

УДК 541.64:532.77

**ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ МОДЕЛИ РЕАЛЬНОГО ГАЗА
ДЛЯ ОПИСАНИЯ СВОЙСТВ РАСТВОРОВ МАКРОМОЛЕКУЛ
В ОБЛАСТИ ПРЕДЕЛЬНО МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ**

Эскин В. Е., Барановская И. А.

В применении к прежним и дополнительно полученным результатам обсуждается возможность трактовки светорассеяния растворов макромолекул в области предельно малых концентраций на основе модели реального газа. Показано, что вычисленные на основе такой модели величины исключенного объема макромолекул и энергии их взаимного притяжения (когезии) согласуются с оценками по другим данным. Подобную трактовку можно использовать также для определения размеров макромолекул слишком малых для того, чтобы обусловить угловую асимметрию рассеянного света.

В статьях [1, 2] были приведены экспериментальные данные, свидетельствующие о наличии границы концентрационных эффектов в растворах полимеров (наблюдаемой при исследовании рассеянного света) — явления, не имеющего объяснения в рамках существующей термодинамической теории [3, 4]. В настоящей работе приведены новые результаты и сделана попытка интерпретировать полученные данные на основе известной молекулярной модели.

При использовании метода светорассеяния с ограниченной целью определения массы и размеров макромолекул, как правило, избегают измерений в области слишком малых концентраций раствора (порядка сотых долей процента и ниже) вследствие трудностей, связанных с достаточно точным измерением малых интенсивностей избыточного рассеяния I . В особенности это относится к работе с растворами, оптический инкремент которых $dn/dc \approx 0,1$ и ниже. Важное методическое значение для данной работы имеет также правильное определение величины I_p рассеяния растворителя (точнее — среды, в которую погружены макромолекулы), вычитаемой из полной интенсивности рассеяния раствора I_n при данной концентрации¹. Использование растворителей, для которых dn/dc значительно больше 0,1, существенно ограничено необходимым требованием, заключающимся в том, чтобы коэффициент A_2 в уравнении светорассеяния (в его традиционной форме [3, 4])

$$\frac{cH}{I} = \frac{1}{M} + 2A_2c + 3A_3c^2 + \dots \quad (1)$$

не был мал, и зависимость $cH/I = f(c)$ ($H \sim (dn/dc)^2$ — оптическая постоянная раствора, c — его концентрация) имела на участке умеренно малых концентраций достаточно выраженный наклон, контрастирующий с горизонтальным ходом графика $cH/I = f(c)$ на начальном его участке.

На рис. 1 в качестве примеров обсуждаемого здесь хода экспериментальных графиков $cH/I = f(c)$ приведены результаты измерений светорассеяния растворов ПС ($M_w = 3,1 \cdot 10^6$) в бензоле и полинафтилметакрилата ($M_w = 1,6 \cdot 10^3$) в 1,2-дихлорэтане (в области концентраций $c < 0,1 - 0,2\%$) в координатах $c/I = f(c)$. Графики 1 и 2 (наряду с представленными в работах [1, 2]), несомненно, обнаруживают горизонтальный ход ниже некоторой «пороговой» концентрации c_0 .

При интерпретации явления необходимо иметь в виду, что уравнение

¹ В наших исследованиях I_p находили тщательной экстраполяцией I_n к концентрации $c=0$.

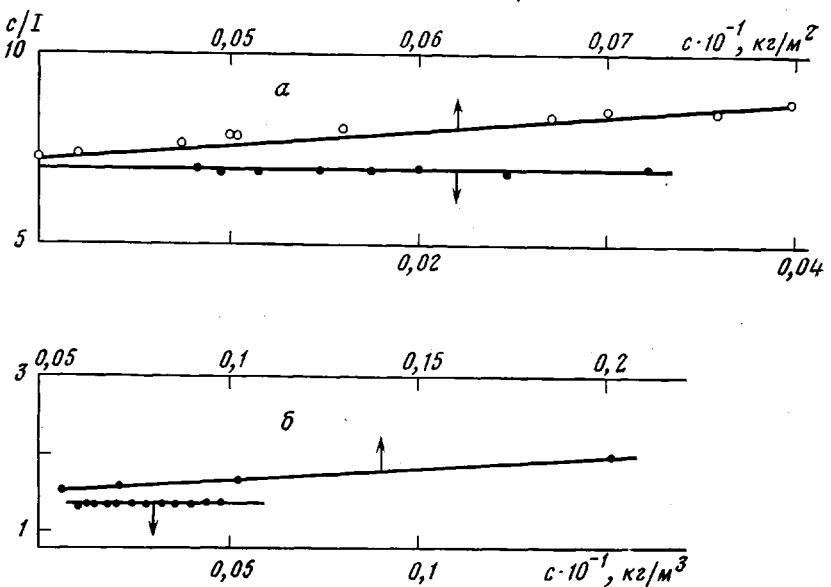


Рис. 1. Начальный и последующий ход экспериментального графика свето-рассеяния $c/I=f(c)$ для ПС в бензоле (а) и полинафтилметакрилата в 1,2-дихлорэтане (б)

(1) непосредственно вытекает из общепринятой теории рассеяния света на флуктуациях концентрации частиц растворенного вещества (теории, приближающейся к классической работе Эйнштейна [5]), согласно которой $I=cH\left(\frac{1}{RT}\cdot\frac{\partial\pi}{\partial c}\right)^{-1}$, где π — осмотическое давление раствора,

T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная. Поскольку

$$\pi=-\frac{\Delta\mu_1}{V_1}=RT\left(\frac{c}{M}+A_2c^2+A_3c^3+\dots\right) \quad (2)$$

(здесь $\Delta\mu_1=\mu_1-\mu_1^0$, μ_1 — химический потенциал растворителя в растворе, μ_1^0 — он же в чистом растворителе) и $\Delta\mu_1=\partial G_{cm}/\partial n_1$ (G_{cm} — свободная энергия смешения полимера с растворителем, n_1 — число молекул последнего), ясно, что экспериментальные кривые $\pi/c=f(c)$ и $cH/I=f(c)$ изломов (скаков производной по c) иметь не могут, тем более вдали от точки фазового перехода. Указанные соображения совместимы с ходом графиков типа показанных на рис. 1 лишь в том случае, если последние представляют собой в действительности плавные кривые с начальным контуром, не выявленным лишь вследствие недостаточной для этого точности измерений I в области весьма малых концентраций растворов. В связи с этим

уместно рассмотреть кривые $\frac{1}{RT}\cdot\frac{p}{c}=f(c)$ (рис. 2) для реальных га-

зов (p — давление, c — масса газа в единице объема, эквивалентная концентрация раствора), определяемые соотношением

$$\frac{1}{RT}\cdot\frac{p}{c}=\frac{1}{M-cb}-\frac{ca}{M^2RT}, \quad (3)$$

получаемым элементарным преобразованием хорошо известного уравнения Ван-дер-Ваальса (здесь a и b — мольные константы притяжения и исключенного объема). После разложения первого члена в ряд по степеням cb/M уравнение (3) принимает вид

$$\frac{1}{RT}\cdot\frac{p}{c}=\frac{1}{M}+\left(\frac{bRT-a}{RTM^2}\right)c+\frac{b^2}{M^3}\cdot c^2+\dots \quad (3a)$$

В литературе неоднократно упоминалось о единообразной форме вириальных разложений (За), с одной стороны, и (1) и (2) — с другой.

Отклонение графиков осмотического давления $\pi/c = f(c)$, а следовательно, и светорассеяния $cH/I = f(c)$ от горизонтального хода обязано своим происхождением взаимодействию макромолекул при их сближении — наличию между ними сил притяжения и отталкивания. Хотя физическая природа указанных явлений и давления газов весьма различна, предположим, тем не менее (в качестве рабочей гипотезы), что величина π/c следует уравнению (За). О целесообразности подобного допущения можно будет судить, сравнив полученные для макромолекул значения a и b с их оценкой, исходящей из других предпосылок.

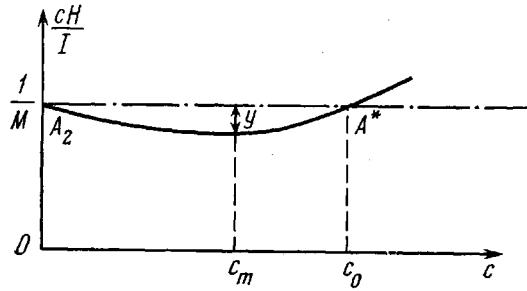


Рис. 2. График кривой светорассеяния $cH/I = f(c)$, отвечающий уравнению (4)

При сделанном нами допущении светорассеяние того же раствора $cH/I = f(c)$ будет определено уравнением

$$D = cH/I = \frac{M}{(M-bc)^2} - \frac{2ca}{M^2 RT} \quad (4)$$

Все представляющие для нас интерес элементы кривой $D = f(c)$ можно получить из соотношения (4). Так, из условия $D(c) = 1/M$ получают c_0 — точку пересечения кривой с линией $D = 1/M$

$$c_0 = \frac{M}{b} F_1(x) \quad (5)$$

Наклон кривой в точке $c=0$, называемый вторым вириальным коэффициентом A_2 , равен

$$A_2 = -\frac{2b}{M^2}(x-1), \quad (6)$$

наклон кривой в точке c_0

$$A^* = \frac{2b}{M^2} F_2(x) \quad (6a)$$

Относительная величина максимального прогиба кривой (в точке c_m) ²

$$y = \frac{M^{-1} - D(c_m)}{M^{-1}} = 1 + 2x - 3x^2, \quad (7)$$

причем в выражениях (5) — (7)

$$x = \frac{a}{bRT} \quad (8)$$

$$F_1(x) = 1 - \frac{1 + \sqrt{8x+1}}{4x} \quad (8a)$$

² Следует иметь в виду, что значения c_0 , c_m , A_2 и A^* для кривой $cH/I = f(c)$ отличаются от тех же величин для кривой $\frac{1}{RT} \cdot \frac{\pi}{c} = f(c)$.

$$F_2(x) = \frac{64x^3}{(1+\sqrt{8x+1})^3} - x \quad (86)$$

По константам a и b таких газов, как азот или кислород, можно вычислить, что $y \approx 2-3\%$. Как увидим ниже, для полимеров в растворе $(a/bRT) \approx 1,3$ и $y \approx 2-3\%$. В отличие от случая измерения давления газов, при измерениях π или I для растворов полимеров подобная точность недостижима, и детальный контур кривой π/c или cH/I ниже c_0 установить не удается.

Предлагаемое сопоставление целесообразно начать с растворов низкомолекулярных веществ. Подобным примером могут служить растворы

Таблица 1

Экспериментальные данные и результаты расчета величин a и b для растворов α -бромнафталина

Растворитель	$M_w \cdot 10^3$, кг/моль		$b \cdot 10^{-3}$, м ³ /кг	$A^* \cdot 10^3$, м ³ /моль ²	$c_0 \cdot 10^{-1}$, кг/м ³	$\delta \cdot 10^3$, Дж ^{1/2} /м ^{3/2}	ϵ	a_e / ϵ_B , Дж·м ³ /моль	$b \cdot 10^6$, м ³ /моль	b/V_m
	расчет	экспери- мент								
Хлороформ	207	210	0,666	5,4	9	21,7	4,8	1,548	0,81	443
Метилацетат	—	430	0,580	3,4	13	21,7	6,7	3,382	0,79	855

α -бромнафталина (БН) в хлороформе и метилацетате, где наклон A^* положителен. Полученные для этих растворов данные сведены в табл. 1. Из экспериментальных значений M , A^* и c_0 были вычислены b и x , согласно соотношениям

$$b = \frac{M}{c_0} F_1(x) \quad (9)$$

и

$$2F_1(x)F_2(x) = MA^*c_0 \quad (10)$$

Величину x можно найти по построенному предварительно графику зависимости функции $F_3(x) = 2F_1(x)F_2(x)$ от x . По найденному значению x вычисляют далее $a = xbRT$.

Для мономолекулярного раствора БН в хлороформе исключенный объем b в 3,2 раза больше мольного объема $V_m = M\bar{v}$, вычисленного как произведение M на парциальный удельный объем \bar{v} в растворе (табл. 1). Поскольку для молекул сферической формы отношение $b/V_m = 4$, для плоских молекул БН значение 3,1 следует считать вполне удовлетворительным. Полученное значение мольной энергии притяжения молекул a следует сравнить с ее величиной, вычисленной по табличной плотности δ энергии когезии («параметр растворимости») $a_\delta = \delta^2 V_m^2$, относящейся к чистому БН. Измеренная величина a в 6 раз меньше вычисленной a_δ . Если же учесть ослабление взаимодействия полярных молекул БН в растворе сравнительно с чистым веществом, разделив a_δ на диэлектрическую постоянную хлороформа ϵ_2 , то отношение $a\epsilon_2/a_\delta = 0,8$. В метилацетате БН существует в виде двойников (как это видно по измеренной величине M), точное значение δ для которых неизвестно. Исходя из того что при соединении двух одинаковых молекул химической связью величина δ меняется очень мало (например, циклогексан и дициклогексил [6]) и полагая δ для двойников БН прежним (21,7), получаем вполне удовлетворительное согласие вычисленной и измеренной величины a для БН в метилацетате: $a\epsilon_2/a_\delta = 0,8$. В этом случае отношение $b/V_m = 3,4$. Подобная ситуация для низкомолекулярного вещества создает обнадеживающие предпосылки для рассмотрения в рамках той же модели растворов полимеров.

В табл. 2 собраны данные, относящиеся к интерпретации измерений светорассеяния для восьми образцов ПС в бензоле [1]. По измеренным ве-

личинам M , A^* и c_0 для них вычислены значения b , a и x , согласно формулам (8)–(10). Исключенный объем b для полимеров в растворе следует сравнивать с мольным объемом $V_m = M[\eta]$ [7], где $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера в данном растворителе. В табл. 2 обращает на себя внимание значительно меньшая величина отношения b/V_m для двух последних образцов ПС. Это обстоятельство связано, видимо, с известным фактом зависимости вириального наклона кривых $cH/I = f(c)$ от угла рассеяния θ для полимеров большой ММ [8]. Поскольку зависимость A^* от угла рассеяния θ в данной работе не исследовали, данные для образцов 7 и 8 из последующих расчетов исключены. Среднее значение отношения b/V_m для образцов 1–6 равно $2,9^4$, что ниже четырех для низкомолекуляр-

Таблица 2

Экспериментальные данные и результаты расчета величин a и b для ПС в бензole

$M_{wp} \cdot 10^{-2}$, кг/моль	$[\eta] \cdot 10^3$	$[\eta]_\theta \cdot 10^3$ м ³ /кг	a^3	$A^* \cdot 10^6$, м ³ ·моль/кг ²	$c_0 \cdot 10$, кг/м ³	b , м ³ /моль	$a \cdot 10^{-1}$, Дж·м ³ /моль	$\frac{a}{a_B}$	$\frac{b}{V_m}$	$x \equiv a/bRT$
0,105	9,3	6,7	1,39	13	82	0,26	0,092	0,48	2,7	1,41
0,47	32	16,5	1,94	8,7	23	3,9	1,338	0,35	2,6	1,38
0,78	38	20,4 *	1,86	5,0	13	8,9	2,882	0,27	3,0	1,28
1,9	79	29	2,72	6,2	5,8	54,8	18,091	0,29	3,7	1,32
5,5	135	59 *	2,30	3,0	5,0	199	67,65	0,13	2,7	1,35
5,8	172	69	2,45	3,9	4,0	270	92,75	0,16	2,7	1,37
16,5	370	—	—	2,0	3,1	1055	367,5	—	—	—
31	670	166	4,04	2,4	2,2	3380	438,7	—	—	—
				Среднее $2,9 \pm 0,4$ $1,34 \pm 0,05$						

* Вычислено по графику зависимости $\lg[\eta]_\theta$ от $\lg M_w$ для остальных образцов.

ных веществ вследствие некоторого (весьма незначительного) взаимопроникновения макромолекулярных клубков при их сближении в термодинамически хорошем растворителе. Объем одного клубка равен $5,3(\bar{R}^2)^{1/2}$ ($(\bar{R}^2)^{1/2}$ – средний квадратичный радиус инерции), поэтому объем сферы исключенного объема (радиуса r_u) при сближении двух клубков равен

$$\frac{4}{3}\pi r_u^3 = 2 \frac{b}{N_A} = 2 \cdot 2,9 \cdot 5,3(\bar{R}^2)^{1/2},$$

откуда $r_u = 1,94(\bar{R}^2)^{1/2}$. Таким образом, наименьшее расстояние между центрами двух макромолекул при их сближении в растворе в данном случае согласуется с приближенными оценками, приводящими к $r_u \approx 1,7(\bar{R}^2)^{1/2}$ [9].

Величина x отношения a/bRT не обнаруживает зависимости от ММ полимера. Согласно выражению (10), это означает, что произведение MA^*c_0 является инвариантом. К значению этого обстоятельства мы вернемся ниже.

При сопоставлении полученной в эксперименте мольной энергии когезии a с ее вычисленным значением a_B необходимо иметь в виду, что задачу о взаимодействии двух цепных молекул решал Дебай в связи с его теорией критической опалесценции растворов полимеров [10]. Для этого была введена интегрированная по объему энергия взаимодействия двух

звеньев цепи $u(r)$: $w = \int_{r_0}^{\infty} u(r) dv$ (r_0 – минимальное расстояние при сближении звеньев). Далее с учетом функции распределения звеньев в объеме

³ Под «вириальным наклоном» кривых $\pi/c = f(c)$ и $cH/I = f(c)$ мы подразумеваем отклонение их хода от горизонтального, когда $\frac{1}{RT} \cdot \frac{\pi}{c}$ и cH/I равны $1/M$.

⁴ Заметный разброс значений b/V_m для разных образцов ПС обусловлен совокупной погрешностью в измерении всех четырех величин (c_0 , A^* , M , $[\eta]$).

клубков было определено, что на расстоянии d между центрами двух клубков (p — число звеньев в каждом) они взаимодействуют с энергией

$$E = w \frac{p^2}{(2\pi)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(\frac{3}{2 \overline{(R^2)}} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot e^{-3d^2/4R^2}$$

Наконец, полная энергия взаимодействия клубков в некотором макроскопическом объеме была получена как $\int_0^\infty E dv = wp^2$. В нашем случае тер-

модинамически хорошего растворителя при наличии исключенного объема с радиусом r_a последний и должен быть взят в качестве нижнего предела при интегрировании E для двух клубков. Результат такого интегрирования дает $0,113 p^2 w$, что почти на порядок меньше, чем при $r_a=0$. Значение w нетрудно вычислить по величине $\delta = (U/V)^{\frac{1}{2}}$ — параметра растворимости (корень квадратный из плотности энергии U когезии вещества) полимера⁵. Тогда для 1 моля звеньев

$$w N_A^2 / 2 = UV = \delta^2 V^2 = \delta^2 M_0^2 v^2$$

Здесь N_A — число Авогадро, M_0 — ММ звена цепи полимера, V и v — его мольный и удельный объем. С учетом влияния растворителя, ослабляющего взаимодействие молекул, получаем для 1 моля клубков полимера

$$a_b = (N_A^2 / 2\epsilon) \int_{r_a}^\infty E dv \text{ или}$$

$$a_b = 0,113 M^2 \cdot \frac{\delta^2 v^2}{\epsilon} \quad (11)$$

Для ПС приняты значения $\delta = 18,6 \cdot 10^{-3}$ Дж^{1/2}/м³, $v = 0,95 \cdot 10^{-3}$ м³/кг для бензола $\epsilon = 2,28$, поэтому

$$a_b = 15,6 \cdot 10^{-6} M^2 = 16,9 \cdot 10^{-2} p^2 \text{ Дж} \cdot \text{м}^3 \quad (11a)$$

В табл. 2 представлено отношение a/a_b (полученное в эксперименте и вычисленное согласно формуле (11a)) величин мольной энергии когезии для изученных образцов ПС в бензole. Для низкомолекулярных образцов a в 2–3 раза ниже a_b , но с ростом ММ отношение a/a_b продолжает уменьшаться. Причиной этого является набухание клубков в термодинамически хорошем растворителе (каким является бензол для ПС), искажающее гауссову функцию распределения звеньев в клубках, на основе которой вычислено соотношение (11). Роль этих «объемных эффектов», характеризуемых коэффициентом $\alpha = ([\eta]/[\eta]_0)^{\frac{1}{2}}$ (здесь $[\eta]$ относится к данному, а $[\eta]_0$ к идеальному растворителю (циклогексану при 34,5°)), как известно, возрастает с увеличением ММ. Точный вид функции распределения звеньев в набухшем клубке неизвестен, но для учета искажения гауссовой функции вводят множитель $\exp(-Bp^{1/2}/\alpha^3)$, где B — величина, постоянная в данной системе полимер — растворитель [11]. Если подобная коррекция функции распределения справедлива в задаче взаимодействия двух клубков, то величина a и отношение a/p^2 должны быть пропорциональны $\exp(-Bp^{1/2}/\alpha^3)$.

На рис. 3 представлена зависимость $\ln(a/p^2)$ от $p^{1/2}/\alpha^3$ для ПС в бензole. Было, что $\ln(a/p^2)$ действительно линейно убывает с ростом $p^{1/2}/\alpha^3$. Примечательно, что экстраполяция $p^{1/2}/\alpha^3 \rightarrow 0$ (т. е. к отсутствию объемных эффектов) приводит к значению a/p^2 , практически совпадающему с a_b/p^2 : интервалы доверительных погрешностей этих величин перекрываются. Выявленная на рис. 3 закономерность позволяет экстраполяцией графика $\ln a/p^2 = f(p^{1/2}/\alpha^3)$ к $p^{1/2}/\alpha^3 = 0$ определить численный множи-

⁵ Для полимеров δ принимают совпадающим с той же величиной для растворителя, в котором наблюдается максимум набухания спирального образца или наибольшая величина характеристической вязкости $[\eta]$.

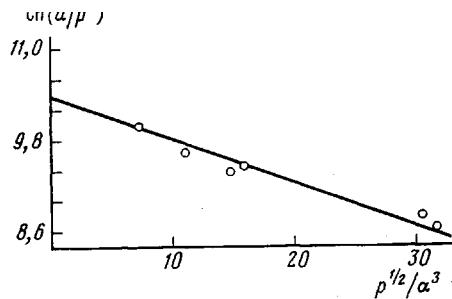


Рис. 3. Экспериментальная зависимость $\ln(a/p^2)$ от $p^{1/2}/\alpha^3$ для ПС с различным значением M_w в бензоле

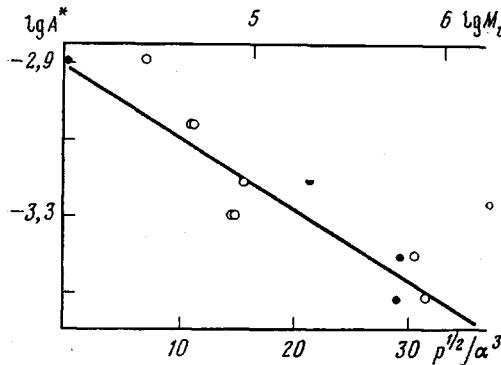


Рис. 4

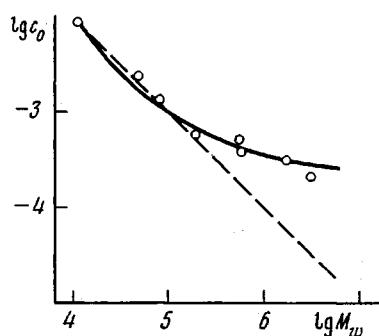


Рис. 5

Рис. 4. Экспериментальная зависимость $\lg A^*$ от $\lg M_w$ и от $p^{1/2}/\alpha^3$ для ПС в бензоле

Рис. 5. Экспериментальная зависимость логарифма пороговой концентрации c_0 от $\lg M_w$ для образцов ПС в бензоле

тель в выражении (11а), а значит и энергию притяжения (когезии) клубков исследуемого полимера

$$a = B_1 p^2 e^{-B p^{1/2}/\alpha^3}, \quad (12)$$

где B_1 и B – постоянные для данной системы полимер – растворитель.

В табл. 2 обращает на себя внимание отсутствие какои-либо систематической зависимости величины $x=a/bRT$ от ММ полимера. Это означает, что для ряда полимер-гомологов в данном растворителе x (а следовательно, и определяемые x функции F_1 и F_2) является инвариантом. Из этого обстоятельства вытекает ряд следствий.

Во-первых, согласно выражению (7), прогиб кривой $cH/I=f(c)$ для данной системы ($x=1,34$) не превышает 3%, т. е. лежит за пределами разрешимости при современном состоянии экспериментальной техники.

Во-вторых, согласно соотношениям (5) и (10) $M^2 A^*/b=\text{const}$ и, поскольку $b=M[\eta]$, $MA^*/[\eta]=\text{const}$. Таким образом, постоянство $x=a/bRT$ или MA^*c_0 вполне эквивалентно хорошо известному факту постоянства в ряду полимер-гомологов (в термодинамически хорошем растворителе) отношения $A^*M/[\eta]$.

В-третьих, из выражений (6а) и (8) вытекает, что наклон графика $cH/I=f(c)$ при $c=c_0$ пропорционален a и тем самым $\exp(-Bp^{1/2}/\alpha^3)$. Сказанное иллюстрирует рис. 4, из которого видно также, что зависимость A^* от p (или M) можно аппроксимировать и степенной функцией $A^* \sim M^{-0,3}$ с несколько большим разбросом экспериментальных точек.

Влиянием на энергию взаимодействия макромолекул a множителя $\exp(-Bp^{1/2}/\alpha^3)$ объясняется и экспериментальный факт искривления графика $\lg c_0=f(\lg M)$ (рис. 5). Если бы энергия a и наклон A^* не содержали множителя $\exp(-Bp^{1/2}/\alpha^3)$, зависимость $\ln c_0$ от $\lg M_w$ следовала бы степенной функции $c_0 \sim M^{-1}$ (штриховая линия на рис. 5). Подобная ситуация могла бы, например, иметь место при определении зависимости

$c_0=f(M)$ для растворов жесткоцепных полимеров, где практически отсутствуют объемные эффекты.

В табл. 3 приведены данные, относящиеся к интерпретации (согласно принятой в данной работе модели) результатов измерений светорассеяния еще в четырех системах полимер — растворитель.

Следует отметить, что для полинафтилметакрилата в 1,2-дихлорэтане (рис. 1, б) оптический инкремент раствора велик ($d\eta/dc=0,26$), и избыточная интенсивность рассеяния I на горизонтальном участке графика $cH/I=f(c)$ составляет от 3,3 до 15,7 в единицах рассеяния бензола. Такая

Таблица 3

Экспериментальные данные и результаты расчета величин a и b
для некоторых полимеров

Полимер	$M \cdot 10^{-2}$, кг/моль	$A^* \cdot 10^4$, М ³ ·моль/кг ²	$c_0 \cdot 10^4$, кг/м ³	$b \cdot 10^{-2}$, м ³ /моль	$a \cdot 10^{-1}$, Дж·м ³ /моль	ϵ	$\frac{a_e}{a_b}$	$x \equiv a/bRT$
Поли-п-хлорстирол в бензole	1,0	1,7	22	0,06	1,838	2,3	0,32	1,24
Поли-2-винилнафталин в бензole	1,8	3,7	16	0,23	7,946	2,3	0,20	1,40
Полинафтилметакрилат в 1,2-дихлорэтане *	16,5	1,9	2	13,3	439,1	10	0,50	1,31
Полиметилметакрилат в ацетоне	5,3	1,5	11	0,88	30,08	20,7	0,72	1,36

* Авторы благодарят У. Худайбердиева за измерения для этого образца.

величина I исключает искажение графика cH/I за счет погрешности измерений. Из табл. 3 видно, что, как и для системы ПС — бензол, в этих случаях также получены значения a , b и $(R^2)^{1/2}$, вполне согласующиеся с оценками на основе традиционных представлений.

Заметим далее, что по величине исключенного объема b можно определить размеры макромолекул, пользуясь соотношением

$$(R^2)^{1/2}=0,48b^{1/3} \quad (13)$$

Так, для образца ПС с $M_w=5,8 \cdot 10^2$ по угловой зависимости рассеянного света получено значение $(R^2)^{1/2}=3,9 \cdot 10^{-8}$ м, тогда как из формулы (13) $(R^2)^{1/2}=3,3 \cdot 10^{-8}$ м, что следует признать вполне удовлетворительным согласием, учитывая возможную полидисперсность образца.

Таким образом, использование для виримального разложения величины модели реального газа позволяет получить (по измеренным величинам M , A^* и c_0) правильные значения энергии взаимодействия макромолекул a , исключенного объема b , а из последнего — размеры макромолекул $(R^2)^{1/2}$. Напомним, что последнюю величину нельзя непосредственно определить в случае малых значений M из-за отсутствия угловой асимметрии рассеянного света [8].

Следует, однако, иметь в виду, что точный контур кривой $cH/I=f(c)$ вблизи $c=0$, в частности истинный знак начального наклона A_2 , остается пока неизвестен. В связи с этим обстоятельством аппроксимацию зависимости $cH/I=f(c)$ уравнением (4) мы склонны рассматривать как рабочий прием, позволяющий интерпретировать данные измерений светорассеяния растворов полимеров в области малых концентраций, извлекая сведения о макромолекулах, недоступные вне рамок предложенной здесь трактовки.

Отметим также, что уравнение (4) становится неадекватным за пределами интервала концентраций $0-2c_0$, ибо уже в интервале $2c_0-3c_0$ кривая, отвечающая уравнению (4), круто уходит вверх от экспериментально-го графика $cH/I=f(c)$. Причина этого очевидна: модель реального газа предполагает неизменность параметра b при увеличении концентрации

его частиц (при $T=\text{const}$). В случае же макромолекул в термодинамически хорошем растворителе при увеличении концентрации возрастает степень их взаимопроникновения (вплоть до полного при $c \rightarrow 100\%$), и исключенный объем b соответственно убывает. Тем не менее в локальной области достаточно малых концентраций ($c \leq 2c_0$) используемая модель позволяет, как мы видели выше, получить важные дополнительные сведения относительно свойств макромолекул в растворе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
2. Барановская И. А., Эскин В. Е. Концентрационная зависимость светорассеяния растворов граffтполимеров. Вестник Ленинградского ун-та, 1969, № 22, с. 159.
3. Flory P. T. Principles of Polymer Chemistry. N. Y.: Cornell Univ. press, 1953.
4. Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. N. Y.: Harper and Row, 1971.
5. Einstein A. Ann. phys., 1910, B. 33, S. 1275.
6. Brandrup T., Immergut E. H. Polymer Handbook N. Y.: John Wiley and Sons, 1974, p. 337.
7. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
8. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973.
9. Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия, 1965, с. 207.
10. Debye P. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 3, p. 680.
11. Flory P. T., Fisk S. J. Chem. Phys., 1966, v. 44, № 6, p. 2243.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
9.VII.1981

ON USAGE OF THE MODEL OF REAL GAS FOR THE DESCRIPTION OF PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS IN THE REGION OF EXTREMELY SMALL CONCENTRATIONS

Eskin V. Ye., Baranovskaya I. A.

Summary

The possibility of the application of the model of real gas to the light scattering of solutions of macromolecules in the region of extremely small concentrations is discussed on the basis of preliminary obtained and new experimental results. The values of excluded volume of macromolecules and energies of their mutual attraction (cohesion) calculated with the aid of this model are shown to coincide with values obtained by other methods. This approach can be used also for the determination of dimensions of macromolecules being too small to cause the angle asymmetry of scattered light.