

УДК 541.64:539.199

## О КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ РАЗМЕРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНОГО КЛУБКА<sup>1</sup>

© 2000 г. В. И. Иржак

*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 16.02.99 г.  
Принята в печать 18.10.99 г.

**На основе литературных данных компьютерного моделирования проанализирована зависимость объема макромолекулярного клубка  $V$  от концентрации полимерного раствора  $c$ . Полученная зависимость**

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \gamma c)^{-1}$$

сопоставлена с имеющимися экспериментальными данными.

Вопрос о зависимости размеров макромолекулярного клубка от концентрации полимера в области полуразбавленных и концентрированных растворов рассматривали как теоретически [1–4], так и экспериментально [5–10]. Flory был первым, кто обратил внимание на то, что при переходе от разбавленного к концентрированному раствору клубок должен изменять свои размеры [11]. Согласно его точке зрения, в разбавленном растворе конформация макромолекулы определяется конкуренцией двух факторов: эффекта исключенного объема и взаимодействия звеньев цепи со средой (в атермическом растворе, где энергия межмолекулярного взаимодействия роли не играет, клубок набухает вследствие эффекта исключенного объема), тогда как в блоке клубок должен иметь  $\theta$ -размеры.

Классическая теория зависимости размеров макромолекулы от концентрации принадлежит Edwards [2], который предложил идею “экранирования” отталкивания звеньев одной и той же цепи звеньями соседних цепей. Вследствие такого экранирования эффект исключенного объема оказывается нейтрализованным: отталкивание звеньев, принадлежащих одной и той же цепи (эффект исключенного объема), компенсируется их избыточ-

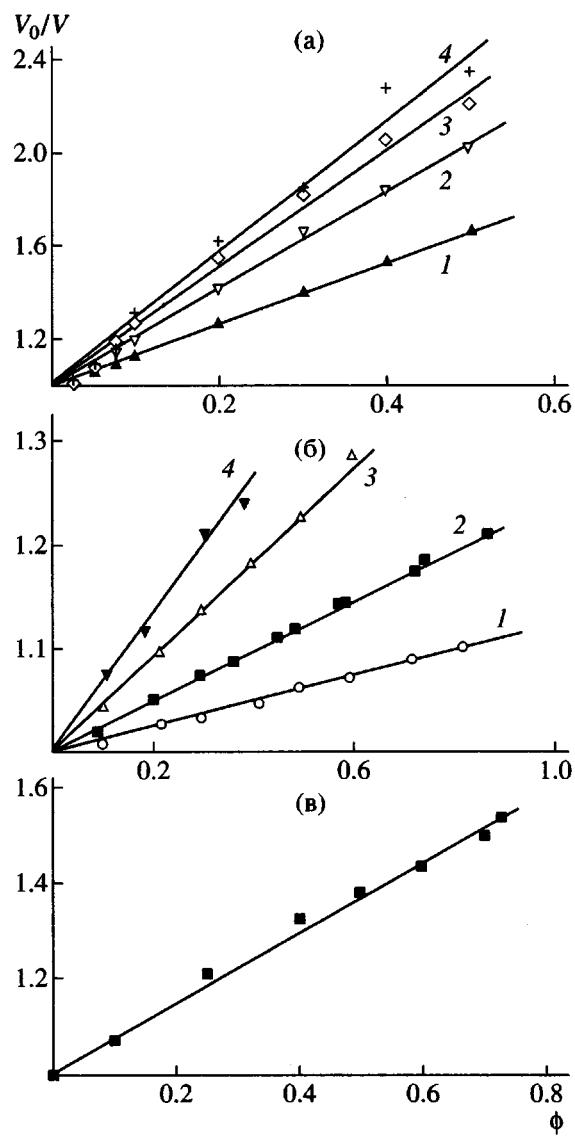
ным притяжением за счет взаимодействия со звеньями соседних цепей. Однако основную роль здесь играет энтропийный фактор, природу которого на простом примере доходчиво пояснил de Gennes [1]. В связи с этим концентрационная зависимость размера клубка, показанная на рисунке в работе [3] в общем виде, имеет два участка. На первом из них характер кривой существенно зависит от природы растворителя и может быть как монотонным, так и экстремальным (область разбавленных растворов), а на втором он одинаков для растворителей любого качества.

Для зависимости размеров макромолекулярного клубка от концентрации полимерного раствора в области концентрированных растворов теория предлагает степенные законы. Например, согласно работе [2],

$$\frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} - 1 \propto c^{-1/2} \quad \text{или} \quad R_g = R_g^0 \left( \frac{c}{c^*} \right)^{\frac{2v-1}{2(1-3v)}},$$

где  $\langle R^2 \rangle$  – среднеквадратичное расстояние между концами цепи,  $R_g$  – гидродинамический радиус полимерного клубка,  $c^*$  – критическая концентрация (граница между разбавленным и полуразбавленным растворами),  $v$  – показатель степени в со-

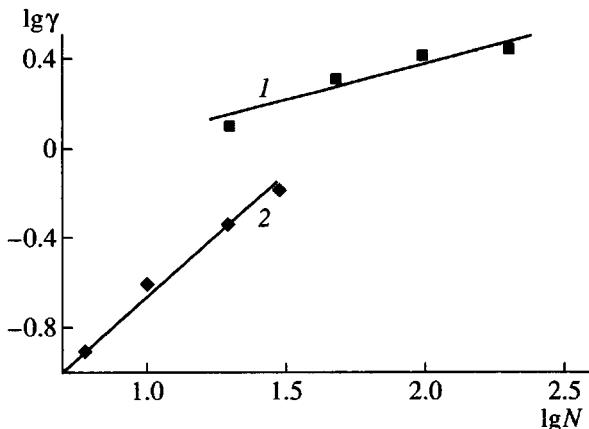
<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 98-03-33358а).



**Рис. 1.** Зависимость объема макромолекулярного клубка от объемной доли полимера в растворе  $\phi$  в координатах уравнения (1). а – данные работы [10], длина цепи  $N = 20$  (1), 50 (2), 100 (3) и 200 (4); б – данные работы [7],  $N = 6$  (1), 10 (2), 20 (3) и 30 (4); в – данные работы [9],  $N = 50$ .

отношении  $\langle R^2 \rangle^{1/2} \propto M^\nu$  при  $c = 0$ . В соответствии с этим экспериментальные данные обычно представляют таким же образом [7, 8].

Следует отметить, что теоретические зависимости носят оценочный характер. Во-первых, они справедливы в асимптотическом приближении при числе звеньев цепи  $N \rightarrow \infty$ , что не осуществляется в реальных полимерных системах. Во-вторых, теория основана на скейлинговых со-



**Рис. 2.** Зависимость параметра  $\gamma$  от длины цепи  $N$ . 1 – данные рис. 1, 2 – данные рис. 2.

ображениях, которые дают только качественную картину зависимости от основных параметров [2].

Искомую зависимость можно получить путем анализа данных, полученных методами компьютерного моделирования [7, 9, 10]. Анализ данных показывает (рис. 1), что во всем интервале концентраций выполняется довольно простое соотношение

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \gamma c)^{-1} \quad (1)$$

Здесь  $V$  и  $V_0$  – объемы клубка ( $V = \langle R^2 \rangle^{3/2}$ ) при концентрации  $c$  и в предельно разбавленном растворе,  $\gamma$  – эмпирический коэффициент.

Коэффициент  $\gamma$  зависит от ММ цепи (рис. 2):  $\gamma \propto N^a$ . При этом  $a = 1$  для коротких цепей (кривая 2) и  $a < 1$  ( $\sim 0.34$ , кривая 1) для длинных цепей. Такой характер зависимости можно связать с тем, что размер клубка пропорционален контурной длине цепи в случае коротких цепей и изменяется как  $\sqrt{N}$  в случае длинных цепей.

Справедливость соотношения (1) иллюстрируется также экспериментами по влиянию “загущения” полимерного раствора на скорость диффузии полимерных клубков [12], вязкость [13–15] и характеристическую вязкость полимера [16–18]. Соответствующие данные приведены на рис. 3 и 4.

Вывод о зависимости размеров клубка ПС от концентрации “загустителя” – ПММА был сделан [12] на основании сопоставления коэффициентов диффузии жесткой сферы и клубков высокомолекулярного ПС, определенных в интервале концентраций ПММА до 5%; в качестве растворителя был использован хлороформ в случае

сферы и толуол в случае ПС. Поскольку молекулярные массы ПС (от  $1.26 \times 10^6$  до  $15 \times 10^6$ ) и ПММА (от  $1.01 \times 10^5$  до  $4.45 \times 10^5$ ) были велики, этот интервал концентраций относится если не к концентрированным, то по крайней мере к полуразбавленным растворам, т.е. к той области концентраций, где энтропийный фактор является определяющим.

Проведенные в работе [17] эксперименты по измерению характеристической вязкости ПС ( $M = 3.5 \times 10^6$ ) в смеси бромоформа с "загустителем", в качестве которого использовали ПС с  $M = 0.46 \times 10^5$  и  $1.1 \times 10^6$  (данные, выраженные точками 1 и 2 на рис. 4), перекрывают широкий интервал концентраций полимера. Этот интервал несомненно включает область концентрированных растворов, так как максимальное значение параметра  $[\eta]c$  почти в 10 раз больше единицы. Отклонение последних точек от линейной зависимости связано, возможно, с большой ошибкой в их определении, обусловленной высокой вязкостью раствора. Более того, последние точки в области высоких концентраций (серия данных 3 на рис. 4) получены не прямым измерением характеристической вязкости, а дифференцированием концентрационной зависимости вязкости в соответствии с соотношением

$$[\eta] = \frac{d \ln \eta}{dc}, \quad (2)$$

которое, согласно работам [14–18], должно выполняться при любой концентрации полимерного раствора.

Результаты, полученные методом рассеяния нейtronов [8], не описываются соотношением (1) (рис. 3б). Возможно, что излом прямой на рис. 3б соответствует как раз критической концентрации перехода от разбавленного к полуразбавленному раствору. Иначе говоря, на начальном участке кривой решающую роль играет энергетический фактор. Действительно, в качестве растворителя в работе [7] использовали сероуглерод, являющийся "хорошим" растворителем. Хотя точные данные по характеристической вязкости ПС в этом растворителе отсутствуют, эту величину можно оценить. Если принять значения  $K = 10^{-4}$  и  $a = 0.72$ , приведенные в работе [19], то по формуле

$$[\eta] = KM^a$$

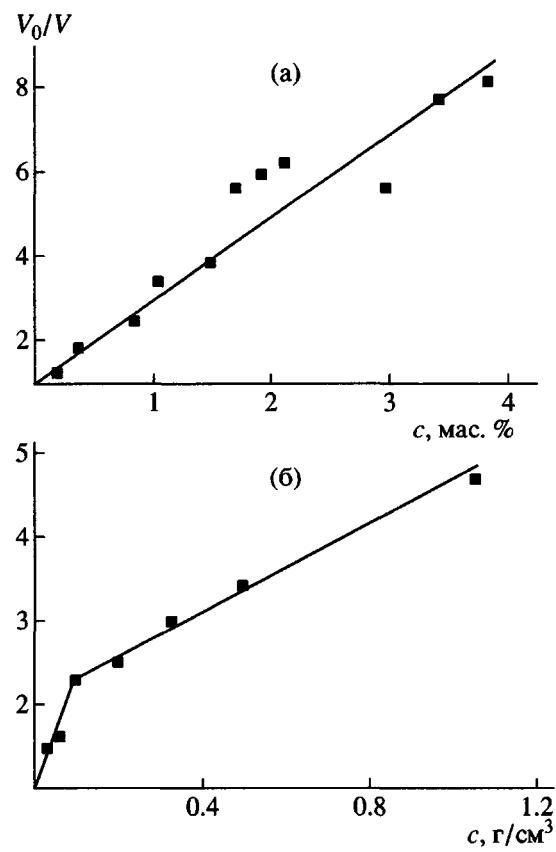


Рис. 3. Зависимость объема макромолекулярного клубка от концентрации раствора в координатах уравнения (1). а – данные работы [12]; б – данные работы [8];  $M = 1.14 \times 10^5$ .

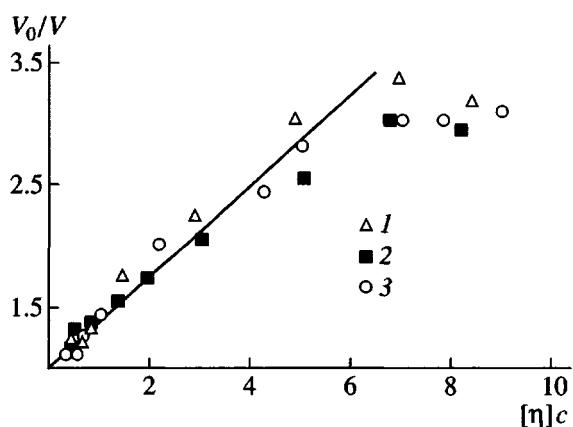


Рис. 4. Зависимость объема макромолекулярного клубка от параметра  $[\eta]c$  в координатах уравнения (1). Данные работы [17]. Пояснения в тексте.

получаем  $[\eta] = 0.44$  дл/г. Соответственно критическая концентрация  $c^* \approx 1/[\eta]$  составляет  $\sim 0.02$  г/мл. Эта величина, конечно, меньше, чем концентрация, отвечающая точке перегиба на графике, но

по порядку довольно близка к ней. Если же учесть сжатие клубка в области разбавленного раствора, то в точке излома его объем будет еще меньше и произведение  $[\eta]c$  будет еще ближе к единице.

Возможно также, что определенную роль играют какие-то дополнительные факторы, например, история приготовления образца [20].

Таким образом, анализ компьютерных и экспериментальных данных позволяет сделать вывод о том, что формула (1) вполне пригодна для описания концентрационной зависимости размера клубка в области полуразбавленных и концентрированных растворов полимеров.

Интересно отметить, что соотношение (1) является следствием зависимости, установленной для слабо концентрированных растворов [15]

$$V_{\eta c} = V_{\eta 0}(1 - \gamma[\eta]c + \dots), \quad (3)$$

где  $V_{\eta c}$  и  $V_{\eta 0}$  – объем полимерного клубка при концентрациях раствора  $c$  и нуль соответственно.

Соотношению (3) можно придать форму дифференциального уравнения. Поскольку

$$V_{\eta c} - V_{\eta 0} = -\kappa V_{\eta 0}^2 c, \quad (4)$$

$[\eta] \propto V_{\eta 0}$  и если допустить, что последнее выражение справедливо при конечных значениях концентрации  $c$ , то уравнение (4) принимает вид

$$dV_{\eta} = -\kappa V_{\eta}^2 dc \quad (5)$$

Интегрирование выражения (5) приводит к уравнению (1), причем, как видно, коэффициент  $\gamma = \kappa V_{\eta 0}$  есть функция ММ.

Таким образом, тот факт, что уравнение (1) выполняется в широком интервале концентраций, дает основание считать, что выражение (2) также справедливо.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
2. Дой М., Эдвардс С. Динамическая теория полимеров. М.: Мир, 1998.
3. Ерухимович И.Я., Иржак В.И., Росташвили В.Г. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1470.
4. Muthukumar M., Edwards S.F. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 5. P. 2720.
5. Сарiban A.A., Бирштейн Т.М., Скворцов А.М. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 229. № 6. С. 1404.
6. Бирштейн Т.М., Скворцов А.М., Сарiban A.A. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 1. С. 63.
7. De Vos E., Bellemans A. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 6. P. 812.
8. Daoud M., Cotton J.P., Farnoux B., Jannink G., Sarma G., Benoit H., Duplessix R., Picot C., de Gennes P.G. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 804.
9. Olaj O.F., Lantschbauer W. // Makromol. Chem., Rapid Comm. 1982. V. 3. № 10. P. 847.
10. Paul W., Binder K., Heermann D.W., Kremer K. // J. Phys. II. 1991. V. 1. № 1. P. 37.
11. Flory P. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca; New York: Cornell University Press, 1953.
12. Brown W., Rynden R. // Macromolecules. 1988. V. 27. № 3. P. 840.
13. Будтов В.П. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 4. С. 765.
14. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Р.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979.
15. Рафиков С.Р., Будтов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978.
16. Баранов В.Г., Бресткин Ю.В., Поддубный В.И., Агранова С.А., Пинкевич В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2516.
17. Баранов В.Г., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Пинкевич В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 841.
18. Баранов В.Г., Амирбахишов Д.Х., Бресткин Ю.В., Агранова С.А., Садиков И.С. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 6. С. 1190.
19. Липатов Ю.С., Несторов А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наукова думка, 1971.
20. Potter D.K., Rudin A. // Macromolecules. 1991. V. 24. № 1. P. 213.

**On the Concentration Dependence of the Macromolecular Coil Size****V. I. Irzhak***Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—Dependence of the macromolecular coil size  $V$  on the polymer solution concentration  $c$  was analyzed using the computer simulation data published in literature. The obtained relationship

$$\frac{V}{V_0} = (1 + \gamma c)^{-1}$$

is compared with the available experimental data.