \frac{x}{1+x} \right)^2. \quad (13)$$

О точности этой аппроксимации можно судить по таблице, где сравниваются значения  $g(x)$ , вычисленные по формуле (13), со значениями, приведенными в работе [12].

Подстановка  $F_1$  из формулы (10) в уравнение (6) дает, разумеется, известное уравнение Флори:

$$\frac{I_{\xi_0}^3}{\alpha_0^3} = 2(\alpha_0^2 - 1). \quad (14)$$

Из формул (10)—(13) легко получаем все величины, необходимые, в соответствии с формулами (7) и (8), для определения коэффициентов  $\kappa_1$  и  $\kappa_2$ :

$$\left( \frac{\partial^2 F_1}{\partial \alpha^2} \right)_{T,P}^0 = \frac{3kT}{\alpha_0^2} (2,5X + 2), \quad (15)$$

$$\left( \frac{\partial^3 F_1}{\partial \alpha^3} \right)_{T,P}^0 = -\frac{6kT}{\alpha_0^3} (5X + 1),$$

$$\left( \frac{\partial A_2}{\partial \alpha} \right)_{T,P}^0 = \frac{3A_2}{\alpha_0} \left[ 1 - \frac{0,25\sqrt{\pi}X}{(1+0,26\sqrt{\pi}X) \ln(1+0,25\sqrt{\pi}X)} \right],$$

и т. д.,

$$X = 2(\alpha_0^2 - 1).$$

Подставляя эти величины в формулы (7) и (8), получаем окончательно для рассматриваемой модели:

$$\begin{aligned} \kappa_1 &= A_2 M L_1(\alpha_0), \\ \kappa_2 &= A_3 M L_2(\alpha_0), \\ L_1(\alpha_0) &= \frac{1}{(2+2,5X)} \left[ 1 - \frac{0,25\sqrt{\pi}X}{(1+0,25\sqrt{\pi}X) \ln(1+0,25\sqrt{\pi}X)} \right], \end{aligned} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} L_2(\alpha_0) &= L_1(\alpha_0) - \frac{L_1(\alpha_0)}{(1+0,25\sqrt{\pi}X) g(X)} \left[ (2+1,25\sqrt{\pi}X) L_1(\alpha_0) - \frac{0,75\sqrt{\pi}X}{2+2,5X} \right] - \\ &- \frac{1}{(1+X)(2+2,5X)} + \frac{0,118X}{(1+X)^2(2+2,5X) g(X)}. \end{aligned}$$

Графики функций  $L_1(\alpha_0)$  и  $L_2(\alpha_0)$  приведены на рис. 1 и 2, соответственно.

Знание коэффициента  $\kappa_2$  позволяет судить о пределах применимости линейного приближения в уравнении (1). Такое приближение применимо при условии

$$|\kappa_1 c| \gg |\kappa_2 c^2|, \quad (17)$$

т. е. при концентрациях, удовлетворяющих условию

$$c \ll \tilde{c}, \quad \tilde{c} = \left| \frac{\kappa_1}{\kappa_2} \right| = M(\alpha_0) \cdot \frac{1}{[\eta]}, \quad (18)$$

где  $[\eta] = \Phi(6\bar{R}^2)^{1/2} M^{-1}$  — характеристическая вязкость полимера в данном растворителе,  $\Phi$  — константа Флори и

$$M(\alpha_0) = \frac{27}{4\sqrt{2}\pi} \cdot \frac{\Phi}{N_A} \cdot \frac{L_1(\alpha_0)}{L_2(\alpha_0) g(2\alpha_0^2 - 2) \ln[1 + 0,5\sqrt{\pi}(\alpha_0^2 - 1)]}. \quad (19)$$

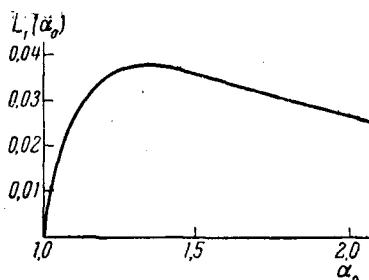


Рис. 1. Зависимость функции  $L_1(\alpha_0)$  (см. формулу (16)) от  $\alpha_0$

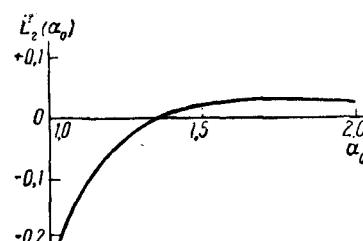


Рис. 2. Зависимость функции  $L_2(\alpha_0)$  (см. формулу (16)) от  $\alpha_0$

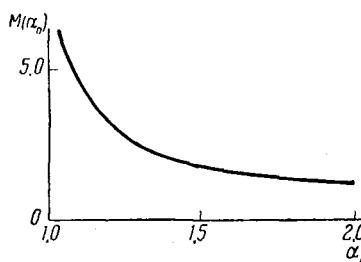


Рис. 3. Зависимость функции  $M(\alpha_0)$  (см. формулы (18) и (19)) от  $\alpha_0$

Нижняя оценка<sup>1</sup> функции  $M(\alpha_0)$  приведена на рис. 3. Из рисунка видно, что при тех концентрациях, с которыми обычно имеют дело, работая с разбавленными растворами, в уравнении (1) можно ограничиться членом, линейным относительно концентрации.

### Точная теория

Вблизи 0-точки вероятность соударений сегментов мала и вычисление  $\kappa_1$  можно выполнить строгим методом, примененным рядом авторов для вычисления  $\alpha_0$  и  $A_2$ . Обзор этих работ и подробное изложение метода можно найти в [13].

Будем моделировать каждую из  $n$  имеющихся в растворе макромолекул линейной последовательностью из  $N$  одинаковых сегментов, соединенных бестелесными свободно сочлененными связями эффективной

<sup>1</sup>  $M(\alpha_0) = \infty$  при  $\alpha_0 \approx 1,4$ , что отнюдь не означает беспределной применимости линейного приближения в уравнении (1). Поэтому на рис. 3 приведена слаженная кривая.

длины  $a$ . Функция распределения расстояния  $\vec{r}_{p_1 t_1}$  между  $p_1$ -тым и  $t_1$ -тым сегментами любой, например, первой, макромолекулы равна

$$f(\vec{r}_{p_1 t_1}) = \int \frac{F\{i_\mu\} d\{i_\mu\}}{d(t_1)}, \quad (20)$$

где  $F\{i_\mu\} = F_0\{i_\mu\} \exp[-u(\vec{r}_{i_\mu j_\nu})/kT]$  — полная функция распределения для совокупности координат  $\{i_\mu\}$  всех сегментов всех цепей, и  $u(\vec{r}_{i_\mu j_\nu})$  — потенциал взаимодействия между  $i$ -тым сегментом  $\mu$ -той цепи и  $j$ -тым сегментом  $\nu$ -той. Раскладывая, как обычно, экспоненту в ряд по степеням величин

$$\chi(i_\mu, j_\nu) = 1 - e^{-u(\vec{r}_{i_\mu j_\nu})/kT}, \quad (21)$$

отличных от нуля лишь при малых  $\vec{r}_{i_\mu j_\nu}$ , и выполняя интегрирование по координатам всех сегментов, кроме  $t_1$ -того, получаем:

$$f(\vec{r}_{p_1 t_1}) = f_0(\vec{r}_{p_1 t_1}) [1 - vC_1 + v^2 C_2] - \\ - v\Phi^{(0)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) [1 - vC_1] + v^2 \Phi^{(1)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) + v^2 \frac{n}{V} \Phi^{(2)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) + O(v^3). \quad (22)$$

Здесь

$$v = \int \chi(i, j) d\vec{r}_{ij} \quad (23)$$

и

$$\begin{aligned} \Phi^{(0)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) &= \sum_{j_1 > i_1} W^{(0)}(\vec{r}_{p_1 t_1}), \\ \Phi^{(1)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) &= \sum_{j_1 > i_1} \sum_{\substack{j'_1 > i'_1 \\ j_1 > j'_1}} W^{(1)}(\vec{r}_{p_1 t_1}), \\ \Phi^{(2)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) &= \sum_{j_1 > i_1} \sum_{j_\mu > i_\mu} W^{(2)}(\vec{r}_{p_1 t_1}), \end{aligned} \quad (24)$$

где

$$\begin{aligned} W^{(0)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) &= \int_{\vec{r}_{j_1} = \vec{r}_{i_1}} f_0(i_1, j_1, t_1) d\vec{r}_{i_1}, \\ W^{(1)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) &= \int_{\vec{r}_{j_1} = \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{j'_1} = \vec{r}_{i'_1}} f_0(i_1, j_1, i'_1, j'_1, t_1) d\vec{r}_{i_1} d\vec{r}_{j'_1}, \\ W^{(2)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) &= \int_{\vec{r}_{i_\mu} = \vec{r}_{i_1}, \vec{r}_{j_\mu} = \vec{r}_{j_1}} f_0(i_1, j_1, i_\mu, j_\mu, t_1) d\vec{r}_{i_1} d\vec{r}_{j_1}, \end{aligned} \quad (25)$$

а величины  $C_1$  и  $C_2$  зависят от  $v$  и от концентрации, но не от  $\vec{r}_{p_1 t_1}$  и влияют поэтому лишь на нормировку функции  $f(\vec{r}_{p_1 t_1})$ . Для дальнейшего нам нужны функции  $W^{(2)}(\vec{r}_{p_1 t_1})$ . Выполняя интегрирование в формуле (25), получаем:

$$W^{(2)}(\vec{r}_{p_1 t_1}) = \left(\frac{D}{\pi^2}\right)^{1/2} e^{-\gamma r_{p_1 t_1}^2}, \quad (26)$$

причем для шести возможных последовательностей сегментов  $i_1, j_1, p_1$ ,

$t_1$  вдоль цепи: 1)  $i_1 < j_1 \leq p_1 < t_1$ ; 2)  $p_1 < t_1 < i_1 < j_1$ ; 3)  $i_1 \leq p_1 < j_1 \leq t_1$ ; 4)  $p_1 < i_1 < t_1 < j_1$ ; 5)  $i_1 < p_1 < t_1 < j_1$ ; 6)  $p_1 \leq i_1 < j_1 < t_1$

имеем:

$$\begin{aligned}\gamma_1 = \gamma_2 = \alpha_{pt}; \quad \gamma_3 &= \frac{\alpha_{jt}(\alpha_{ip}\alpha_{jp} + \alpha_{ip}\alpha_\mu + \alpha_{jp}\alpha_\mu)}{(\alpha_{jp} + \alpha_{jt})(\alpha_{ip} + \alpha_\mu) + \alpha_{ip}\alpha_\mu}; \\ \gamma_4 &= \frac{\alpha_{ip}(\alpha_{it}\alpha_{jt} + \alpha_{it}\alpha_\mu + \alpha_{jt}\alpha_\mu)}{(\alpha_{ip} + \alpha_{it})(\alpha_{jt} + \alpha_\mu) + \alpha_{jt}\alpha_\mu}; \\ \gamma_5 &= \alpha_{pt} + \frac{\alpha_{ip}\alpha_{jt}\alpha_\mu}{\alpha_{ip}\alpha_{jt} + \alpha_{ip}\alpha_\mu + \alpha_{jt}\alpha_\mu}; \\ \gamma_6 &= \frac{\alpha_{ip}\alpha_{jt}(\alpha_{ij} + \alpha_\mu)}{(\alpha_{ip} + \alpha_{jt})(\alpha_{ij} + \alpha_\mu) + \alpha_{jp}\alpha_{jt}}, \quad (27) \\ D_1 = D_2 &= \frac{\alpha_{ij}\alpha_{pt}\alpha_\mu}{\alpha_{ij} + \alpha_\mu}; \\ D_3 &= \gamma_3 \frac{\alpha_{ip}\alpha_{jp}\alpha_\mu}{\alpha_{ip}\alpha_{jp} + \alpha_{ip}\alpha_\mu + \alpha_{jp}\alpha_\mu}; \\ D_4 &= \gamma_4 \frac{\alpha_{it}\alpha_{jt}\alpha_\mu}{\alpha_{it}\alpha_{jt} + \alpha_{it}\alpha_\mu + \alpha_{jt}\alpha_\mu}; \\ D_5 &= (\gamma_5 - \alpha_{pt})\alpha_{pt}; \quad D_6 = \gamma_6 \frac{\alpha_{ij}\alpha_\mu}{\alpha_{ij} + \alpha_\mu};\end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}\alpha_{mn} &= \frac{3}{2(\bar{r}_{mn}^2)_0} = \frac{3}{2a^2|m_1 - n_1|}, \quad (28) \\ \alpha_\mu &= \frac{3}{2(\bar{r}_{i_\mu j_\mu}^2)_0} = \frac{3}{2a^2|i_\mu - j_\mu|}.\end{aligned}$$

Подставляя  $f(\vec{r}_{pt})$  (мы опускаем для простоты индекс 1) в уравнение для  $\bar{r}_{pt}^2$ :

$$\bar{r}_{pt}^2 = \frac{\int f(\vec{r}_{pt}) r_{pt}^2 d\vec{r}_{pt}}{\int f(\vec{r}_{pt}) d\vec{r}_{pt}}, \quad (29)$$

получаем:

$$\bar{r}_{pt}^2 = (\bar{r}_{pt}^2)_0 + vB^{(0)}(p, t) - v^2B^{(1)}(p, t) - v^2 \frac{n}{V} B^{(2)}(p, t) + O(v^3), \quad (30)$$

где

$$B^{(l)}(p, t) = \sum 4\pi \left[ (\bar{r}_{pt}^2)_0 \int_0^\infty W^{(l)}(\vec{r}_{pt}) r_{pt}^2 dr_{pt} - \int_0^\infty W^{(l)}(\vec{r}_{pt}) r_{pt}^4 dr_{pt} \right], \quad (31)$$

а суммирование производится по тем же индексам и в тех же пределах, что и в формуле (24). Так как при нулевой концентрации

$$(\bar{r}_{pt}^2)_0 = (\bar{r}_{pt}^2)_0 + vB^{(0)}(p, t) - v^2B^{(1)}(p, t) + O(v^3), \quad (32)$$

то для  $\alpha_{pt}^2 / (\alpha_{pt}^2)_0 = \bar{r}_{pt}^2 / (\bar{r}_{pt}^2)_0$  получаем выражение:

$$\frac{\alpha_{pt}^2}{(\alpha_{pt}^2)_0} = 1 - 2\alpha_1^{(pt)}c + \dots = 1 - v^2 \frac{n}{V} \frac{B^{(2)}(p, t)}{(\bar{r}_{pt}^2)_0}, \quad (33)$$

откуда, так как  $c = nM / N_A V$ , имеем:

$$\kappa_1^{(pt)} = \frac{v^2 N_A B^{(2)}(p, t)}{2M (\bar{r}_{pt}^2)_0}. \quad (34)$$

Величина  $B^{(2)}(p, t)$  вычислена нами по формулам (26—28) и (31) для случая  $p = 0$ ,  $t = N$  (когда  $(\bar{r}_{pt}^2)_0 = (\bar{h}^2)_0 = a^2 N$ ):

$$B^2(0, N) = \frac{N^{7/2}}{a} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \cdot \frac{32(19\sqrt{2} - 26)}{315}. \quad (35)$$

Примененный здесь строгий метод приводит, как известно, к выражениям [14]:

$$(\alpha_h^2)_0 - 1 = \frac{4}{3} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{N^{1/2} v}{a^3} \quad (36)$$

и [15]:

$$A_2 = \frac{N_A N^2 v}{2M^2}. \quad (37)$$

Находя отсюда два выражения для  $v$  и подставляя их в формулу [34], получаем окончательно:

$$\begin{aligned} \kappa_1^{\text{точн}} &= A_2 M L_1^{\text{точн}}(\alpha_0), \\ L_1^{\text{точн}}(\alpha_0) &= \frac{8(19\sqrt{2} - 26)}{105} (\alpha_0^2 - 1) \cong 0,066 (\alpha_0^2 - 1). \end{aligned} \quad (38)$$

Этот результат является строгим, однако относится к концентрационной зависимости  $\bar{h}^2$ , а не  $\bar{R}^2$ . Можно считать его строгим и в применении к  $\bar{R}^2$ , так как известно, что различия между  $\alpha_h$  и  $\alpha$  малы; в частности, при малых  $v$  [14]

$$\alpha_0^2 - 1 = \frac{134}{105} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{N^{1/2} v}{a^3}. \quad (39)$$

При  $\alpha_0 \cong 1$  функция  $L_1(\alpha_0)$  в формуле (16) представляется уравнением:

$$L_1(\alpha_0) = \frac{\sqrt{\pi}}{8} (\alpha_0^2 - 1) \cong 0,222 (\alpha_0^2 - 1). \quad (40)$$

Сравнивая формулы (16), (40) с формулой (38), видим, что развитая в предыдущем параграфе приближенная теория качественно верна, но неверна количественно вблизи  $\theta$ -точки — ситуация, аналогичная сложившейся в теории  $A_2$  [14] и  $A_3$  [16]. Вдали от  $\theta$ -точки погрешность приближенной теории оценить нельзя, но то обстоятельство, что основанная на модели «сглаженной плотности» теория  $A_2$  хорошо сходится с опытом при обычных значениях  $\alpha_0$  [17], является обнадеживающим.

### Влияние концентрационной зависимости $\bar{R}^2$ на кажущийся третий вироидальный коэффициент

Каваи [2] указал на то, что вследствие концентрационной зависимости  $A_2$ , начальная кривизна экспериментально наблюдаемой зависимости приведенного осмотического давления раствора полимера, которую отождествляют с  $A_3$ , на самом деле равна

$$(A_3)_{\text{эксп}} = A_3^0 + \left(\frac{\partial A_2}{\partial \alpha}\right)_{T,P}^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)^0. \quad (41)$$

т. е. отличается от  $A_3$ . Оценим величину этого эффекта. Подставляя в выражение для  $g_{\text{эксп}} = (A_3)_{\text{эксп}} A_2^{-2} M^{-1}$  уравнение (41) и пользуясь

уравнениями (12), (15), (1) и (16), получаем:

$$g_{\text{эксп}} = g(2\alpha_0^2 - 2) - 3L_1^2(\alpha_0). \quad (42)$$

Величина  $3L_1^2(\alpha_0)$  не превышает 0,004 (см. рис. 1). Таким образом, предсказанный Каваи эффект практически отсутствует.

### Влияние концентрационной зависимости размеров макромолекул на рассеяние света растворами полимеров

Интенсивность  $I(\vartheta)$  избыточного (по сравнению с чистым растворителем) рассеяния света разбавленным раствором полимера выражается следующей формулой (см., например, [18, 19]):

$$\frac{Kc}{I(\vartheta)} = \frac{1}{MP(\vartheta)} + 2A_2 Q^{(1)}(\vartheta) c + \dots \quad (43)$$

Здесь  $K$  — постоянная, связанная с оптическими свойствами раствора,  $\vartheta$  — угол рассеяния. Функция  $P(\vartheta)$  описывает интерференцию лучей, исходящих от рассеивающих центров, принадлежащих одной и той же молекуле, она зависит от размеров и конфигурации клубка. Функция  $Q^{(1)}(\vartheta)$  определяется интерференцией лучей, исходящих от двух разных макромолекул, и зависит уже не только от размеров клубков, но и от термодинамического взаимодействия макромолекул друг с другом. Функция  $Q^{(1)}(\vartheta)$  была получена Флори и Бюхе [19] при помощи модели «сглаженной плотности».

Концентрационная зависимость величины  $KcI^{-1}(\vartheta)$  в хороших растворителях определяется, наряду с межмолекулярной интерференцией, которую учитывает величина  $A_2 Q^{(1)}(\vartheta)$  в формуле (43), также изменением с концентрацией внутримолекулярного фактора  $P(\vartheta)$ . В самом деле,

$$P(\vartheta) = P^0(\vartheta) + \left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)^0 c + \dots \quad (44)$$

Подставляя уравнение (44) в формулу (43), получаем:

$$\frac{Kc}{I(\vartheta)} = \frac{1}{MP^0(\vartheta)} + 2A_2 Q(\vartheta) c + \dots, \quad (45)$$

$$Q(\vartheta) = Q^{(1)}(\vartheta) - Q^{(2)}(\vartheta),$$

где

$$Q^{(2)}(\vartheta) = \frac{1}{2A_2 M} \cdot \frac{1}{[P^0(\vartheta)]^2} \left(\frac{\partial P}{\partial c}\right)^0 \left(\frac{\partial \alpha}{\partial c}\right)^0. \quad (46)$$

Формулы (45), (46) применимы к произвольной модели макромолекулы, если считать, что  $P(\vartheta)$  зависит от концентрации лишь через один параметр  $-\bar{R}^2$ , и пренебречь изменением с концентрацией формы клубка. Такое предположение, строго говоря, неприменимо к реальной макромолекуле, однако очевидно, что изменение формы является лишь поправкой к основному эффекту — изменению размеров. Мы оценим относительную роль функции  $Q^{(1)}(\vartheta)$  и  $Q^{(2)}(\vartheta)$  в формуле (45), используя наш результат (16), а также выражение для  $Q^{(1)}(\vartheta)$ , полученное в работе [19]:

$$Q^{(1)}(\vartheta) = \frac{e^{x/3}}{2\sqrt{x/3}} \cdot \frac{\int_0^\infty \sin(2\sqrt{x/3}y) [1 - e^{-Xe^{-y^2}}] dy}{\int_0^\infty [1 - e^{-Xe^{-y^2}}] y^2 dy}, \quad (47)$$

$$x = 16\pi^2 \frac{\bar{R}^2}{\lambda^2} \sin^2(\vartheta/2), \quad (48)$$

( $\lambda$  — длина волны падающего света), но в качестве  $P(\vartheta)$  воспользуемся выражением [20]:

$$P(\vartheta) = \frac{2}{x^2} [x - 1 + e^{-x}], \quad (49)$$

строго учитывающим связь сегментов в цепь<sup>1</sup>, вместо выражения

$$P^*(\vartheta) = e^{-x/3}, \quad (50)$$

полученного [21] для модели «сглаженной плотности». Пользуясь уравнениями (49), (48), (1) и (16), получаем из уравнения (46):

$$\begin{aligned} Q^{(2)}(\vartheta) &= L_1(\alpha_0) \cdot R(x) \\ R(x) &= \frac{x^2 [e^{-x} (2+x) - (2-x)]}{2 [e^{-x} - (1-x)]^2}. \end{aligned} \quad (51)$$

На рис. 4 приведена зависимость функций  $Q(\vartheta)$  и  $Q^{(1)}(\vartheta)$ , вычисленных по формулам (45), (47) и (51), от величины  $x$  при  $\alpha_0 = 1,225$ . Из рисунка видно, что концентрационная зависимость внутримолекулярной интерференции может давать вклад в  $Q(\vartheta)$ , соизмеримый с вкладом от межмолекулярной интерференции, причем тем больший, чем больше величина  $x$ .

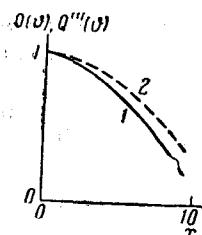


Рис. 4. Зависимость функции  $Q(\vartheta)$  и  $Q^{(1)}(\vartheta)$  (см. формулы (45), (47) и (51)) от величины  $x$  при  $\alpha_0 = 1,225$

1 —  $Q(\vartheta)$ ; 2 —  $Q^{(1)}(\vartheta)$

При малых значениях  $x$  относительная роль  $Q^{(2)}(\vartheta)$  в  $Q(\vartheta)$  мала. При  $x \ll 1$  и  $\alpha_0^2 - 1 \ll 1$  точное значение функции  $Q^{(2)}(\vartheta)$ , полученное при помощи формулы (38), равно

$$Q_{\text{точн}}^{(2)}(\vartheta) = 0,022 (\alpha_0^2 - 1) x, \quad (52)$$

тогда как точный же результат, полученный Олбрехтом [18] для  $Q^{(1)}(\vartheta)$ , имеет вид

$$Q_{\text{точн}}^{(1)}(\vartheta) = 0,222 (\alpha_0^2 - 1) x. \quad (53)$$

Автор благодарит Ю. Я. Готлиба и О. Б. Птицына за дискуссию.

### Выводы

1. Построена приближенная теория концентрационной зависимости размеров макромолекул, учитывающая неравномерность заполнения объема раствора сегментами макромолекул при больших разбавлениях.

2. Построена точная теория того же явления, справедливая вблизи  $\theta$ -точки, и показано, что приближенная теория качественно верна, но переоценивает эффект вблизи  $\theta$ -точки.

3. Рассмотрено влияние упомянутой зависимости на измеренный из осмотического давления третий вириальный коэффициент и показано, что это влияние незначительно.

4. Показано, что в концентрационную зависимость (в хороших растворителях) приведенной индикаторы светорассеяния вносит вклад, на-

<sup>1</sup> В хороших растворителях форма кривой  $P(\vartheta)$  отлична [22—24] от дебаевской формы (49), однако учет этого отличия в настоящей работе лишь загромоздил бы ее, не изменив заметным образом ее результатов.

ряду с рассмотренным ранее другими авторами эффектом межмолекулярной интерференции, также эффект изменения с концентрацией индикатрисы отдельного клубка, причем вклады обоих эффектов могут быть соизмеримы.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
1 IX 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
2. T. Kawai, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **28**, 679, 1955.
3. W. R. Krigbaum, *J. Polymer Sci.*, **26**, 222, 1957.
4. T. Kawai, K. Saito, *J. Polymer Sci.*, **26**, 213, 1957.
5. J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, R. B. Bird, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, N. Y., 1954.
6. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 303, 1949.
7. P. J. Flory, T. G. Fox, *J. Amer. Chem. Soc.*, **73**, 1904, 1951.
8. P. J. Flory, T. G. Fox, *J. Polymer Sci.*, **5**, 745, 1950.
9. P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **17**, 1347, 1949.
10. P. J. Flory, W. R. Krigbaum, *J. Polymer Sci.*, **18**, 1086, 1950.
11. T. A. Orofino, P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1067, 1957.
12. W. H. Stockmayer, E. F. Casassa, *J. Chem. Phys.*, **20**, 1560, 1952.
13. О. Б. Птицын, *Усп. физ. наук*, **69**, 371, 1959.
14. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1716, 1953.
15. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **14**, 164, 1946.
16. Ю. Е. Эйзнер, *Высокомолек. соед.*, **2**, 360, 1960.
17. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, *Высокомолек. соед.*, **1**, 1200, 1959.
18. A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1014, 1957.
19. P. J. Flory, A. M. Bueche, *J. Polymer Sci.*, **27**, 219, 1958.
20. P. Debeye, *J. Phys. Coll. Chem.*, **51**, 18, 1947.
21. J. J. Negmans, *Rec. trav. chim.*, **68**, 859, 1949.
22. О. Б. Птицын, *Ж. физ. химии*, **31**, 1094, 1957.
23. H. Veimotoit, *C. r. Acad. sci.*, **245**, 2244, 1957.
24. В. Е. Эскин, *Высокомолек. соед.*, **1**, 138, 1959.

## CONCENTRATION DEPENDENCE OF MACROMOLECULAR DIMENSIONS IN SOLUTION

*Yu. E. Eizner*

### S u m m a r y

Theory of the concentration dependence of dimensions of flexible macromolecules in good solvents has been developed on the basis of the «smoothed segment density» model, account being made for the non-uniform filling of solution volume by segments at high dilutions. The equation  $\alpha = \alpha_0 [1 - A_2 ML_1(\alpha_0)c - A_3 ML_2(\alpha_0) \cdot c^2 - \dots]$  has been deduced for the expansion coefficient  $\alpha$  of the macromolecules;  $A_2$  is the virial coefficient,  $M$ —the molecular weight, and  $c$ —the concentration. The functions  $L_1(\alpha_0)$  and  $L_2(\alpha_0)$  are represented in Figs. 1 and 2. Based on the «pearl necklace» model an exact value has been obtained for  $L_1^{\text{ex}}(\alpha_0) = 0.006(\alpha_0 - 1)$ , valid for  $\alpha_0 \approx 1$ . It has been found that the dependence of  $\alpha$  upon  $c$  has little effect upon the values of  $A_3$ . The concentration dependence of the reduced light scattering indicatrix has been shown to be determined not only by the effect of intermolecular interference, treated earlier by other investigators but also by the change of the indicatrix of an individual macromolecule with concentration. Contribution by both effects may be commensurable.