

## ВНУТРИМОЛЕКУЛЯРНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

О. Б. Птицын

### 1. ВВЕДЕНИЕ

Как известно, полимерные молекулы, состоящие из большого числа повторяющихся мономерных единиц, представляют собой длинные цепи, образуемые обычно атомами углерода (в состав цепи могут входить также атомы и других элементов). Из-за наличия ограниченного свободного вращения вокруг единичных связей полимерных цепей каждая полимерная молекула может иметь громадное число различных конформаций. Поэтому наблюдаемые на опыте средние значения различных характеризующих молекулу величин (зависящие от значений соответствующих величин, характеризующих мономерные единицы) должны вычисляться путем усреднения по всевозможным конформациям молекулы.

Каждая конформация цепи определяется набором углов  $\varphi_i$ , характеризующих повороты различных звеньев цепи (рис. 1) вокруг соседних звеньев относительно некоторого положения, принятого за начало отсчета. Обычно в качестве такого положения выбирают так называемую трансконформацию звеньев цепи, при которой звенья  $i-2$ ,  $i-1$  и  $i$  лежат в одной плоскости и  $i$ -е звено параллельно  $(i-2)$ -му (рис. 1). Вероятность данного макросостояния цепи, определяемого, например, расстоянием между ее концами, зависит, очевидно, как от числа соответствующих ему микросостояний цепи, определяемых набором углов  $\varphi_i$ , так и от энергии этих микросостояний. Если бы вращение вокруг связей цепи было совершенно свободным, то всевозможным наборам углов  $\varphi_i$  отвечала бы одна и та же энергия и вероятность макросостояний цепи определялась бы только числом соответствующих им микросостояний, т. е. только энтропийным фактором. Если различным наборам  $\varphi_i$  отвечает различная энергия, то вероятность макросостояния цепи определяется и энергетическим фактором.

Основываясь на аналогии между конформациями полимерной цепи и путями, пройденными диффундирующими частицами, можно утверждать, что в общем случае функция распределения для вектора  $\mathbf{h}$ , соединяющего концы цепи, имеет вид<sup>1</sup>

$$W(\mathbf{h}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\varphi, \mathbf{h})} A_Z(\varphi) d\varphi, \quad (1)$$

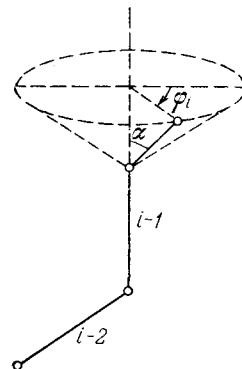


Рис. 1. Углы внутреннего вращения в полимерной цепи.

где

$$A_Z(\varphi) = \prod_{k=1}^Z \int_{-\infty}^{+\infty} \tau_k(l_k) e^{i(\varphi, l_k)} dl_k. \quad (2)$$

Здесь  $Z$  — число звеньев в цепи, а  $\tau_k(l_k)$  — вероятность того, что  $k$ -е звено характеризуется по величине и направлению вектором  $l_k$ . В простейшем случае, когда направления векторов  $l_k$  распределены случайным образом, т. е. функции  $\tau_k(l_k)$  сферически симметричны (и, кроме того, одинаковы для всех звеньев), уравнения (1)–(2) при  $Z \gg 1$  приводят к гауссовой функции распределения по  $\mathbf{h}$ , соответствующей закону случайных блужданий<sup>2</sup>:

$$W(\mathbf{h}) = \left( \frac{3}{2\pi h^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{3h^2}{2h^2}}, \quad (3)$$

где

$$\bar{h}^2 = Zb^2, \quad (4)$$

а  $b$  — длина одного звена. Подчеркнем, что в этом случае  $\bar{h}^2 \sim Z$ , т. е. для цепи, состоящей из большого числа звеньев, средняя квадратичная длина много меньше максимальной:

Уравнения (3)–(4) справедливы, в частности, для гипотетической цепи, состоящей из свободно сочлененных звеньев фиксированной длины  $b$ . В реальных полимерных цепях звенья образуют между собой фиксированные валентные углы (обычно близкие к тетраэдрическим, т. е. к  $109^\circ 30'$ ). Однако из общей теории вероятностей связанных событий (теории цепей Маркова) следует, что если ориентация каждого звена зависит лишь от ограниченного числа предшествующих звеньев (малого по сравнению с общим числом звеньев в цепи), то функция распределения  $W(\mathbf{h})$  по-прежнему выражается уравнением (3), где под  $\bar{h}^2$  теперь следует понимать средний квадрат расстояния между концами цепи, вычисленный с учетом фиксированных валентных углов и равный<sup>3</sup>

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}, \quad (5)$$

где  $N$  — число звеньев в цепи,  $l$  — длина звена,  $(\pi - \alpha)$  — валентный угол. Иными словами, в указанном случае реальную цепь можно заменить цепью, состоящей из свободно сочлененных статистических элементов, средний квадрат длины которой совпадает со средним квадратом длины реальной цепи. На это обстоятельство впервые было указано В. Куном<sup>2</sup> в его классической работе, заложившей основы статистической физики полимеров. Уравнение (3) для цепей с фиксированными валентными углами и свободным вращением было получено Зиммом<sup>4</sup> в результате непосредственного расчета.

Уравнение (3) справедливо лишь при условиях, что  $Z \gg 1$  и что  $h$  значительно меньше максимальной длины  $h_{\max} = Zb$ . Это видно, в частности, из того, что оно приводит к конечной вероятности значений  $h$ , превосходящих  $h_{\max}$ , что бессмысленно. Более точный расчет для свободно сочлененных цепей, выполненный В. Куном и Ф. Грюном<sup>5</sup> и учитывающий, что при  $h$ , приближающихся к  $h_{\max}$ , распределение ориентаций звеньев не является сферически симметричным, дает вместо уравнения (3)

$$W(\mathbf{h}) = B \exp \left[ -\frac{1}{b} \int_0^h \beta dh \right], \quad (6)$$

где

$$\beta = L^{-1} \left( \frac{h}{Zb} \right) = 3 \frac{h}{Zb} + \frac{9}{5} \left( \frac{h}{Zb} \right)^3 + \frac{297}{175} \left( \frac{h}{Zb} \right)^5 + \dots \quad (7)$$

— функция, обратная лапласиановой, а  $B$  — нормированная постоянная. При  $h \ll Zb$  уравнения (6), (7) переходят в уравнение (3), но при  $h = Zb$  они дают  $W(h) = 0$ , а при  $h > Zb$   $W(h)$  теряет смысл, как это и должно быть.

Уравнения (6), (7) показывают, что при больших  $h$   $W(h)$  зависит не только от  $\bar{h}^2 = Zb^2$ , но и от  $Z$  и  $b$  по отдельности. Для того, чтобы пользоваться этими уравнениями для реальных цепей, необходимо указать метод вычисления числа  $Z$  и длины  $b$  статистических элементов эффективной свободно сочлененной цепи, моделирующей реальную цепь. В. Кун<sup>2</sup> предложил вычислять  $Z$  и  $b$  из условий равенства средних квадратичных и максимальных длин реальной и свободно сочлененных цепей

$$\begin{aligned} Zb^2 &= \bar{h}^2, \\ Zb &= h_{\max} \end{aligned} \quad \left. \right\} \quad (8)$$

( $\bar{h}^2$  и  $h_{\max}$  относятся к реальной цепи). Тем самым статистическим сегментам приписывается конформация, соответствующая конформации предельно вытянутой цепи. Уравнения (8) означают, что мы заменяем постепенно уменьшающуюся корреляцию между ориентациями звеньев в реальной цепи полной корреляцией между ориентациями нескольких соседних звеньев (в пределах одного статистического элемента) при полном отсутствии корреляции между ориентациями звеньев, принадлежащих к разным элементам. Применение уравнения (6) к реальным цепям отнюдь не является самоочевидным, так как оно получено для свободно сочлененных цепей и, в отличие от уравнения (3), не может быть непосредственно обобщено на случай цепи с коррелированными ориентациями соседних звеньев. Однако, как было показано в работах М. В. Волькенштейна и автора<sup>6</sup> и Т. М. Бирштейн<sup>7</sup>, на основании модельных расчетов уравнение (6) с хорошей точностью справедливо во всем интервале  $h$  и для цепей с коррелированными ориентациями соседних звеньев.

До сих пор речь шла о цепях с фиксированными валентными углами, но свободным внутренним вращением, в которых все наборы углов внутреннего вращения  $\varphi_i$ , совместимые с фиксированными длинами связей и значениями валентных углов, являются равновероятными. Очевидно, что эта модель соответствует пренебрежению взаимодействиями всех атомов и атомных групп, не соединенных между собой непосредственно валентными связями. Вместе с тем хорошо известно, что атомы и атомные группы взаимодействуют между собой, причем для молекул, не имеющих свободных электрических зарядов, а также групп, способных к образованию водородных связей (только такие молекулы мы будем рассматривать в настоящей статье), речь идет об обычных ван-дер-ваальсовых взаимодействиях, существенных лишь на очень малых расстояниях.

В соответствии со сказанным выше взаимодействия не связанных между собой атомов и групп распадаются на два класса. К первому классу относятся взаимодействия атомов или групп, расстояния между которыми в среднем малы и зависят от одного или нескольких углов внутреннего вращения  $\varphi_i$  (взаимодействия ближнего порядка). Эти взаимодействия, которые в основном носят характер отталкивания между атомами или группами с перекрывающимися электронными оболочками, приводят к возникновению за торможености винутреннего вращения (так как углам  $\varphi_i$ , соответствующим большему перекрыванию электронных оболочек, отвечает обычно и большая энергия). Естественно, что взаимодействия ближнего порядка характерны

не только для высокомолекулярных соединений, но и для низкомолекулярных веществ, где они приводят к наличию тормозящего потенциала для внутреннего вращения и к хорошо известному явлению поворотной изомерии, что весьма существенно для понимания термодинамических и спектроскопических свойств молекул. Подробное изложение экспериментальных фактов и теоретических представлений, относящихся к заторможенности внутреннего вращения и поворотной изомерии в низкомолекулярных соединениях, содержится в монографиях Мидзусима<sup>8</sup> и М. В. Волькенштейна<sup>9</sup>.

Ко второму классу взаимодействий относятся взаимодействия между атомными группами, которые в среднем отстоят друг от друга на значительные расстояния, но могут случайно сблизиться в процессе флюктуационного изгиба цепи и взаимодействуют между собой в момент сближения (взаимодействие дальнего порядка). Наиболее существенная часть взаимодействий дальнего порядка определяется тем, что никакая пара атомов цепи не может одновременно находиться в одном и том же элементе объема; поэтому эти взаимодействия получили в литературе название объемных эффектов. Очевидно, что объемные эффекты характерны именно для длинных и гибких полимерных цепей, так как только в этом случае далекие в среднем атомы могут случайно сблизиться на расстояния порядка их ван-дер-ваальсовых радиусов.

Настоящая статья посвящена главным образом взаимодействиям дальнего порядка. Взаимодействия ближнего порядка рассмотрены в цитированной выше монографии М. В. Волькенштейна<sup>9</sup>, а также в ранее опубликованных обзорных статьях<sup>10, 11</sup>; поэтому здесь мы ограничимся лишь их краткой характеристикой.

## 2. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ

Опыт показывает, что взаимодействия ближнего порядка, приводящие к заторможенности внутреннего вращения, оказывают весьма сильное влияние на свойства макромолекул в растворе. В таблице I приведены экспериментальные данные по отношениям средних квадратичных раз-

меров ( $\bar{h}^2$ )<sup>1/2</sup> линейных макромолекул в идеальном растворителе (в условиях, когда влияние взаимодействий дальнего порядка исключено) к

средним квадратичным размерам ( $\bar{h}_{\text{св.вр.}}^2$ )<sup>1/2</sup>, вычисленным для случая свободного вращения (во всех случаях, кроме специально оговоренных, валентные углы считаются тетраэдрическими, т. е. равными  $109^{\circ}30'$ ). В четвертом столбце указан метод определения размеров — рассеяние света (РС) или вязкость (В). Методы определения размеров макромолекул по светорассеянию и характеристической вязкости будут изложены ниже, в §§ 5 и 6. Размеры молекул, определенные из характеристической вязкости, несколько отличаются от обычно приводимых в литературе, так как мы пользовались теоретическим, а не эмпирическим значением коэффициента Флори в уравнении, связывающем характеристическую вязкость с размерами макромолекулы (см. обоснование этого ниже, в § 6). В таблицу не включены данные, полученные экстраполяцией от не идеальных растворителей по методу, предложенному Кригбаумом<sup>124, 227</sup>. Из таблицы I следует, что размеры реальных макромолекул в растворе значительно превышают размеры макромолекул со свободным вращением, т. е. что внутреннее вращение в цепи в значительной степени заторможено.

Таблица I

Средние квадратичные расстояния между концами макромолекул в растворе

Полимер	Мономерная единица цепи	$(\bar{h}^2/\bar{h}_{\text{св. вр.}}^2)^{1/2}$	Метод	Ссылка
Полиизобутилен	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	2,3 1,7—1,8	PC B	12 13—15
Полистирол *)	$  \begin{array}{c}  -\text{CH}_2-\text{CH}- \\    \\  \text{C}_6\text{H}_4  \end{array}  $	2,2—2,4	PC, B	12, 14—25
Полиметилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_3  \end{array}  $	2,0—2,2	PC, B	26—28
Полиэтилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3  \end{array}  $	1,9	PC	29
Полибутилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3  \end{array}  $	2,4	PC	30
Полигексилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3  \end{array}  $	2,4	PC	31
Полиоктилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}_3  \end{array}  $	2,3	PC	32

## Продолжение

Полимер	Мономерная единица цепи	$(\bar{h}^2/\bar{h}_{\text{св. вр.}}^2)^{1/2}$	Метод	Ссылка
Поливинил acetат	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,3	PC	33
Полибромвинил	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{Br} \end{array}$	4,9	PC, B	34
Полиакриловая кислота	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{O}=\text{C}-\text{OH} \end{array}$	1,8	B	26
Поли-4-винилипирдин	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\   \\ \text{---} \\   \\ \text{N} \end{array}$	2,2	B	35
Полидиметилсилоxан **)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ -\text{Si}-\text{O}- \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,2	B	36
Натуральный каучук ***) (цикlopизопрен)	$\begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1,5	B	37
Гуттаперча ***) (транс-полизопрен)	$\begin{array}{c} \text{---} \\   \\ \text{CH}_2 \\   \\ \text{CH}=\text{C} \\   \\ \text{CH}_2 \end{array}$	1,3	B	37

\*) Во всех неоговоренных случаях данные для полимеров типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  относятся к атактическим полимерам (см. ниже).

\*\*) При вычислении  $\bar{h}^2_{\text{св. вр.}}$  угол при Si считался тетраэдрическим, а при O равным  $150^\circ-160^\circ$ .

\*\*\*) При вычислении  $\bar{h}^2_{\text{св. вр.}}$  углы между единичными связями считались тетраэдрическими, а между единичными и двойными—равными  $120^\circ$ .

Другими характеристиками макромолекул в растворе, зависящими от степени заторможенности внутреннего вращения, являются средний квадратичный дипольный момент и средняя оптическая анизотропия цепи (определенная методом динамического двойного лучепреломления)<sup>38-42 \*</sup>). В таблице II приведены отношения среднего квадратичного дипольного момента цепи к среднему квадратичному дипольному моменту свободно сочлененной цепи  $\bar{\mu}_0^2 = nm_0^2$  ( $n$  — число полярных групп,  $m_0$  — дипольный момент группы). Для цепей типа  $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2)_n$   $\bar{\mu}^2$  цепи с тетраэдрическими валентными углами и свободным внутренним вращением равно  $\bar{\mu}_0^2$ <sup>34</sup>, а для цепей типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  с тетраэдрическими валентными углами равно  $(\frac{11}{12})\bar{\mu}_0^2$ <sup>43,45</sup>. Мы видим, что почти для всех исследованных полимеров  $\bar{\mu}^2 < \bar{\mu}_0^2$ . Это естественно, так как полярные группы обычно сильно отталкиваются друг от друга (из-за своей массивности), благодаря чему в большинстве конформаций цепи дипольные моменты соседних полярных групп направлены в разные стороны и частично компенсируют друг друга. Отметим, что, как было показано Бенуа и его сотрудниками<sup>49,50,53</sup>, дипольные моменты макромолекул в растворе практически не зависят от взаимодействий дальнего порядка.

В таблице III, заимствованной из работы<sup>55</sup>, приведены отношения средней оптической анизотропии цепи  $\bar{\Delta A}$  к средней оптической анизотропии цепи с фиксированными валентными углами и свободным вращением, равной<sup>54,55</sup>

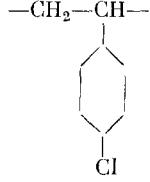
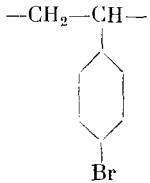
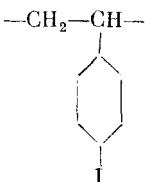
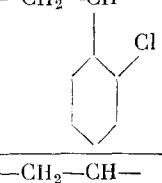
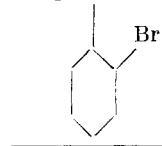
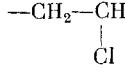
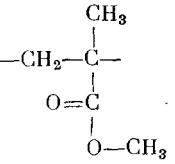
$$\bar{\Delta A}_{\text{св. вр}} = \left( a_{zz} - \frac{a_{xx} + a_{yy}}{2} \right) \frac{11 + 9 \cos \alpha}{20 \sin^2 \alpha} - (a_{xx} - a_{yy}) \frac{3}{40(1 + \cos \alpha)}, \quad (9)$$

где  $a_{pq}$  — компоненты тензора поляризуемости\*\*) мономерной единицы в главных осях транс-цепи (ось  $z$  направлена по оси цепи, а ось  $x$  лежит в плоскости цепи). В четвертом столбце таблицы III указан метод определения  $\bar{\Delta A}$  — динамооптический (ДО) или фотоэластический (ФЭ) эффекты. Необходимо отметить, что таблица III не претендует на полноту, в нее не включены данные по полизобутилену, для которого величина  $\bar{\Delta A}$  целиком определяется отклонениями значений валентных углов от тетраэдрических и отклонениями от валентно-оптической схемы, а также по ряду полимеров (натуральные каучук, гуттаперча, полиметилметакрилат и т. д.), для которых не производились расчеты  $\bar{\Delta A}_{\text{св. вр}}$ . Таблица III показывает, что заторможенность внутреннего вращения значительно увеличивает среднюю оптическую анизотропию цепи. Что касается взаимодействий дальнего порядка, то они практически не сказываются на оптической анизотропии макромолекул, как это было экспериментально показано недавно в работе В. Н. Цветкова, В. Е. Бычковой, С. М. Саввона и И. И. Некрасова<sup>66</sup>. Из таблиц I—III следует, что свойства макромолекул в растворе довольно чувствительны к степени свободы

\*). Как показывает опыт, средние оптические анизотропии цепи, определенные в высокоэластическом состоянии по фотоэластическому эффекту, более или менее близки к средним оптическим анизотропиям соответствующих цепей в растворе. Кроме того, как было показано К. З. Фаттаховым<sup>43</sup> и Г. П. Михайловым и Л. Л. Бурнитейн<sup>44</sup>, значения среднего квадратичного дипольного момента макромолекулы, измеренные в высокомастическом состоянии, практически совпадают со значениями, измеренными в растворе. Поэтому в таблицах II и III приведены также результаты измерений средних дипольных моментов и средних оптических анизотропий в высокомастическом состоянии.

\*\*) При вычислении  $a_{pq}$  использовались значения поляризуемости связей, предложенные Денбаум (см., например<sup>9</sup>).

Таблица II  
Средние квадратичные дипольные моменты макромолекул в растворе  
и высокоэластическом состоянии

Полимер	Мономерная единица цепи	$(\bar{\mu}^2/\bar{\mu}_0^2)^{1/2}$	Ссылка
Полипарахлорстирол		0,65—0,75	<sup>43, 45, 46</sup>
Полипарабромстирол		0,71	<sup>43</sup>
Полипараидстирол		0,71	<sup>43</sup>
Полиортоклорстирол		1,3	<sup>43</sup>
Полиортобромстирол		1,1	<sup>43</sup>
Полихлорвинил		0,87	<sup>45, 47</sup>
Полиметилметакрилат		0,73—0,81	<sup>44, 48—51</sup>

*Продолжение*

Полимер	Мономерная единица цепи	$(\bar{\mu}^2/\bar{\mu}_0^2)^{1/2}$	Ссылка
Полиэтилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3  \end{array}  $	0,77—0,79	44
Полипропилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3  \end{array}  $	0,75—0,77	44
Полизопропилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{CH} \\  \backslash \\  \text{CH}_3 \\  / \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	0,78—0,81	44
Полибутилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}_3  \end{array}  $	0,74—0,77	44
Полифенилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-  \end{array}  $	0,74	48
Полипарахлорфенилметакрилат	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3 \\    \\  -\text{CH}_2-\text{C}- \\    \\  \text{O}=\text{C} \\    \\  \text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{Cl}  \end{array}  $	0,59	48
Полиоксиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$	0,87	50, 52

Таблица III

Средние оптические анизотропии макромолекул в растворе и высокоэластическом состоянии

Полимер	Мономерная единица цепи	$\Delta A / \Delta A_{\text{св. вр.}}$	Метод	Ссылка
Полиэтилен	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	4,6–6,8*)	ФЭ	56, 57
Полихлорвинил	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ Cl	1,8	ФЭ	58
Полистирол атактический	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	2–45**) 2,2–17	ФЭ ДО	58–63 64–66, 231
Полистирол изотактический	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	3,0–22**)	ДО	65
Полипарахлорстирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	2,6–8,3**) 3,5–11**	ФЭ ДО	63 231
Полиортохлорстирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	1,6–49**) 1,8–46**) 2,9–73**	ФЭ ДО	63 231
Поли-2,5-дихлорстирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 	3,5–15**) 3,1–13	ФЭ ДО	63 66
Поли-3,4-дихлорстирол	$-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 			

\*) Интервал значений обусловлен разбросом экспериментальных данных.

\*\*) Интервал значений обусловлен различными предположениями о свободе вращения фенильных групп.

внутреннего вращения, т. е. к гибкости цепей, и могут, следовательно, служить методом определения последней. Вместе с тем такие важные технические свойства полимеров, как, например, температура и теплота их кристаллизации, в значительной мере определяются гибкостью цепей<sup>67-69</sup>. Поэтому установление количественной связи между свойствами макромолекул в растворе и их гибкостью представляет значительный интерес.

Влияние заторможенности внутреннего вращения на размеры макромолекул в растворе впервые было учтено в работе С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля<sup>70</sup>, которые предположили, что в реальных макромолекулах вообще не осуществляется вращение вокруг единичных связей, а только крутильные колебания вокруг трансположения соседних звеньев. Альтернативный подход был предложен М. В. Волькенштейном<sup>71</sup>, выдвинувшим поворотно-изомерную модель полимерной цепи, согласно которой при вращении вокруг каждой связи цепи практически реализуется лишь несколько дискретных конформаций (поворотных изомеров). За последние годы существование поворотных изомеров в полимерных цепях было экспериментально доказано В. Н. Никитиным и Б. З. Волчком<sup>72-74</sup>, обнаружившими спектроскопическим путем переход одних поворотных изомеров в другие при растяжении полимера, предсказанный ранее<sup>6,75,76</sup> М. В. Волькенштейном и автором (см. также<sup>77</sup>). Недавно автором<sup>78</sup> была предложена количественная теория спектроскопических проявлений изменения поворотно-изомерного состава цепи.

Поворотно-изомерная модель М. В. Волькенштейна легла в основу метода учета влияния взаимодействий ближнего порядка на физические свойства макромолекул в растворе (размеры, дипольные моменты, оптическая анизотропия). При этом было показано, что для количественных расчетов нельзя ограничиваться приближением, из которого исходили первые работы в этой области<sup>79-87</sup>, где вращения вокруг соседних звеньев цепи считались независимыми друг от друга. Это приближение означает пренебрежение взаимодействиями всех атомов и групп, кроме непосредственно присоединенных к связи, вокруг которой осуществляется вращение. Как было показано автором и Ю. А. Шароновым<sup>88,89</sup>, в полимерах с массивными привесками типа  $(-\text{CH}_2-\text{CR}_2-)_n$  (например, полизобутилен) или  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$  (например, полистирол) главную роль играет взаимодействие между массивными R-группами, зависящее не от одного, а от двух последовательных углов внутреннего вращения. Поэтому понятие поворотной изомерии в полимерах такого типа следует относить не к отдельным звеньям, а к мономерным единицам, состоящим из двух звеньев<sup>89</sup>. Теория размеров, дипольных моментов и оптической анизотропии макромолекул, разбиваемых не на независимые звенья, а на независимые мономерные единицы, была развита в работах<sup>88,90,91</sup>.

В следующем приближении оказалось необходимым учесть также корреляцию конформаций соседних мономерных единиц, обусловленную взаимодействиями ближайших не соседних массивных групп и другими взаимодействиями, зависящими от трех и четырех последовательных углов внутреннего вращения (взаимодействия, зависящие от большего числа углов внутреннего вращения, могут уже рассматриваться как объемные эффекты). Метод учета указанной корреляции, основанный на применении матричного метода модели Изинга, используемого в теории ферромагнетизма, был предложен Ю. Я. Готлибом<sup>92</sup> и развит впоследствии Т. М. Бирштейн и автором<sup>93-95</sup>. Этот метод в отличие от методов, использованных в работах<sup>79-88</sup>, существенно основывается на поворотно-изомерном приближении и поэтому не применим в тех случаях, когда из-за

большой свободы вращения в пределах мономерных единиц поворотно-изомерное приближение оказывается неадекватным<sup>91</sup>.

Основной проблемой, решение которой необходимо для сравнения указанных выше теорий с опытом, является определение наиболее устойчивых конформаций мономерных единиц макромолекул в растворе и различий энергий между ними. К сожалению, состояние теории внутримолекулярных взаимодействий атомов, не связанных между собой валентными силами, не позволяет в настоящее время надеяться на теоретическое предсказание этих величин для сколько-нибудь сложных молекул. Тем не менее в ряде случаев можно судить о наиболее устойчивых конформациях мономерных единиц, исходя из конформаций цепей в кристаллическом состоянии, как это было предложено автором и Ю.А. Шароновым<sup>89</sup>. В самом деле, конформации полимерных цепей в кристалле, как правило, определяются внутримолекулярными взаимодействиями, а не требованиями межмолекулярной упаковки (исключение составляют цепи с весьма большой свободой внутреннего вращения, например полиэфиры). Это положение, на котором основана работа<sup>89</sup>, недавно было подробно аргументировано Банном и Холмзом<sup>96</sup>, проанализировавшими с этой точки зрения кристаллические конформации большого числа полимерных цепей (см. также<sup>97</sup>). Отсюда следует, что и в свободных макромолекулах в растворе должны реализоваться преимущественно те конформации, которые характерны для кристаллического состояния.

Сказанное, разумеется, не следует понимать в том смысле, что полимерные цепи в растворе имеют плоское или спиральное строение. Для того чтобы цепи в растворе имели форму не клубков, а спиралей, спиральная структура должна быть стабилизована водородными связями, как это имеет место, например, для полипептидов<sup>98</sup>. В отсутствие водородных связей теплового движения макромолекул оказывается более чем достаточно для придания им клубкообразной формы. Однако строение коротких участков цепей близко к их кристаллическому строению. Можно сказать, что ближний одномерный порядок в свободной полимерной цепи в растворе аналогичен дальнему одномерному порядку в кристаллической цепи — ситуация, в значительной мере эквивалентная соотношению между жидкостью и кристаллом.

В тех случаях, когда макромолекулы кристаллизуются в виде спиралей, а не плоских транс-цепей\*), речь идет о двух энергетически эквивалентных конформациях, соответствующих правой и левой спирали. В соответствии с этим такие макромолекулы в растворе можно считать состоящими из коротких отрезков правых и левых спиралей. Сравнение основанного на указанной модели уравнения для размеров молекул изотактического полистирола с опытом<sup>93</sup> показывает, что жесткий спиральный участок, содержит в среднем три мономерные единицы.

Наиболее существенным результатом упомянутого выше цикла работ явилось установление того факта, что свойства макромолекул типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR})_n$  в растворе существенно зависят от их стереохимического строения, т. е. от расположения R-групп по отношению к вытянутой цепи. Полимеры указанного типа с регулярным расположением R-групп (стереоспецифические), впервые полученные Натта<sup>99-102</sup>, обладают рядом исключительно ценных технических свойств, что привлекает в настоящее время большое внимание к методам оценки степени стереоспецифичности макромолекул. Учет влияния взаимодействий ближнего порядка на свой-

\*) Это относится, в частности, к изотактическим полимерам типа  $(-\text{CH}_2-\text{CHR}^-)_n$  (см. ниже).

ства макромолекул в растворе привел к возможности использования этих свойств в качестве одного из таких методов, применимого в отличие, например, от рентгенографического метода, и к молекулам с низкой степенью стереоспецифичности<sup>103</sup>. В недавней работе В. Н. Цветкова и С. Я. Магарика<sup>6,5</sup> было показано, что оптическая анизотропия изотактического полистирола, т. е. полистирола, в котором все фенильные группы подвешены к одной стороне цепи, приблизительно в 1,5 раза больше оптической анизотропии обычного полистирола. Недавно были получены также косвенные данные<sup>104</sup>, согласно которым размеры молекул изотактического полистирола, не возмущенных взаимодействиями дальнего порядка (см. ниже), также несколько превышают размеры молекул атактического полистирола. Аналогичные результаты были, по-видимому, получены и для полипропилена<sup>105</sup>.

Очевидно, что и с учетом взаимодействий ближнего порядка ориентация каждого звена цепи зависит лишь от ограниченного числа предшествующих звеньев. Поэтому к макромолекулам со взаимодействиями ближнего порядка, состоящим из большого числа звеньев, применимо все то, что говорилось во введении о макромолекулах с фиксированными углами и свободным вращением. В частности, при  $h \ll h_{\max}$  для них по-прежнему справедлива гауссова функция распределения (3) по  $h^*$ , причем под  $\bar{h}^2$  в этом случае подразумевается квадрат расстояния между концами цепи, вычисленный с учетом заторможенности внутреннего вращения. Иными словами, взаимодействия ближнего порядка, как и фиксированные валентные углы, лишь увеличивают эффективную длину звена, но не изменяют соотношения между размерами цепи и другими физическими свойствами, зависящими от ее размеров (в частности, гидродинамическими свойствами или угловой асимметрией интенсивности рассеянного света). В этом, как мы увидим ниже, состоит весьма важное отличие взаимодействий ближнего порядка от взаимодействий дальнего порядка.

Ввиду того, что в цепях с заторможенным внутренним вращением различным наборам углов внутреннего вращения в цепи отвечает различная энергия, физический смысл уравнения (3) для этих цепей изменяется:  $\ln W(h)$  в этом случае пропорционален не энтропии, а свободной энергии цепи. Изменение  $h$  сопровождается изменением набора углов внутреннего вращения, что связано как с изменением энергии, так и с добавочным изменением энтропии цепи. Как показали М. В. Волькенштейн и автор<sup>75,76</sup>, при малых  $h$  эти изменения компенсируют друг друга, так что изменение набора углов внутреннего вращения не влияет на свободную энергию цепи, благодаря чему уравнение (3) сохраняет свое значение. Изменение энергии цепи при изменении  $h$  непосредственно проявляется на опыте в том обстоятельстве, что упругая сила, возникающая при растяжении блочных полимеров, вопреки общепринятому представлению, не носит чисто энтропийного характера. М. В. Волькенштейном и автором<sup>75,76</sup> было предсказано существование энергетической упругой силы, которая для полимеров с существенно заторможенным вращением должна быть сравнима по величине с полной силой (см. также<sup>77</sup>). Это предсказание теории было экспериментально подтверждено в работе Флори, Хеве и Чиферри<sup>106</sup>, в которой было обнаружено, что при растяжении спирального блочного полиэтилена в высокоэластическом состоянии возникает энергетическая сила, равная по абсолютной величине приблизительно половине полной силы. Таким образом, взаимодействия ближнего порядка в полимерных цепях не только определяют свойства макромолекул

<sup>\*)</sup> Для  $h$ , сравнимых с  $h_{\max}$ , по-прежнему можно<sup>6,7</sup> приближенно пользоваться ланжевеновой функцией распределения (6)–(7) с учетом соотношений (8).

в растворе и их способность к кристаллизации (о чем говорилось выше), но и существенно сказываются на термомеханических свойствах блочных полимеров. Следует отметить, что в обычных каучуках, построенных на основе очень гибких цепей (полизопрен, полидиметилсилоксан), указанные эффекты должны быть значительно меньше, чем в полиэтилене.

### 3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ; ПРИБЛИЖЕННАЯ ТЕОРИЯ

Включим теперь в наше рассмотрение и взаимодействия дальнего порядка между случайно сблизившимися атомными группами полимерной цепи. При сближении атомов на очень малые расстояния между ними возникают мощные силы отталкивания, препятствующие попаданию двух атомов в один и тот же элемент объема. Легко убедиться в том, что большая часть возможных микроконфигураций нематериальной нити, соответствующих данной макроконфигурации (расстоянию между ее концами), запрещена для реальной макромолекулы из-за того, что при этих микроконфигурациях какая-нибудь пара атомов цепи окажется в одном и том же элементе объема. Очевидно также, что особенно велик будет процент запрещенных микроконфигураций для сильно свернутых макроконфигураций, соответствующих малым расстояниям между концами цепи, так как в этом случае плотность атомов и вероятность их столкновений сравнительно велики. Следовательно, объемные эффекты должны приводить к отклонениям от гауссовой функции распределения для расстояния между концами цепи, увеличивая относительную вероятность больших расстояний.

Таким образом, силы отталкивания между атомными группами цепи приводят к набуханию макромолекулы в растворителе, которое уменьшает вероятность столкновений между атомами и может поэтому рассматриваться как имеющее энтропийный характер. Этому процессу препятствуют, однако, действующие между сегментами цепи силы притяжения, которые, как правило, больше, чем силы притяжения между сегментами цепи и молекулами растворителя. Поэтому с энергетической точки зрения контакты полимер—полимер более выгодны, чем контакты полимер — растворитель, что приводит к сжатию молекулы, выталкивающей из себя растворитель. В плохих растворителях (где энергетическая разница между указанными контактами особенно велика) это сжатие может полностью компенсировать энтропийное набухание макромолекулы, так что ее размеры будут определяться исключительно взаимодействиями ближнего порядка, т. е. гибкостью цепи (так называемая  $\theta$ -точка Флори; см. ниже). Естественно, что набуханию макромолекулы препятствует также обычная статистическая упругая сила, связанная с тем, что большим расстояниям между концами отвечает сравнительно небольшое число микроконфигураций бестелесной цепи.

Приближенная теория взаимодействий дальнего порядка, основанная на изложенных выше качественных соображениях, была предложена в 1949 г. Флори<sup>107</sup> и усовершенствована им позже совместно с Фоксом<sup>108</sup> и Орофино<sup>109\*</sup>). Подсчет равновесной степени набухания макромолекулы, отвечающей минимуму ее свободной энергии, проведен Флори на основе решеточной модели раствора, в которой молекулы растворенного вещества и растворителя считаются размещенными в узлах некоторой правильной решетки. Сама по себе решеточная модель не вносит большой

\*.) Более подробное изложение теории Флори можно найти в его монографии<sup>109</sup> (см. также<sup>10</sup>).

погрешности в теорию, так как нас интересуют только взаимодействия ближайших соседей, а ближний порядок существует в любых реальных растворах. Более серьезную погрешность вносит то обстоятельство, что мы вынуждены пользоваться одной и той же решеткой для растворенного вещества, растворителя и раствора, игнорируя реально существующие различия ближнего порядка<sup>19</sup>. Впрочем, как будет видно из дальнейшего, специфические параметры решеточной модели не входят в окончательные уравнения.

Применение решеточной модели к растворам полимеров требует разбиения макромолекулы на сегменты, размеры которых совпадают с размерами молекул растворителя. Распределение сегментов относительно центра тяжести цепи без объемных эффектов аппроксимируется гауссовой функцией\*)

$$\delta x_j = x \left( \frac{\beta_0}{V \pi} \right)^3 e^{-\beta_0^2 S_j^2 / 4\pi S_j^2 \delta S_j}, \quad (10)$$

где  $\delta x_j$  — число сегментов в сферическом слое радиуса  $S_j$  с толщиной  $\delta S_j$ ,  $x$  — общее число сегментов, а  $\beta_0^2 = 3/(2\bar{R}_0^2)$  ( $\bar{R}_0^2$  — средний квадрат радиуса инерции цепи; нулевой индекс означает отсутствие объемных эффектов). Влияние объемных эффектов на распределение сегментов относительно центра тяжести описывается в теории Флори простейшим предположением, согласно которому все сегменты, находившиеся до набухания в сферическом слое с радиусом от  $S_j$  до  $S_j + \delta S_j$ , перейдут после набухания в сферический слой с радиусом от  $aS_j$  до  $a(S_j + \delta S_j)$ ,

где  $a = (\frac{\bar{R}_0^2}{\bar{R}_0^2})^{1/2}$  (гипотеза об однородном разбухании клубка).

Число размещений  $\delta x_j$  сегментов в сферическом слое, совпадающее с числом конфигураций соответствующей части раствора (если молекула растворителя может занимать только одну ячейку), равно

$$\Omega_j = \prod_{i=0}^{\delta x_j - 1} (z - 1)(1 - f_i), \quad (11)$$

где  $f_i = \frac{i}{\delta n_{0j}}$  — доля ячеек, запрещенных для  $(i+1)$ -го сегмента, так как они заняты предыдущими  $i$  сегментами;  $\delta n_{0j}$  — общее число ячеек в  $j$ -м сферическом слое, а  $z$  — координационное число решетки. Следовательно, энтропия перехода от системы полностью упорядоченный полимер + + растворитель (такому состоянию отвечает всего одна конфигурация) к раствору равна (в расчете на  $j$ -й сферический слой)

$$\delta S_j = k \ln \Omega_j = -k \left( \delta n_{1j} \ln v_{1j} - \delta x_j \ln \frac{z-1}{e} \right), \quad (12)$$

где  $\delta n_{1j}$  — число молекул растворителя в  $j$ -м сферическом слое, а  $v_{1j} = \frac{\delta n_{1j}}{\delta n_{0j}}$  — объемная доля растворителя. Второй член в правой части уравнения (12) сохраняется и в отсутствие растворителя ( $\delta n_{1j} = 0$ ) и тем самым означает энтропию дезориентации сегментов цепи. Поэтому энтропия смешения дезориентированных сегментов с молекулами растворителя равна  $-k\delta n_{1j} \ln v_{1j}$ .

\*) В действительности это распределение более сложно<sup>110, 111</sup>, но гауссова функция представляет собой хорошую аппроксимацию.

Теплота смешения сегментов с молекулами растворителя в  $j$ -м слое равна

$$\delta H_{Mj} = \Delta\omega_{12} p_{12}^j = kT\chi_1 \delta n_{1j} v_{2j}, \quad (13)$$

где  $\Delta\omega_{12}$  — изменение энергии при образовании каждого нового контакта сегмента цепи с молекулой растворителя,  $\chi_1 = \frac{z\Delta\omega_{12}}{kT}$ , а  $p_{12}^j$  — число таких контактов, приблизительно равное  $zv_{1j}\delta x_j = zv_{2j}\delta n_{1j}$ .

Следовательно, изменение свободной энергии при смешении в  $j$ -м слое

$$\delta F_{Mj} = kT [\delta n_{1j} \ln(1 - v_{2j}) + \chi_1 \delta n_{1j} v_{2j}]. \quad (14)$$

Равновесная степень набухания молекулы определяется из условия  $\frac{\partial\Delta F}{\partial\alpha} = 0$ , причем  $\delta F_{Mj}$  зависит от  $\alpha$  через

$$\delta n_{1j} = \frac{4\pi a^3 S_j^2 \delta S_j (1 - v_{2j})}{V_1}, \quad (15)$$

где  $v_{2j}$  — объемная доля полимера в  $j$ -м слое, а  $V_1$  — объем молекулы растворителя. Из уравнения (14) получаем (с точностью до членов  $\sim v_{2j}^2$ )

$$\frac{\partial(\delta F_{Mj})}{\partial(\delta n_{1j})} = -kT \left( \frac{1}{2} - \chi_1 \right) v_{2j}^2. \quad (16)$$

Здесь  $\frac{1}{2}$  и  $\chi_1$  характеризуют соответственно энтропию и теплоту смешения. Так как энтропия смешения, вообще говоря, не сводится к величине, подсчитываемой с помощью решеточной модели (в частности, могут быть энтропийные эффекты, связанные с взаимодействием ближайших соседей), коэффициент  $\frac{1}{2}$  следует заменить на эмпирический параметр  $\psi_1$ . Введя, кроме того, энергетический параметр  $\theta = 2\chi_1 T$ , имеющий размерность температуры, получаем вместо (16) уравнение

$$\frac{\partial(\delta F_{Mj})}{\partial(\delta n_{1j})} = -\psi_1 kT \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) v_{2j}^2, \quad (17)$$

область применимости которого далеко выходит за рамки справедливости решеточной модели.

В полную свободную энергию набухшей цепи входит еще изменение упругой свободной энергии  $\Delta F_{\text{упр}}$ , которое легко подсчитать, исходя из гипотезы об однородном разбухании клубка:

$$\Delta F_{\text{упр}} = kT \left[ \frac{3}{2} (\alpha^2 - 1) - \ln \alpha^3 \right]. \quad (18)$$

Пользуясь уравнениями (15), (17) и (18), получаем из условия минимума  $\Delta F$  следующее уравнение для равновесной степени набухания  $\alpha$ :

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 2C_M \psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \sqrt{M}, \quad (19)$$

где

$$C_M = \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \frac{\bar{v}^2}{N_A v_1} \left( \frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-3/2}. \quad (20)$$

Здесь  $\bar{v}$  — удельный объем полимера,  $v_1$  — молярный объем растворителя,  $M$  — молекулярный вес полимера,  $N_A$  — число Авогадро,  $\bar{h}_0^2$  — средний квадрат расстояния между концами цепи в отсутствие объемных эффектов (величина  $\bar{h}_0^2/M$  не зависит от молекулярного веса и служит мерой гибкости цепи). Необходимо подчеркнуть, что уравнение (19) относится

к макромолекуле в бесконечно разбавленном растворе. С ростом концентрации  $\alpha$  быстро стремится к единице, так как набухание молекулы обусловленное взаимодействием между ее сегментами, компенсируется ее сжатием, обусловленным взаимодействием сегментов различных молекул. Теория концентрационной зависимости  $\alpha$  была предложена Кригбаумом<sup>229</sup>.

Уравнение (19) связывает  $\alpha$  с молекулярным весом полимера, температурой, гибкостью цепи и термодинамическими параметрами  $\Psi_1$  и  $\theta$ , характеризующими данную пару полимер — растворитель. Эти параметры являются эмпирическими, однако от них зависят не только взаимодействия сегментов одной и той же молекулы, но и взаимодействия сегментов различных макромолекул, что позволяет определить их независимым путем. Мерой межмолекулярного взаимодействия может служить второй вириальный коэффициент в разложении осмотического давления в ряд по концентрации

$$\frac{\pi}{c} = RT \left( \frac{1}{M} + A_2 c + \dots \right), \quad (21)$$

Если межмолекулярное взаимодействие отсутствует,  $A_2 = 0$  и раствор ведет себя, как идеальный, т. е. подчиняется закону Вант-Гоффа. Изложение теории второго вириального коэффициента растворов полимеров не входит в задачу настоящего обзора. Укажем лишь, что теория  $A_2$ , развитая Флори совместно с Кригбаумом и Орофином<sup>19, 109, 112</sup> и полностью аналогичная по своим физическим предпосылкам и используемой модели теории внутримолекулярных взаимодействий, изложенной выше, дает<sup>109 \*</sup>)

$$A_2 = \frac{16\pi}{3^{3/2}} \frac{N_A (\bar{R}^2)^{3/2}}{M^2} \ln \left( 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{4} X \right), \quad (22)$$

где

$$X = \frac{1}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{3/2} \frac{\bar{v}^2}{N_A v_1} \cdot \frac{M^2}{(\bar{R}^2)^{3/2}} \Psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right). \quad (23)$$

Следовательно, в  $\theta$ -точке  $A_2 = 0$ , т. е. раствор полимера ведет себя, как идеальный (в таких случаях говорят о полимере в идеальном растворителе). Как яствует из уравнения (19), одновременно  $\alpha$  обращается в единицу, т. е. внутримолекулярные взаимодействия не влияют на размеры макромолекулы. Таким образом, влияние эффектов, связанных с меж- и внутримолекулярными взаимодействиями сегментов, исчезает в одной и той же точке. Тесную связь между внутри- и межмолекулярными взаимодействиями можно еще ярче выразить, скомбинировав уравнения (19), (22) и (23), что дает<sup>109</sup>

$$A_2 = 4\pi^{3/2} N_A \frac{(\bar{R}^2)^{3/2}}{M^2} \Psi(\alpha), \quad (24)$$

где

$$\Psi(\alpha) = \frac{4}{3\sqrt{3}\pi} \ln \left[ 1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} (\alpha^2 - 1) \right]. \quad (25)$$

Уравнения (24) и (25), содержащие только  $\alpha$ ,  $A_2$ , молекулярный вес и невозмущенные размеры цепи, непосредственно связывают степень

\*) В работе<sup>109</sup> уравнения (19) и (22) несколько усложнены за счет учета следующего члена в разложении  $\frac{\partial(\delta F_{Mj})}{\partial(\delta n_{1j})}$  в ряд по  $v_{2j}$ . Однако роль поправочных членов мала, так что ими можно пренебречь (особенно при больших молекулярных весах). Отметим также, что наличие указанных поправочных членов не изменяет связи между  $\alpha$  и  $A_2$ , определяемой уравнением (24).

набухания макромолекулы в различных растворителях с термодинамическими свойствами этих растворителей, характеризуемыми  $A_2$ .

Очевидно, что чем выше характеристическая температура  $\theta$  (часто называемая температурой Флори), тем хуже растворитель, так как тем больше проигрыш энергии  $\Delta\omega_{12}$  при замене контактов полимер—полимер и растворитель—растворитель на контакты полимер-растворитель (напомним, что  $\theta \sim \chi_1 \sim \Delta\omega_{12}$ )\*). В хороших растворителях  $\theta$  лежит ниже температуры замерзания растворителя, благодаря чему при всех температурах опыта  $T > \theta$ , откуда  $A_2 > 0$  и  $\alpha > 1$ . По мере ухудшения растворителя  $\theta$  приближается к экспериментально достижимой области температур, так что  $A_2$  и  $\alpha$  уменьшаются. При  $T = 0$  (идеальный растворитель)  $A_2 = 0$  и  $\alpha = 1$ , а при  $T < \theta$   $A_2 < 0$  и  $\alpha < 1$ . Следовательно, размеры макромолекул в растворе растут с улучшением растворителя.

Нужно иметь в виду, что проведение эксперимента при температуре, существенно более низкой, чем  $\theta$ -точка, невозможно, так как при этом наступает разделение фаз (полимер выпадает в осадок). Теория фракционирования (см., например,<sup>19)</sup>) показывает, что критическая температура смешения высокомолекулярного полимера с растворителем связана с молекулярным весом соотношением

$$\frac{1}{T_c} = \frac{1}{v} \left( 1 + \frac{b}{V M} \right) \quad (26)$$

( $b$  — константа). Следовательно,  $\theta$  представляет собой критическую температуру смешения для полимера с бесконечно большим молекулярным весом. Для конечных, но больших  $M$   $T_c$  всего на несколько градусов меньше  $\theta$ , так что получить  $A_2$ , существенно меньшие нуля, и  $\alpha$ , существенно меньшие единицы, экспериментально невозможно. Можно сказать, что в плохих растворителях макромолекулы «предпочитают» не скиматься в сильно свернутые клубки, а соединяться с другими молекулами и выпадать в осадок. Отметим, что оба упомянутых выше свойства температуры  $\theta$  (точка, в которой  $A_2 = 0$ , и предел  $T_c$  при  $M \rightarrow \infty$ ) используются для ее экспериментального определения.

Теория Флори приводит к трем основным качественным выводам:

1. В «идеальном» растворителе ( $\theta$ -точке) размеры цепей определяются только их гибкостью. Для экспериментальной проверки этого вывода теории существенно подбирать растворители с близкими  $\theta$ -точками, так как гибкость цепи сама может зависеть от температуры (из-за сдвига равновесия поворотных изомеров). Большие возможности в этом отношении открывают смеси плохих и хороших растворителей, варьируя состав которых можно сдвигать  $\theta$ -точку в нужном направлении. На рис. 2 нанесены величины  $K = \frac{[\eta]_\theta}{V M}$ , измеренные для полистирола в различных идеальных растворителях ( $[\eta]_\theta$  — характеристическая вязкость в  $\theta$ -точке). Как показывает теория вязкости растворов полимеров (см. ниже),  $\frac{[\eta]_\theta}{V M}$  пропорционально  $\left(\frac{h_\theta^2}{M}\right)^{3/2}$ . По оси абсцисс отложена температура, соответствующая  $\theta$ -точке. Мы видим, что значения, измеренные в различных растворителях даже с близкими  $\theta$ -точками, отличаются примерно на 20%. При этом наибольшее значение  $K$  соответствует смешанным растворителям, содержащим бензол или толуол, молекулы которых сходны по своему строению с боковыми группами.

\*) Если  $\Delta\omega_{12} < 0$ , т. е. смешение энергетически выгодно, то  $\theta < 0$  и, следовательно, теряет физический смысл температуры.

нами полистирольной цепи, а наименьшие значения  $K$  — смесям метилэтилкетона и *p*-диоксана со спиртом. Особенno убедительные данные были получены в работе Бьянки, Маньяко и Росси<sup>113</sup>, которые исследовали одни и те же фракции полистирола в разных смешанных растворителях (при  $\theta = 34^\circ\text{C}$ ) и получили значения, различающиеся между собой на 20%. Промежуточное положение занимают растворители, содержащие циклогексан или его производные. Для этой группы растворителей удалось варьировать  $\theta$ -точку в довольно широких пределах,

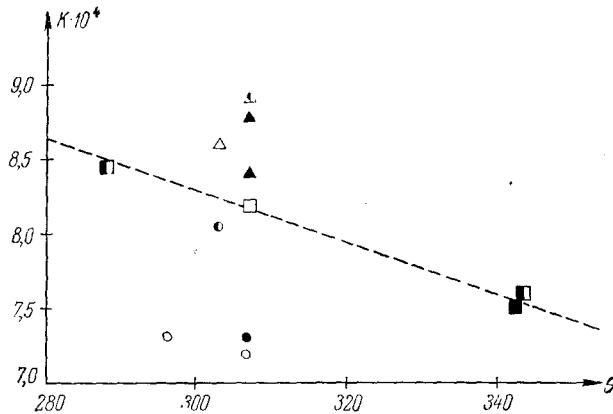


Рис. 2. Зависимость  $K = [\eta]_0/V \bar{M}$  полистирола от температуры  $\theta$ .

Треугольники — данные, полученные в смесях толуола с метанолом ( $\blacktriangle$ <sup>24, 113</sup>) и *H*-гентаном ( $\triangle$ <sup>19</sup>) и в смеси бензола с метанолом ( $\blacktriangle$ <sup>113, 114</sup>); квадраты — данные, полученные в циклогексане ( $\blacksquare$ <sup>14</sup>), метилициклогексане ( $\square$ <sup>19</sup>), этилициклогексане ( $\blacksquare$ <sup>19</sup>) и смеси цинкогексана  $\text{CCl}_4$  ( $\blacksquare$ <sup>19</sup>); кружки — данные, полученные в смесях метилэтилкетона с метиловым ( $\bullet$ <sup>19</sup>) и изопропиловым ( $\circ$ <sup>23, 113</sup>) спиртами и в смеси *p*-диоксана с метиловым спиртом ( $\bullet$ <sup>113</sup>). Пунктирная прямая проведена через квадраты.

что позволило обнаружить закономерное уменьшение  $K$  с ростом температуры (пунктирная прямая на рисунке), объясняющееся, по-видимому, увеличением доли энергетически менее выгодных свернутых конформаций цепи. Наблюдаемая зависимость значений  $K$  от растворителя не обязательно свидетельствует о неполной компенсации влияний взаимодействий дальнего порядка на размеры цепей, так как сама гибкость цепей, определяемая взаимодействиями ближнего порядка, может в известных пределах зависеть от растворителя.

2. Размеры макромолекул растут с улучшением растворителя. Этот вывод подтверждается большим экспериментальным материалом, относящимся ко всем без исключения исследованным системам. В хороших растворителях размеры цепей в полтора-два раза превышают их размеры в  $\theta$ -точке. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  молекул полистирола от  $M$  в циклогексане при  $34^\circ\text{C}$  ( $\theta$ -растворитель) и в толуоле при  $20^\circ\text{C}$  (хороший растворитель). Вместе с тем вблизи точки осаждения полимера (при  $T < \theta$ )  $a$  в соответствии с теорией оказывается несколько меньшим единицы.

3. Средние квадратичные размеры цепей растут с ростом молекулярного веса быстрее, чем  $V \bar{M}$  (при  $T > \theta$ ). В самом деле<sup>115</sup>, из уравнения (19) следует, что  $a^2 \sim M^\varepsilon$ , где  $\varepsilon = \frac{(\alpha^2 - 1)}{(5\alpha^2 - 3)}$  (при  $\alpha \rightarrow \infty$ ,  $\varepsilon \rightarrow 0,20$  и  $(\bar{h}^2)^{1/2} \sim M^{\frac{1+\varepsilon}{2}} \sim M^{0,60}$ ).

Этот вывод теории также подтверждается многочисленными экспериментальными исследованиями. В частности, в работе<sup>22</sup> для полистирола в  $\theta$ -растворителе (циклогексан при 34°C) было получено  $\epsilon = 0$ , а в постепенно улучшающихся растворителях (циклогексан при 43° и 57°C и толуол при 20°C) — соответственно  $\epsilon = 0,005; 0,07$  и  $0,22$ . Вместе с тем для гибких молекул и больших  $M$  никогда не наблюдалось значения  $\epsilon$ , которые превышали бы теоретическое предельное значение 0,20 на величину, превосходящую ошибку опыта.

Тот факт, что эксперимент ясно указывает на более сильную, чем прямая пропорциональность, зависимость  $\bar{h}^2$  от  $M$ , имеет тем большее

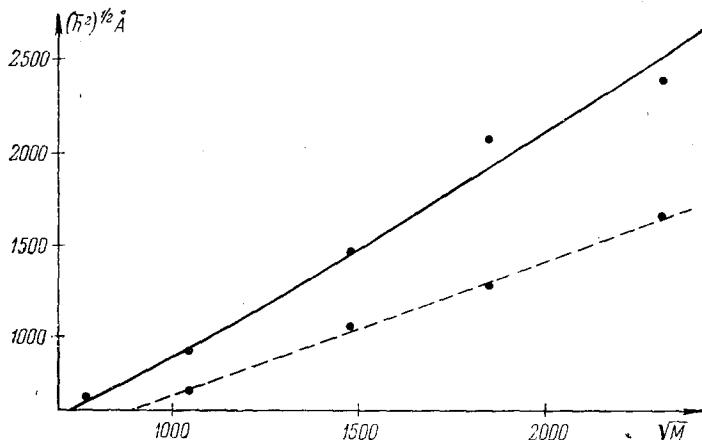


Рис. 3. Зависимость размеров молекул полистирола от молекулярного веса в  $\theta$ -растворителе (пунктирная кривая) и в хорошем растворителе (сплошная кривая)<sup>22</sup>.

значение, что ранние статистические теории объемных эффектов<sup>116—124</sup> приводили к ошибочному выводу о том, что с учетом объемных эффектов  $\bar{h}^2 \sim M$  (критика части этих работ дана в<sup>10</sup>). Интересно отметить, что вопрос о зависимости  $\bar{h}^2$  от числа звеньев с учетом объемных эффектов исследовался также путем моделирования полимерной цепи не пересекающими самих себя путями, генерированными с помощью электронных счетных машин<sup>125—130</sup>. В работе<sup>130</sup> показано, что для трехмерной кубической решетки  $\bar{h}_N^2 \sim N^b$ , где  $b \approx 1,22$ , причем число шагов  $N$  не превышало 64. Уолл, Хиллер и Атчинсон<sup>126</sup> разработали метод, позволяющий оценить асимптотическое поведение  $\frac{\bar{h}^2}{N}$  при  $N \rightarrow \infty$ . Оказалось, что асимптотическое поведение  $\bar{h}^2$  характеризуется значительно более слабой степенной зависимостью от  $N$ , чем при небольших  $N$ . Так, для пяти трехмерных решеток различных типов, исследованных в работе<sup>127</sup>, при небольших  $N$   $b$  близко к 1,22, но, несмотря на это, при  $N \rightarrow \infty$   $\bar{h}^2/N$  стремится к конечному пределу. Однако это стремление исключительно медленно (для одной из исследованных решеток  $\frac{\bar{h}^2}{N}$  достигает 99% своего предельного значения при  $N=10^7$ , а для другой — даже при  $N=10^{30}$ ), так что асимптотическое поведение  $\bar{h}^2$  не может быть обнаружено на опытах с реальными макромолекулами. Кроме того, как показано в работе<sup>128</sup>, асимптотическое поведение  $\frac{\bar{h}^2}{N}$  существенно зависит от

величины приписываемого каждому шагу исключенного объема, так что небольшое увеличение последнего приводит к расходимости  $\frac{h^2}{N}$  при  $N \rightarrow \infty$ .

Изложенное показывает, что теория Флори качественно правильно передает основные черты внутримолекулярных взаимодействий в макромолекулах. Тем не менее количественное совпадение теории с опытом оставляет желать лучшего. Прежде всего, из теории Флори следует, что величина  $\frac{(a^5 - a^3)}{V M}$  не должна зависеть от

молекулярного веса. Опыт показывает, что это не так, что иллюстрируется, в частности, рис. 4 (см. работу<sup>131</sup>), на котором нанесены данные, полученные из рассеяния света методом Зимма (см. ниже) для растворов полистирола в толуоле<sup>22</sup> и поливинилацетата в метилэтилкетоне<sup>33</sup>. Мы видим, что в действительности  $\frac{(a^5 - a^3)}{V M}$  растет

с ростом  $M$ . Приведенные в монографии Флори<sup>19</sup> данные, основанные на менее надежном определении  $a$  из характеристической вязкости, также указывают на то, что  $\frac{(a^5 - a^3)}{V M} \neq \text{const.}$

С другой стороны, уравнение Флори<sup>19</sup> позволяет непосредственно вычислить  $a$ , если известны термодинамические параметры системы  $\psi_1$

и  $\theta$ . Как указывалось выше,  $\theta$  может быть измерена независимым путем, а  $\psi_1$  определено из второго вириального коэффициента. Орофино и Флори<sup>109</sup> показали, что значения  $\psi_1$ , определенные из  $a$  и  $A_2$ , оказываются одного порядка, хотя различия между ними заметно превосходят ошибки опыта. Тот же результат может быть получен путем непосредственной проверки уравнения (25), как это сделано на рис. 5 (см. работу<sup>132</sup>). Пунктирная кривая на рисунке соответствует уравнению (25), а точки — экспериментальным данным<sup>21, 33, 133–135</sup>.

В большинстве использованных экспериментальных работ<sup>133–135</sup>  $R^2$  определялся из характеристической вязкости, а в работах<sup>21</sup> и<sup>33</sup> — непосредственно по светорассеянию (методом Зимма).

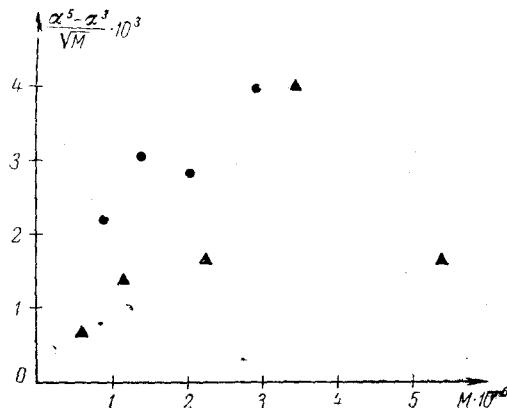


Рис. 4. Зависимость  $(a^5 - a^3)/V M$  от  $M$  для полистирола в толуоле<sup>22</sup> (треугольники) и поливинилацетата в метилэтилкетоне<sup>33</sup> (кружки).

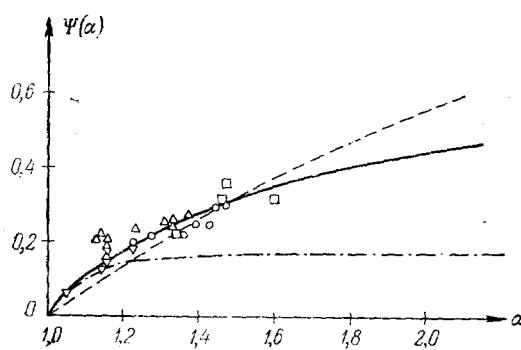


Рис. 5. Зависимость  $\Psi(a) = (1/4\pi^{3/2} N_A A_2 M^2 / (R^2)^3)^{1/2}$  от  $a = (R^2 / R_0^2)^{1/2}$ . — теория Флори—Кригбаума—Орофино (уравнение (25)); — теория Касасса—Марковица (уравнение (57)); — теория автора и Ю. Е. Эйзнера (уравнение (58)). Экспериментальные данные:  $\Delta$  — полистирол в толуоле<sup>133–135</sup>,  $\square$  — полистирол в бутаноле<sup>135</sup>,  $\circ$  — полизобутилен в циклогексане<sup>133</sup>,  $\diamond$  — поливинилацетат в метилэтилкетоне<sup>33</sup>,  $\nabla$  — полистирол в циклогексане<sup>21</sup>.

ской вязкости, а в работах<sup>21</sup> и<sup>33</sup> — непосредственно по светорассеянию (методом Зимма).

Рис. 5 показывает, что установленная в работах Флори и его сотрудников связь между  $A_2$  и  $\alpha$  не находится в количественном согласии с опытом. Особенно это заметно в области  $\alpha$ , близких к единице (плохие растворители), где теория Флори — Кригбаума — Орофино предсказывает слишком слабый рост  $A_2$  с ростом  $\alpha$  (т. е. с ростом температуры). Это наглядно следует из рис. 6 (см. работу<sup>132</sup>), где непосредственно нанесена зависимость  $A_2$  от температуры, полученная в работе<sup>21</sup>. К этому следует добавить, что при больших  $\alpha$  теория Флори — Кригбаума — Орофино приводит к очень большим значениям  $A_2$ , также не согласующимся с опытом. В частности, согласно этой теории при  $\alpha = 2,4$   $\Psi(\alpha) = 0,72$ , в то время как опыт<sup>25</sup> дает всего 0,35.

Существенно, что величину  $\Psi_1$  в принципе можно определить из значений  $A_2$  вблизи  $\theta$ -точки независимо от какой-либо модельной теории  $A_2$ . В самом деле, уравнение (22) может быть переписано в виде

$$A_2 = \frac{\bar{v}^2}{v_1} \Psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) F(X), \quad (27)$$

где

$$\begin{aligned} F(X) &= \frac{4}{V\pi X} \ln \left( 1 + \frac{V\pi}{4} X \right) = \\ &= 1 - \frac{V\pi}{8} X + \dots \end{aligned} \quad (28)$$

Рис. 6. Зависимость  $A_2$  от температуры вблизи  $\theta$ -точки;  
— теория Флори — Кригбаума — Орофино, -·--- теория Касасса — Марковина, — теория автора и Ю. Е. Эйзера,  
● — экспериментальные данные (полистирол в циклогексане<sup>21</sup>).

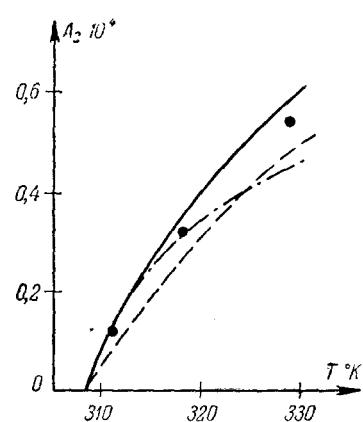
показать, с использованием Штокмайера<sup>136</sup> воспользовался для вычисления  $\Psi_1$  полизобутилена в бензоле данными по  $A_2$ , полученными в непосредственной близости от  $\theta$ -точки<sup>133</sup>. Полученный им результат ( $\Psi_1 = 0,30$ ) оказался вдвое большим значения  $\Psi_1$ , полученного из  $\alpha$  по уравнению (19). Это означает, что численный коэффициент при  $C_M$  в разложении  $\alpha^2$  в ряд

$$\alpha^2 = 1 + 2C_M \Psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \sqrt{M} - \dots \quad (29)$$

должен быть уменьшен приблизительно вдвое. Правда, экспериментальные данные по  $\alpha$ , которыми пользовался Штокмайер, были получены из характеристической вязкости<sup>13</sup>, что именно вблизи  $\theta$ -точки может приводить к большим ошибкам (см. ниже). Однако из рис. 6 следует, что сделанный Штокмайером вывод остается справедливым и при определении размеров макромолекул по светорассеянию методом Зимма.

#### 4. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ; ТОЧНАЯ ТЕОРИЯ

Мы видели выше, что теория Флори количественно не сходится с опытом. Это вполне естественно, так как при ее выводе сделан ряд грубых допущений. В самом деле, реальная полимерная цепь, представляющая собой последовательность связанных друг с другом сегмен-



тов, заменяется в этой теории облаком сегментов, распределенных относительно центра по гауссовому закону. То обстоятельство, что точный закон распределения сегментов относительно центра тяжести<sup>110, 111</sup> заменен гауссовым, по-видимому, само по себе не сказывается существенно на результатах теории (во всяком случае в расчете  $A_2$  введение точного закона распределения<sup>137</sup> приводит к результатам, мало отличающимся от уравнения (22)<sup>138</sup>). Однако замена реальной цепи облаком сегментов лишает нас возможности учесть корреляцию между столкновениями различных пар сегментов, что приводит к существенным ошибкам.

Строгая теория влияния объемных эффектов на размеры макромолекул может быть построена для случая, когда объемные эффекты можно рассматривать как малую поправку. Она была развита в работах ряда авторов<sup>139–146, 131</sup>, которые исходили из уравнения Фоккера — Планка, либо из вычисления статистической суммы цепи. Ниже мы приведем схему вывода уравнений для  $\bar{h}^2$  и  $\bar{R}^2$ , основанную на втором методе (более подробный вывод см. в работе<sup>131</sup>). Рассмотрим модель «жемчужного ожерелья», в которой цепь моделируется системой взаимодействующих друг с другом сегментов, соединенных бестелесными свободно сочлененными связями. Эта модель широко используется в физике растворов полимеров; сосредоточивание взаимодействий в отдельных точках цепи, по-видимому, не приводит к большим погрешностям, если число этих точек достаточно велико.

Функция распределения для координат любой пары сегментов цепи имеет вид

$$f(p, t) = \int \dots \int f\{k\} \frac{d\{k\}}{d(p) d(t)}, \quad (30)$$

где  $(p)$  — совокупность координат  $p$ -го сегмента, а

$$f\{k\} = f^0\{k\} e^{-\frac{V\{k\}}{RT}} \quad (31)$$

— полная функция распределения для координат всех сегментов цепи ( $V\{k\}$  — энергия взаимодействия всех сегментов). Считая, как обычно, что

$$V\{k\} = \sum_{i < j} u(\mathbf{r}_{ij}) \quad (32)$$

и что  $u(\mathbf{r}_{ij})$  быстро убывает с увеличением расстояния между сегментами  $r_{ij} = |\mathbf{r}_{ij}|$ , получаем

$$e^{-\frac{V\{k\}}{RT}} = 1 - \sum_{i < j} \varphi(\mathbf{r}_{ij}) + \sum_{i < j} \sum_{i' < j'} \varphi(\mathbf{r}_{ij}) \varphi(\mathbf{r}_{i'j'}) - \dots, \quad (33)$$

где функции  $\varphi(\mathbf{r}_{ij}) = 1 - \exp\left[-\frac{u(\mathbf{r}_{ij})}{RT}\right]$  отличны от нуля лишь при малых  $\mathbf{r}_{ij}$ .

Ограничивааясь линейным членом, т. е. пренебрегая одновременными соударениями двух или нескольких пар сегментов (что возможно, если объемные эффекты представляют собой малую поправку), получаем

$$f(p, t) = f^0(p, t) - \sum_{i < j} I_{pt}(i, j), \quad (34)$$

где

$$I_{pt}(i, j) = \int \int f^0(p, t, i, j) \varphi(\mathbf{r}_{ij}) d(i) d(j), \quad (35)$$

а  $f^0(p, t, i, j)$  — функция распределения для координат четырех сегментов. Пользуясь тем, что  $f^0(p, t, i, j)$  практически постоянна в узкой области, где  $\varphi(\mathbf{r}_{ij}) \neq 0$ , имеем

$$I_{pt}(i, j) = v_0 w_{pt}(i, j), \quad (36)$$

где

$$v_0 = \int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\mathbf{r}_{ij}) d\mathbf{r}_{ij} = \int_{-\infty}^{+\infty} [1 - e^{-\frac{u(\mathbf{r}_{ij})}{RT}}] d\mathbf{r}_{ij}, \quad (37)$$

а

$$w_{pt}(i, j) = \int_{-\infty}^{+\infty} f_{r_{ij}=0}^0(p, t, i, j) d\mathbf{r}_i. \quad (38)$$

Уравнения (34) — (38) позволяют, в принципе, вычислить функцию распределения для расстояния между любой парой сегментов цепи и средние значения любых функций от этого расстояния. В частности, для расстояния между концами цепи получаем

$$\bar{h}^2 = \bar{h}_0^2 \left( 1 + \frac{4z}{3} - \dots \right), \quad (39)$$

где

$$z = \left( \frac{3}{2\pi} \right)^{3/2} \frac{\sqrt{x} v_0}{a^3} \quad (40)$$

( $x$  — число сегментов в цепи,  $a$  — эффективная длина звена, соединяющего соседние сегменты). Функция распределения для  $h$  имеет вид<sup>131, 147</sup>

$$W(h) = W_0(h) \left[ 1 + \sqrt{6\pi} z \frac{h}{(\bar{h}_0^2)^{1/2}} - 4z \right], \quad (41)$$

где  $W_0(h)$  — гауссова функция. Исследование уравнения (41) показывает, что функция  $W(h)$  имеет более острый максимум, чем эффективная гауссова функция, дающая то же значение  $\bar{h}^2$ . С другой стороны, вычислив с помощью уравнений (35) — (38) средние квадраты расстояний между любой парой сегментов цепи  $\bar{r}_{pt}^2$ , можно получить уравнение для среднего квадрата радиуса инерции цепи:

$$\bar{R}^2 = \frac{1}{N^2} \sum_{p < t} \bar{r}_{pt}^2 = \bar{R}_0^2 \left( 1 + \frac{134}{105} z - \dots \right). \quad (42)$$

Из уравнений (39) и (42) следует, что объемные эффекты влияют на  $\bar{h}^2$  несколько сильнее, чем на  $\bar{R}^2$ , так что с их учетом  $\bar{h}^2 = 6\bar{R}^2(1 + 6z/105)$  (для гауссовых цепей  $\bar{h}_0^2 = 6\bar{R}_0^2$ ). Следовательно, макромолекулы набухают в хороших растворителях не вполне изотропно: степень их вытянутости при этом несколько увеличивается. Это подтверждается исследованием уравнения для  $\bar{r}_{pt}^2$ , из которого следует, что объемные эффекты сильнее влияют на расстояния между удаленными друг от друга сегментами, чем на расстояния между сравнительно близкими сегментами. Некоторое увеличение степени вытянутости цепи при улучшении растворителя должно сказываться на оптических свойствах макромолекул в растворе, а именно на двойном лучепреломлении формы, обусловленном ориентацией несферических частиц со средним показателем преломления, отличным от показателя преломления среды<sup>42, 148</sup>. Статистическая теория<sup>149</sup> показывает, что для гауссовых цепей отношение длины к поперечнику равно двум, что подтверждается опытами

В. Н. Цветкова и Э. В. Фриесман по эффекту формы<sup>150</sup>. Увеличение степени вытянутости с улучшением растворителя должно, в принципе, сопровождаться некоторым увеличением эффекта формы. В работе В. Н. Цветкова и С. Я. Любиной<sup>232</sup> показано, что соответствующий эффект чрезвычайно мал, так что в первом приближении набухание полимерного клубка можно считать изотропным.

Рассмотрим теперь физический смысл параметра  $v_0$ , входящего в уравнение для  $z$ . Из уравнения (37) видно, что  $v_0$  имеет размерность объема и определяется потенциалом взаимодействия пары сегментов цепи. Если бы сегменты были жесткими шариками диаметра  $d_0$  ( $u(\mathbf{r}_{ij}) = \infty$  при  $r_{ij} < d_0$  и  $u(\mathbf{r}_{ij}) = 0$  при  $r_{ij} > d_0$ ), то  $v_0$  равнялось бы  $\frac{4\pi d_0^3}{3}$ , т. е. объему, запрещенному для центра одного шарика из-за наличия в нем другого шарика. В общем случае произвольных  $u(\mathbf{r}_{ij})$   $v_0$  также имеет смысл эффективного исключенного объема сегмента цепи. Очевидно, что потенциал  $u(\mathbf{r}_{ij})$  положителен при малых  $r_{ij}$  (отталкивание) и отрицателен при больших  $r_{ij}$  (притяжение). В соответствии с этим  $v_0$  распадается на две части, положительную и отрицательную, которые, вообще говоря, различным образом зависят от температуры и поэтому при некоторой температуре (соответствующей  $\theta$ -точке Флори) могут компенсироваться друг друга. При этом, поскольку за нулевое значение  $u(\mathbf{r}_{ij})$ , как обычно, принимается значение при  $r_{ij} \rightarrow \infty$ , когда сегменты окружены молекулами растворителя, то, как и в теории Флори, речь идет о компенсации между силами отталкивания сегментов и избыточными силами притяжения сегментов (по сравнению с силами притяжения между сегментами и молекулами растворителя)\*).

Связь между  $v_0$  и термодинамическими параметрами системы ироне всего установить, сопоставив выражения для  $A_2$  при  $T$ , близких к  $\theta$ , следующие из термодинамической теории Флори — Кригбаума — Орофино (уравнение (27)) и из статистической теории, основанной на строгом учете взаимодействия сегментов, связанных в цепь\*\*). Строгая статистическая теория, впервые предложенная Зиммом<sup>151</sup> и развитая впоследствии в работах Олбрехта<sup>152</sup> и Ямакава<sup>153, 154</sup>, дает

$$A_2 = \frac{N_A x^2 v_0}{2M^2} F(z), \quad (43)$$

где \*\*\*)

$$F(z) = 1 - 2,865z + \dots \quad (44)$$

Отметим, что приближенная теория Флори — Кригбаума — Орофино (см. уравнение (29)) в этих терминах дает  $F(z) = 1 - 1,15z + \dots$

Приравнивая друг другу уравнения (27) и (43) при  $T \rightarrow \theta$ , когда  $F(X)$ ,  $F(z) \rightarrow 1$ , получаем<sup>131, 136</sup>

$$v_0 = 2 \frac{V_S^2}{V_1} \psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \quad (45)$$

( $V_S$  — объем сегмента цепи), откуда

$$z = \frac{4}{3\sqrt{3}} C_M \psi_1 \left( 1 - \frac{\theta}{T} \right) \sqrt{M}. \quad (46)$$

\*) Компенсируются, разумеется, не сами указанные силы, а их влияния на микроконфигурации цепи.

\*\*) Как уже отмечалось выше, выражение для  $A_2$  вблизи  $\theta$ -точки не зависит от использованной модели.

\*\*\*) Легко видеть, что  $F(z) = \left( \frac{a^3}{z} \right) \Psi(a)$ .

С учетом уравнения (46) точное уравнение (39) для  $\alpha^2 = \frac{\bar{h}^2}{h_0^2}$  принимает вид

$$\alpha^2 = 1 + \frac{16}{9\sqrt{3}} C_M \psi_1 \left( 1 - \frac{0}{T} \right) \sqrt{M}. \quad (47)$$

В этом уравнении численный коэффициент при  $C_M$  близок к единице, что, как было показано в конце предыдущего параграфа, согласуется с опытом (в теории Флори коэффициент при  $C_M$  равнялся двум — см. уравнение (29)).

Уравнение Флори (19), которое с учетом изложенного выше может быть записано в виде

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{3\sqrt{3}}{2} z, \quad (48)$$

можно получить из точного уравнения (39), если предположить, что объемные эффекты увеличивают длину каждого звена в  $\alpha$  раз. В самом деле, величина  $z$ , входящая в правую часть уравнения (39), имеет смысл числа соударений между сегментами в единице объема невозмущенной цепи. Так как  $z \sim \alpha^{-3}$ , то для распространения уравнения (39) на случай больших объемных эффектов достаточно, с этой точки зрения, заменить  $z$  на  $\frac{z}{\alpha^3}$ , что дает<sup>142</sup> уравнение

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4z}{3}, \quad (49)$$

лишь численным множителем отличающееся от уравнения Флори (47) и, как это следует из его вывода, правильно передающее первый член разложения  $\alpha$  в ряд по  $z$ .

Можно показать, что близкое к  $\frac{4}{3}$  значение константы в уравнении типа (48) или (49) может быть получено в рамках теории Флори, т. е. без учета связи сегментов в цепь, если приближенно учесть негауссовость функции распределения для  $h$ . Такой учет был произведен в 1952 г. М. В. Волькенштейном и автором<sup>155</sup> (см. также<sup>16</sup>), которые, так же как и Флори, исходили из гауссова распределения сегментов относительно центра тяжести (см. уравнение (10)), но рассматривали его для цепи с фиксированным расстоянием между концами  $h$ . Средний квадрат радиуса инерции гауссовой цепи с расстоянием между концами  $h$  равен<sup>155</sup>  $\bar{R}_h^2 = \frac{\bar{h}^2}{12} + \frac{h^2}{12}$ . Считая, что объемные эффекты увеличивают  $\bar{h}^2$  и  $\bar{R}_h^2$  в одно и то же число раз, получаем, что с учетом объемных эффектов  $\bar{R}_h^2 = \frac{\bar{h}^2}{12} + \frac{h^2}{12} = \frac{\alpha^2 \bar{h}_0^2}{12} + \frac{h^2}{12}$ .

Таким образом, распределение сегментов относительно центра тяжести, определяемое величиной  $\bar{R}_h^2$ , оказывается зависящим от расстояния между концами цепи, что позволяет учесть зависимость свободной энергии набухания цепи от  $h$  и получить функцию распределения для  $h$  в виде

$$W(h) = W_0(h) \exp \left[ -3\sqrt{6} \frac{z}{\alpha^3} \frac{1}{\left( 1 + \frac{h^2}{\bar{h}^2} \right)^{3/2}} \right] \quad (50)$$

( $W_0(h)$  — гауссова функция). Функция распределения (50), как и точная функция распределения (42), имеет более острый максимум, чем эффективная гауссова функция, дающая то же значение  $\bar{h}^2$ . Вычисление  $\bar{h}^2$

с помощью функции распределения (50) приводят к интегральному уравнению для  $\alpha^2$ , которое хорошо аппроксимируется уравнением<sup>131</sup>

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \varphi(z) z, \quad (51)$$

где с ростом  $z$   $\varphi(z)$  растет от 1,15 до 1,30. Очевидно, что уравнение (51) весьма близко к уравнению (49), следующему из точной теории в предположении об однородном разбухании клубка.

Разложение уравнения (49) в ряд по  $z$  дает

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4z}{3} - \frac{8z^2}{3} + \dots \quad (52)$$

Вместе с тем точное уравнение, полученное Фиксманом<sup>144</sup> изложенным выше (см. уравнения (34) – (38)) методом, но с учетом квадратичных членов, имеет вид

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4z}{3} - 2,08z^2 + \dots \quad (53)$$

Сравнение уравнений (52) и (53) показывает, что предположение об однородном разбухании клубка не является адекватным. Выше мы уже указывали, что объемные эффекты сильнее влияют на расстояния между далекими, чем на расстояния между близкими сегментами. Поэтому различные параметры цепи, имеющие размерность длины, будут, вообще говоря, различным образом зависеть от объемных эффектов (что мы уже видели выше на примере  $\bar{h}^2$  и  $\bar{R}^2$ ).

Автором<sup>131</sup> был предложен следующий приближенный метод учета влияния неоднородного разбухания клубка на зависимость  $\alpha$  от  $z$ . Мерой неоднородности разбухания клубка может служить различие коэффициентов при  $z^2$  в уравнениях (52) и (53). Для получения правильного коэффициента при  $z^2$  величину  $z$  в уравнении (39) нужно заменить не на  $\frac{z}{\alpha^3}$ , а на  $\frac{z}{\alpha_{\text{эфф}}^3}$ , где  $\alpha_{\text{эфф}}^2 = 1 + \beta z - \dots$ . Сопоставляя уравнение

$$\alpha^2 = 1 + \frac{4z}{3\alpha_{\text{эфф}}^3} = 1 + \frac{4z}{3} - 2\beta z^2 + \dots \quad (54)$$

с уравнением (53), получаем  $\alpha_{\text{эфф}}^2 = 1 + 1,04z - \dots$ , т. е.  $\alpha_{\text{эфф}} < \alpha$ . Замена в последнем уравнении  $z$  на  $\frac{z}{\alpha_{\text{эфф}}^3}$ , получаем, что

$$\alpha_{\text{эфф}}^5 - \alpha_{\text{эфф}}^3 = 1,04z, \quad (55)$$

а

$$\alpha^5 - \alpha^3 = \frac{4z}{3} \frac{\alpha^3}{\alpha_{\text{эфф}}^3}. \quad (56)$$

Уравнения (55) и (56), заменяющие уравнение (49), показывают, что  $\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{z}$  не постоянно, как в теории Флори, а возрастает с ростом  $z$  почти в полтора раза (при  $z \rightarrow 0$   $\frac{\alpha^3}{\alpha_{\text{эфф}}^3} \rightarrow 1$ , а при  $z \rightarrow \infty$   $\frac{\alpha^3}{\alpha_{\text{эфф}}^3} \rightarrow 1,45$ ). Это означает, в частности, что величина  $\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{V M}$  должна возрастать с ростом молекулярного веса полимера, что, как мы видели выше (см. рис. 4), находится в согласии с опытом\*). На рис. 7 изображены

\*) В работе Кригбаума<sup>228</sup> была сделана другая попытка объяснить зависимость  $\frac{\alpha^5 - \alpha^3}{V M}$  от  $M$ . Критику этой работы см. в<sup>131</sup>.

зависимости  $\alpha^2$  от  $z$ , следующие из уравнений (55) и (56) (сплошная кривая) и из уравнения (49) (пунктирная кривая). Мы видим, что учет неоднородного разбухания клубка приводит к увеличению  $\alpha$  (при данном  $z$ ).

Отметим, что учет неоднородного разбухания клубка приводит к существенному видоизменению также теории второго вириального коэффициента, значительно улучшающему согласие этой теории с опытом. Как уже отмечалось выше, теория Флори — Кригбаума — Орофино не передает количественной связи между  $\alpha$  и  $A_2$ , особенно в плохих растворителях (см. рис. 6). Недавно эта теория была усовершенствована Касасса и Марковицем<sup>156</sup>, которые заменили гауссово распределение

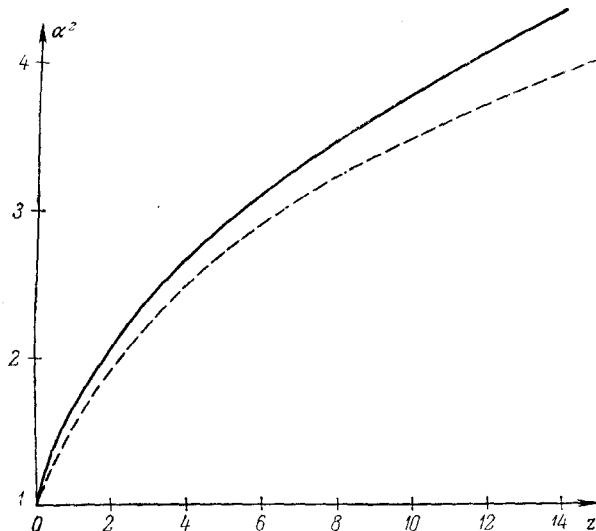


Рис. 7. Зависимость  $\alpha^2$  от  $z$  с учетом неоднородного разбухания клубка по уравнениям (55) и (56) (сплошная кривая) и в предположении об однородном разбухании (уравнение (49), пунктирная кривая).

сегментов относительно центра тяжести гауссовым распределением относительно места одного произвольного межмолекулярного контакта, приближенно учитя тем самым связь сегментов в цепь. Полученный Касасса и Марковицем результат выражается уравнением (24), где

$$\Psi(\alpha) \approx \frac{1}{5,68} \left( 1 - e^{-\frac{5,68z}{\alpha^3}} \right), \quad (57)$$

а  $z$  связано с  $\alpha$  уравнением (49). Соотношение между уравнением Флори — Кригбаума — Орофино (25) и уравнением Касасса — Марковица (57) в известном смысле аналогично соотношению между уравнениями Флори для  $\alpha$  (19) и (48) и исправленному уравнению Флори (49), «подогнанному» под правильный коэффициент в линейном члене разложения по  $\alpha$ . Сравнение теории Касасса — Марковица с экспериментальными данными в плохих растворителях проведено на рис. 6, из которого видно, что теория Касасса — Марковица сходится с опытом в этой области значительно лучше, чем теория Флори — Кригбаума — Орофино. Однако в хороших растворителях теория Касасса — Марковица не дает количественного согласия с опытом (см. рис. 5).

Уравнение (57) получено, строго говоря, для гауссовой цепи, а влияние объемных эффектов грубо учтено в нем путем замены  $z$  на  $\frac{z}{a^3}$ , что соответствует гипотезе об однородном разбухании клубка. Степень справедливости этой гипотезы может быть оценена по величине коэффициента при  $z^2$  в разложении  $F(z)$  (см. уравнения (43)–(44)). Этот коэффициент складывается из величины, обусловленной тройными межмолекулярными соударениями (равной 9,726<sup>152</sup>), и величины, обусловленной влиянием единичных внутримолекулярных соударений на двойные межмолекулярные соударения. Тривиальный учет этого влияния, сводящийся к замене в линейном члене  $z$  на  $\frac{z}{a^3}$ , дает вклад в коэффициент при  $z^2$ , равный 5,73<sup>152</sup>, в то время как точная оценка только части этих влияний дала<sup>153, 154</sup> 8,78, а приближенный учет всех влияний<sup>132</sup> – 12,58. Это показывает, что величина  $z$  должна быть в данном случае заменена не на  $\frac{z}{a^3}$ , а на  $\frac{z}{a_{\text{eff}}^3}$ , где  $a_{\text{eff}} > a$ . Рассуждения, сходные с изложенными выше при выводе уравнений (55)–(56), привели автора и Ю. Е. Эйзнера<sup>132</sup> к замене уравнения Касасса – Марковица (57) уравнением

$$\Psi(a) \approx \frac{1}{5,68} \left( 1 - e^{-\frac{5,68z}{a_{\text{eff}}^3}} \right), \quad (58)$$

где  $a_{\text{eff}}^2 = 1 + 2,93z/a_{\text{эфф}}^3$ , а  $a_{\text{эфф}}$  выражается уравнением (55). При этом связь между  $z$  и  $a$  определяется уравнениями (55) и (56). Сравнение уравнения (58) с опытом, приведенное на рис. 5 и 6, показывает, что экспериментальные данные, относящиеся к хорошим растворителям, значительно лучше согласуются с теорией, учитывающей неоднородность разбухания клубка.

Кригбаумом<sup>227</sup> было предложено полуэмпирическое соотношение, связывающее  $\bar{R}^2$ ,  $\bar{R}_0^2$  и  $A_2$ . Это соотношение, полученное путем комбинации уравнений (40), (42) и (43) (при  $F(z) = 1$ ), имеет вид

$$\overline{(R^2)}^{\frac{3}{2}} = \overline{(R_0^2)}^{\frac{3}{2}} + 3 \frac{134}{105} \frac{1}{(4\pi)^{3/2}} \frac{A_2 M^2}{N_A}. \quad (59)$$

Уравнение Кригбаума получено путем комбинаций уравнений, справедливых лишь в неосредственных окрестностях  $\theta$ -точки, и его экстраполяция на область хороших растворителей теоретически является незаконной. Тем не менее оно неплохо оправдывается на опыте. В самом деле, согласно этому уравнению (если пренебречь в нем ради удобства незначительной разницей между  $\frac{\bar{h}^2}{h_0^2}$  и  $\frac{\bar{R}^2}{R_0^2}$ )

$$\Psi(a) = \frac{1}{2} \left( 1 - \frac{1}{a^3} \right), \quad (60)$$

что довольно близко к уравнению (58). Хотя это совпадение представляет собой, несомненно, просто результат компенсации различных опущенных в уравнении Кригбаума факторов, оно показывает, что уравнением Кригбаума можно пользоваться для оценок  $\bar{R}_0^2$  из известных  $\bar{R}^2$ ,  $A_2$  и  $M$ <sup>230</sup>.

## 5. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА И РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

Выше мы видели, что взаимодействия дальнего порядка приводят к отклонениям от гауссовой функции распределения для расстояний между сегментами цепи, причем объемные эффекты по-разному влияют на расстояния между различными парами звеньев («неоднородное разбухание клубка»). Между тем обычные теории поведения макромолекул в растворе (рассеяния света, гидродинамических свойств и т. д.) основаны на предположении о гауссовой функции распределения для расстояний между любой парой сегментов цепи и поэтому, строго говоря, применимы лишь к макромолекулам в идеальных растворителях. Обобщение этих теорий на свойства макромолекул в хороших растворителях основывается обычно на явно или неявно формулируемом предположении о том, что влияние объемных эффектов сводится к увеличению длины звена цепи при сохранении гауссовой статистики.

Для точного определения размеров макромолекул по рассеянию света и гидродинамическим свойствам необходимо обобщить теории этих явлений с учетом неоднородного разбухания клубка за счет взаимодействий дальнего порядка. Соответствующие результаты кратко изложены в этом и следующем параграфах.

Как известно, рассеяние света молекулами, размеры которых сравнимы по своим размерам с длиной световой волны, обладает характерной угловой асимметрией (рассеяние вперед больше, чем рассеяние назад). Это связано с тем, что между волнами, рассеянными различными участками одной и той же молекулы, имеется разность фаз, которая при рассеянии назад больше, чем при рассеянии вперед, так что волны, рассеянные назад, в большей степени гасят друг друга. Возникающая угловая асимметрия рассеянного света будет тем больше, чем больше отношение размеров молекулы к длине световой волны, и может поэтому использоваться для определения размеров молекулы. Сложение амплитуд волн, рассеянных под определенным углом  $\vartheta$  от различных атомов молекулы, дает для отношения интенсивности света, рассеянного под углом  $\vartheta$ , к интенсивности света, рассеянного под нулевым углом, следующее выражение (см., например,<sup>157</sup>):

$$P(\vartheta) = \frac{I_{\text{пacc}}(\vartheta)}{I_{\text{пacc}}(0)} = \frac{1}{N^2} \sum_{p,t=1}^N \left( \frac{\sin \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}} \right), \quad (61)$$

где  $N$  — число атомов в молекуле,  $\mu = \left( \frac{4\pi}{\lambda'} \right) \sin \left( \frac{\vartheta}{2} \right)$ ,  $\lambda'$  — длина световой волны в соответствующей среде,  $r_{pt}$  — расстояние между  $p$ -м и  $t$ -м атомами.

Усреднение по всем конформациям макромолекулы, проводимое в правой части уравнения (61), требует, вообще говоря, определенных модельных предположений о структуре цепи. Однако рассеяние света под малыми углами может быть интерпретировано и независимо от модели, так как при малых  $\vartheta$  (т. е. малых  $\mu$ ) уравнение (61) дает

$$P(\vartheta) = 1 - \frac{\mu^2}{3} \frac{1}{N^2} \sum_{p < t} \overline{r_{pt}^2} + \dots = 1 - \frac{\mu^2 \bar{R}^2}{3} + \dots, \quad (62)$$

причем этот результат не зависит от строения цепи, а прямо следует из определения среднего квадрата радиуса инерции. На уравнении (62) основан метод определения размеров макромолекул, предложенный Зим-

мом<sup>158</sup>. Пользуясь тем, что экспериментально измеряемая относительная интенсивность рассеянного света (на единичном расстоянии от рассеивающего центра)  $I(\theta)$  связана с  $P(\theta)$  соотношением (см., например,<sup>19</sup>)

$$\frac{Kc}{I(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w P(\theta)} + 2A_2 c + \dots \quad (63)$$

( $c$  — концентрация полимера,  $K = \left( \frac{2\pi^2}{\lambda^4 N_A} \right) n_0^2 \left( \frac{dn}{dc} \right)^2$ ,  $n$ ,  $n_0$  — соответственно показатели преломления раствора и растворителя,  $\bar{M}_w$  — средневесовой молекулярный вес полимера), можно определить  $P(\theta)$ , отложив  $\frac{Kc}{I(\theta)}$ , как функцию  $\sin^2 \frac{\theta}{2} + kc$  ( $k$  — произвольная константа), и проведя двойную экстраполяцию к  $c = 0$  и  $\theta = 0$ . Кривая, экстраполированная к  $c = 0$ , представляет собой  $1/\bar{M}_w \cdot P(\theta)$ ; экстраполяция к  $\theta = 0$  позволяет, в соответствии с уравнением (62), определить  $\bar{M}_w$  из отрезка, отсекаемого кривой на оси ординат, и  $\bar{R}^2$  — из начального наклона кривой.

Метод Зимма, в принципе, позволяет определить  $\bar{M}_w$  и  $\bar{R}^2$  независимо от модельных представлений о строении цепи. Однако практически далеко не всегда удается провести надежную экстраполяцию к  $\theta = 0$ , так как измерения производятся обычно при  $\theta = 30^\circ - 150^\circ$  (проводить измерения при меньших  $\theta$  мешают падающий свет и рассеяние пыли). При больших молекулярных весах  $\mu^2 \bar{R}^2$  при  $\theta \approx 30^\circ$  не является малой величиной, и в разложении уравнения для  $P(\theta)$  в ряд нельзя ограничиться первыми двумя членами. Для интерпретации данных по светорассеянию под конечными углами необходимо вычислить  $P(\theta)$  в конечном виде, что требует модельных представлений о строении цепи.

Простейшая модель состоит в том, что расстояния между всеми рассеивающими центрами подчиняются гауссовой функции распределения. В этом случае

$$\left( \frac{\sin \mu r_{pt}}{\mu r_{pt}} \right) = e^{-\frac{1}{6} \mu^2 r_{pt}^2}. \quad (64)$$

Считая, что  $\bar{r}_{pt}^2 = |t - p|/a^2$ , получаем из уравнений (61) и (64)

$$P(\theta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - 1 + x), \quad (65)$$

где  $x = \mu^2 \bar{R}^2$ . Уравнение (65) впервые было получено Дебаем<sup>159</sup> и легло в основу предложенного им метода определения  $\bar{R}^2$  из отношения  $P(\theta)$ , измеренного под двумя различными углами (обычно 45 и 135°). Несомненно, что гауссова функция распределения не верна для расстояний между близкими атомами цепи, но учет жесткости коротких отрезков цепи, проведенный Петерлином<sup>160</sup> и другими авторами<sup>161-163</sup>, показывает, что этот эффект мало влияет на форму кривой  $P(\theta)$ , если контурная длина молекулы достаточно (в сотни раз) больше длины жесткого участка.

Из того факта, что объемные эффекты сильно увеличивают расстояния между более удаленными сегментами цепи, следует, что они должны заметно искажать форму кривой  $P(\theta)$ . В самом деле, уравнение (61) показывает, что рассеяние под большими углами определяется главным образом близкими парами сегментов, так как волны, рассеянные от далеких пар сегментов, гасят друг друга из-за большой разности фаз (соответствующие члены в двойной сумме в правой части уравнения (61)

малы). Следовательно, объемные эффекты должны слабее влиять на интенсивность света, рассеянного под большими углами, чем на интенсивность света, рассеянного под малыми углами. Другими словами, объемные эффекты при данном  $\bar{R}^2$  уменьшают угловую зависимость интенсивности рассеянного света.

Изложенные выше качественные соображения подкрепляются соответствующими расчетами, выполненными автором настоящей статьи<sup>164</sup>. Позже аналогичные результаты\*) были получены также Бенуа<sup>165, 166</sup> и Хайдом, Райаном и Уоллом<sup>167</sup>. Теории<sup>164–167</sup> базируются на уравнении (64), основанном на гауссовой функции распределения для  $r_{pt}$ . То обстоятельство, что объемные эффекты сильнее увеличивают расстояния между далекими атомами цепи, учитывается в этих теориях путем замены уравнения  $\bar{r}_{pt}^2 = |t - p| a^2$  на уравнение  $\bar{r}_{pt}^2 = |t - p|^{1+\varepsilon'} a^2$  (см. также<sup>168</sup>). В работе<sup>164</sup>  $\varepsilon'$ , которое в действительности должно быть, функцией от  $p$  и  $t$ , полагалось равным параметру  $\varepsilon$ , определяющему зависимость  $\bar{h}^2 \sim M^{1+\varepsilon}$  (как указывалось выше, согласно теории Флори  $\varepsilon = \frac{a^2 - 1}{5a^2 - 3}$ <sup>155</sup>); в работах<sup>165–167</sup>  $\varepsilon'$  рассматривалось как эмпирический параметр, не зависящий от  $p$  и  $t$ .

Подстановка уравнения  $\bar{r}_{pt}^2 = |t - p|^{1+\varepsilon} a^2$  в уравнения (64) и (61) дает вместо функции Дебая (65) функцию

$$P(\vartheta) = \frac{2}{1+\varepsilon} \left\{ \kappa^{-\frac{1}{1+\varepsilon}} \left( -\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}, \kappa \right)! - \kappa^{-\frac{2}{1+\varepsilon}} \left( \frac{1-\varepsilon}{1+\varepsilon}, \kappa \right)! \right\}, \quad (66)$$

где  $\kappa = x \left( 1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6} \right)^{**}$ , а  $(q, \kappa)! = \int_0^\infty \exp(-\tau) \tau^q d\tau$  – неполные Г-функции, табулированные в работе<sup>167</sup>. Рис. 8, заимствованный из работы<sup>164</sup>, показывает, что при одинаковых начальных наклонах кривая  $P^{-1}(\vartheta)$ , построенная по уравнению (66), идет ниже кривой, построенной по уравнению (65), что согласуется с изложенными выше качественными соображениями.

Из уравнения Дебая (65) следует, что зависимость  $P^{-1}$  от  $\mu^2$  характеризуется начальным наклоном  $s_0 = \frac{\bar{R}^2}{3}$  и асимптотой  $s_\infty = \frac{\bar{R}^2}{2}$ , так что  $\frac{s_0}{s_\infty} = \frac{2}{3}$ . Согласно теориям<sup>164–167</sup> кривая  $P^{-1}(\vartheta)$  не имеет асимптоты, а отношение начального и конечного наклонов этой кривой равно

$$\frac{s_0}{s_\infty} = \frac{2}{3} \Phi \left( \frac{(\bar{R}^2)^{1/2}}{\lambda'}, \varepsilon \right), \quad (67)$$

где

$$\Phi = \left( \frac{(\bar{R}^2)^{1/2}}{\lambda'}, \varepsilon \right) = \frac{\Gamma \left( \frac{1}{1+\varepsilon} \right)}{\left( 1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6} \right)^{\frac{1}{1+\varepsilon}}} x_{\max}^{\frac{\varepsilon}{1+\varepsilon}}. \quad (68)$$

\*) В работе<sup>166</sup> теория обобщена на случай полидисперсных молекул.

\*\*) Различие между  $\kappa$  и  $x$  связано с тем, что, как показал Петерлин<sup>168</sup>, в рассматриваемом приближении  $\bar{h}^2 = 6\bar{R}^2 \left( 1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6} \right)$  (ср. уравнение  $\bar{h}^2 = 6\bar{R}^2 \left( 1 + \frac{6z}{105} \right)$ , полученное выше строгим путем).

В работе<sup>164</sup> приведены зависимости  $\Phi$  от  $\frac{(\bar{R}^2)^{1/2}}{\lambda'}$  и  $\epsilon$ , из которых следует, что  $\Phi$  растет с ростом  $\frac{(\bar{R}^2)^{1/2}}{\lambda'}$  и  $\epsilon$  и в экспериментально реализуемых случаях может быть порядка 1,5–1,8. При этом  $\frac{s_0}{s_\infty} > 1$ , т. е.  $P^{-1}(\vartheta)$  загибается не вверх (как в теории Дебая), а вниз (см. рис. 8). Значительное влияние объемных эффектов на форму кривой  $P(\vartheta)$  приводит к тому, что размеры цепи, определенные на рассеяния под большими углами с помощью функции Дебая, оказываются меньшими истинных размеров, причем, как показывают графики, приведенные в работе<sup>167</sup>, ошибка может быть весьма значительной. Еще более существен учет объемных эффектов при попытках оценить полидисперсность и разветвленность полимерных цепей по форме кривой  $P(\vartheta)$  методами, предложенными Бенуа<sup>169–172</sup> (как показано в работах<sup>169–172</sup>, полидисперсность увеличивает отношение  $\frac{s_0}{s_\infty}$ , а разветвленность уменьшает его). Очевидно, что использование этих методов возможно лишь в плохих растворителях, где объемными эффектами можно пренебречь.

В работе<sup>164</sup> автором была разработана также более строгая теория влияния объемных эффектов на функцию  $P(\vartheta)$ , которая тоже основывалась на уравнении (64), но использовала точное выражение для  $\bar{r}_{pt}^3$  (в линейном относительно  $z$  приближении). Эта теория, качественно подтверждающая результаты теории, изложенной выше, приводит, в частности, к выводу о том, что с учетом объемных эффектов  $\frac{s_0}{s_\infty} = \frac{2}{3}a^2$ , где  $a^2 = \frac{\bar{R}^2}{\bar{R}_0^2}$ ; однако это асимптотическое поведение достигается лишь при экспериментально не реализуемых значениях  $\mu^2 \bar{R}^2$ , так что практически  $\frac{2}{3} \leq \frac{s_0}{s_\infty} < \frac{2}{3}a^2$ . Этот результат недавно был подтвержден в работе автора и Ю. Е. Эйзнера<sup>173</sup> строгим расчетом, учитывающим не гауссовый характер функций распределения для  $r_{pt}$ . В работе<sup>173</sup> и в работах Ямакава и Курата<sup>145, 146</sup> рассмотрено также влияние объемных эффектов на рассеяние света под малыми углами  $\vartheta$ . При этом в работе<sup>173</sup> показано, что при одинаковом начальном наклоне объемные эффекты приводят к несколько большей начальной кривизне кривой  $P^{-1}(\vartheta)$  по сравнению с дебаевской, так что при малых  $\vartheta$  истинная кривая  $P^{-1}(\vartheta)$  идет немного выше, а при больших  $\vartheta$  — значительно ниже, чем дебаевская кривая (при одинаковых начальных наклонах).

Экспериментальная проверка изложенной выше теории рассеяния света растворов полимеров в хороших растворителях производилась в работах<sup>25, 166, 167, 174–176</sup>. При этом в соответствии с предсказаниями теории оказалось, что при одинаковом начальном наклоне кривые  $P^{-1}(\vartheta)$  для растворов высокомолекулярного полистирола ( $M \approx 10^7$ ) в хороших растворителях (бензол, толуол) идут ниже, чем в плохих растворителях (метилэтилкетон, циклогексан). На рис. 9 приведен иллюстрирующий это рисунок, заимствованный из работы В. Е. Эскина<sup>25</sup>, особенно

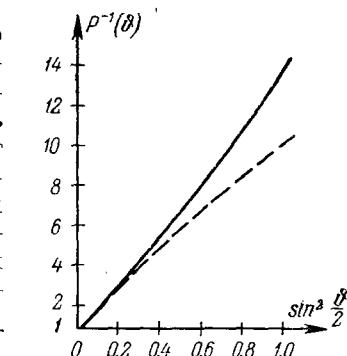


Рис. 8. Зависимость  $P^{-1}(\vartheta)$  от  $\sin^2(\vartheta/2)$  при  $(\bar{R}^2)^{1/2}/\lambda'=1$  и  $\epsilon=0,18$  по теории Дебая (сплошная кривая) и по теории автора (пунктирная кривая).

тщательно исследовавшего указанный эффект. Из рисунка видно, что в хорошем растворителе (толуоле) кривая  $P^{-1}(\theta)$  при больших  $\theta$  заметно загибается вниз, что находится в качественном согласии с изложенной выше теорией. Теоретическая кривая, наилучшим образом описывающая

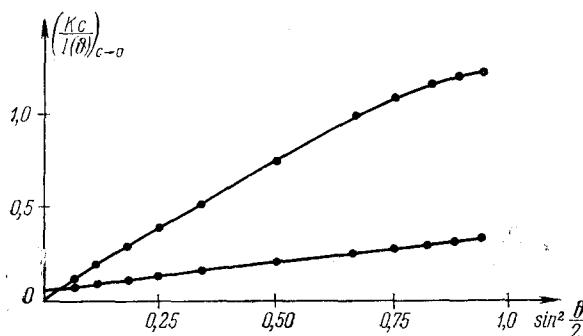


Рис. 9. Угловая зависимость светорассеяния растворов полистирола с  $M=20 \cdot 10^6$  в толуоле при  $19^\circ\text{C}$  (верхняя кривая) и в  $\theta$ -растворителе (циклогексане) при  $34,4^\circ\text{C}$  (нижняя кривая<sup>25</sup>).

баевская кривая  $P^{-1}(\theta)$ , соответствующая размерам макромолекулы, определенным из характеристической вязкости, совершенно не согласуется с экспериментальной кривой, в то время как аналогичная кривая, построенная по теории, учитывающей неоднородное разбухание клубка<sup>164</sup>, удовлетворительно сходится с опытом.

## 6. ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА И ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ

Рассмотрим теперь влияние неоднородного разбухания клубка на гидродинамические свойства макромолекул в растворе. Эксперимент дает нам два типа гидродинамических характеристик макромолекул. Исследуя поступательное движение молекулы через раствор, которое может быть броуновским (в явлении диффузии) или обусловленным действием центробежной силы (седиментация в ультрацентрифуге), мы можем определить из констант диффузии и седиментации коэффициент поступательного трения макромолекулы. Коэффициент поступательного трения  $F$  связан с константой диффузии известным уравнением Эйнштейна

$$D = \frac{kT}{F}, \quad (69)$$

а с константой седиментации уравнением

$$s = \frac{M(1 - \bar{v}Q)}{FN_A} \quad (70)$$

( $\bar{v}$  — удельный объем полимера,  $Q$  — плотность жидкости), которое легко получается из условия равенства центробежной силы и силы трения, действующих на молекулу.

С другой стороны, в ламинарном потоке жидкости, характеризующемся определенным градиентом скорости, различные части молекулы увлекаются силами потока с различной скоростью, так что часть молекулы, расположенная в зоне более быстрого течения, стремится обогнать часть, расположенную в зоне сравнительно медленного течения. В результате на молекулу будет действовать пара сил, заставляющая

экспериментальные данные, соответствует  $(\bar{h}^2)^{1/2} = 6000 \text{ \AA}$ , откуда  $a = 2,4$ . Это хорошо согласуется с результатами, полученными в работе<sup>25</sup> из измерений характеристической вязкости ( $(\bar{h}^2)^{1/2} = 5800 \text{ \AA}$ ) и поступательной диффузии ( $(\bar{h}^2)^{1/2} = 6000 \text{ \AA}$ ). Вместе с тем определение  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  из верхней кривой рис. 9 обычным методом асимметрии Дебая дает  $5000 \text{ \AA}$ ; расходжение значительно превышает ошибки опыта. Как показано в работе<sup>25</sup>, де-

раждение значительно превышает ошибки опыта. Как показано в работе<sup>25</sup>, де-

ее вращаться в потоке (одновременно молекула, разумеется, увлекается потоком со скоростью, равной скорости потока в месте нахождения ее центра тяжести). Элементарный расчет показывает, что угловая скорость вращения молекулы равна половине градиента скорости потока. При вращении молекулы в потоке ее сегменты будут обладать определенной скоростью относительно окружающей их среды (это видно из того, что при вращении молекула неизбежно пересекает линии тока). Следовательно, при переходе от чистого растворителя к раствору потери энергии на трение будут возрастать за счет дополнительной диссипации энергии при трении сегментов молекул о растворитель, что макроскопически проявляется как увеличение вязкости. Вклад в это увеличение отдельной молекулы удобно характеризовать характеристической вязкостью, представляющей собой относительное приращение вязкости на единицу концентрации, экстраполированное к бесконечному разведению:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_t - \eta_0}{\eta_0 c}. \quad (71)$$

Кроме того, исследование двойного лучепреломления макромолекул в потоке позволяет определить коэффициент вращательной диффузии  $D_r$ <sup>42</sup>, который, как показывает теория<sup>177, 115</sup> и опыт<sup>178</sup>, связан с характеристической вязкостью универсальным соотношением.

Изложение теорий гидродинамических свойств макромолекул в растворе (см.<sup>18, 179, 180</sup>) далеко выходит за рамки настоящей статьи, в которой мы можем лишь кратко охарактеризовать основные результаты этих теорий. Важнейшим элементом теории гидродинамического поведения макромолекулы в растворе должна являться гипотеза о зависимости движения окружающей молекулу среды от движения сегментов молекулы. Простейшее предположение состоит в том, что движение среды вовсе не зависит от движения сегментов, т. е. каждый сегмент трется об окружающую среду так же, как если бы остальных сегментов не существовало (свободно протекаемая молекула).

Очевидно, что в этом случае сила трения, действующая на молекулу при ее поступательном движении сквозь растворитель, равна сумме сил, действующих на все сегменты молекулы. Так как все сегменты движутся с одинаковой скоростью, то это означает, что коэффициент поступательного трения молекулы

$$F = x\zeta, \quad (72)$$

где  $x$  — число сегментов в цепи, а  $\zeta$  — коэффициент поступательного трения сегмента\*). Следовательно, в этом приближении коэффициент поступательного трения совершенно не зависит от размеров и структуры макромолекулы, а только от ее молекулярного веса. С другой стороны, теория характеристической вязкости свободно протекаемых молекул, развитая Хаггинсом<sup>181</sup>, Дебаем<sup>182</sup>, Германсон<sup>183</sup> и Крамерсом<sup>184</sup>, приводит к уравнению

$$[\eta] = \frac{\zeta N_A}{6\eta_0 M_0} R^2, \quad (73)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя, а  $M_0$  — молекулярный вес сегмента.

\*.) При рассмотрении гидродинамических свойств макромолекул, как и при рассмотрении объемных эффектов, обычно пользуются «моделью жемчужного ожерелья» — совокупностью сегментов, соединенных бестелесными связями.

Согласно уравнению (73)  $[\eta] \sim \bar{R}^2$ , т. е. непосредственно зависит от размеров макромолекулы. При этом из вывода уравнения (73) следует, что в рассматриваемом приближении (для свободного протекания) связь между  $[\eta]$  и  $\bar{r}^2$  носит универсальный характер, т. е. не зависит от структуры макромолекулы.

Противоположный предельный случай соответствует макромолекуле, которая полностью увлекает в своем движении весь находящийся внутри нее растворитель и, следовательно, может быть моделирована непрозрачной для растворителя сферической частицей. В этом случае коэффициент поступательного трения и характеристическая вязкость макромолекулы выражаются соответственно известными уравнениями Стокса

$$F = 6\pi\eta_0 R_e \quad (74)$$

и Эйнштейна

$$[\eta] = 2,5N_A \frac{V_e}{M} *). \quad (75)$$

В уравнениях (74) и (75)  $R_e$  и  $V_e$  означают соответственно радиус и объем эффективной гидродинамической сферы.

Из уравнений (72) и (73) следует, что для свободно протекаемых гауссовых цепей  $F$  и  $[\eta]$  пропорциональны  $M$ . С другой стороны, для обтекаемых растворителем гауссовых цепей (если считать радиус эффективной сферы пропорциональным радиусу инерции цепи) получаем, что  $F$  и  $[\eta]$  пропорциональны  $\sqrt{M}$  (так как  $R_e \sim \sqrt{M}$  и  $V_e \sim M^{3/2}$ ). Экспериментальные данные, полученные для большого числа систем полимер – растворитель (см., например, <sup>19</sup>), показывают, что для гибких цепей  $[\eta] \sim M^a$ , где  $0,5 \leq a \leq 0,8$ , и  $F \sim M^b$ , где  $0,5 \leq b \leq 0,6$ . Это обстоятельство может быть, естественно, объяснено двумя путями – либо ссылкой на частичную проницаемость макромолекул, из-за которой значения  $a$  и  $b$  лежат посредине между двумя предельными случаями, либо указанием на не гауссов характер цепей, приводящий к более сильной зависимости  $R_e$  и  $V_e$  обтекаемых молекул от молекулярного веса. Второе объяснение было предложено В. Куном еще в 1934 г. <sup>2</sup>, однако ввиду того, что относительно объемных эффектов в те годы еще практически ничего не было известно, оно было сразу же оставлено.

В 1948 г. Кирквуд и Райзман <sup>185</sup> и Дебай и Бюхе <sup>186</sup> развили теорию гидродинамических свойств макромолекул, частично проницаемых для растворителя. При этом Дебай и Бюхе моделировали молекулу равномерно заполненной сегментами сферой, а Кирквуд и Райzman рассмотрели более реалистическую модель гауссовой цепи. Результаты теории Кирквуда и Райзмана имеют вид

$$F = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2} \eta_0}{\frac{2^{5/2}}{(3\pi)^{3/2}} + \frac{\eta_0 (\bar{h}^2)^{1/2}}{x\zeta}} \quad (76)$$

и

$$[\eta] = \left( \frac{\pi}{6} \right)^{3/2} N_A X F(X) \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}, \quad (77)$$

где  $X = x\zeta / (6\pi^3)^{1/2} \eta_0 (\bar{h}^2)^{1/2}$ , а  $F(X)$  – табулированная в работах <sup>185</sup>

<sup>\*)</sup> Обычно уравнение Эйнштейна для вязкости суспензии шариков записывается в виде  $\frac{(\eta - \eta_0)}{\eta_0} = 2,5\Omega$ , где  $\Omega = \frac{cN_A V_e}{M}$  – объемная доля шариков в растворе.

и<sup>187</sup> функция, которая при  $\frac{x\zeta}{\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}} \rightarrow 0$  стремится к единице, а при  $\frac{x\zeta}{\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}} \rightarrow \infty$  убывает, как  $\frac{1}{X}$ .

Уравнения (76) и (77) при  $\frac{x\zeta}{\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}} \ll 1$  переходят соответственно в уравнения (72) и (73) для свободно протекаемой цепи, а при  $\frac{x\zeta}{\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}} \gg 1$  дают уравнения

$$F = P (\bar{h}^2)^{1/2} \eta_0, \quad (78)$$

где  $P = \frac{(3\pi)^{3/2}}{2^{5/2}} = 5,11$ , и

$$[\eta] = \Phi \frac{(\bar{h}^2)^{3/2}}{M}, \quad (79)$$

где  $\Phi = \left(\frac{\pi}{6}\right)^{3/2} N_A [XF(X)]_{X=\infty}$ . Уравнения (78) и (79) представляют собой не что иное, как уравнения Стокса и Эйнштейна в применении к макромолекулам. Согласно теориям Кирквуда — Райзмана и Дебая — Бюхе зависимость  $F$  и  $[\eta]$  от  $M$  характеризуется показателями степени  $a$  и  $b$  (см. выше), которые с увеличением  $\frac{x\zeta}{\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}}$  уменьшаются от 1,0 до 0,5. Основываясь на этом, указанные авторы считали, что экспериментальные значения  $a$  и  $b$  определяются частичной проницаемостью цепи для растворителя. Однако величины  $\zeta$ , полученные из экспериментальных значений  $a$  и  $b$ , оказывались на один-два порядка меньше, чем это можно было ожидать, исходя из закона Стокса, примененного к отдельному сегменту.

В работах Флори, Фокса и Мандельберна<sup>19, 108, 188</sup> было обращено внимание на то обстоятельство, что подход Кирквуда — Райзмана и Дебая — Бюхе полностью игнорирует роль объемных эффектов. Так как объемные эффекты существенно влияют на зависимость  $\bar{h}^2$  от  $M$ , определение  $\frac{x\zeta}{\eta_0(\bar{h}^2)^{1/2}}$  из  $a$  и  $b$  представляется совершенно незаконным. Вместе с тем применение закона Стокса к отдельным сегментам приводит к следующей численной оценке коэффициентов в уравнении (76)<sup>19</sup>:

$$F = \frac{(\bar{h}^2)^{1/2} \eta_0}{0,2 + \frac{0,1}{V_x}}. \quad (80)$$

Следовательно, для интересующих нас больших молекулярных весов должны быть справедливы уравнения (78) и (79), соответствующие непрозрачным для растворителя макромолекулам. С этой точки зрения, отклонения от пропорциональности между  $[\eta]$  и  $F$ , с одной стороны, и  $V\bar{M}$ , с другой, должны целиком объясняться не частичной протекаемостью молекулы, а объемными эффектами. В самом деле, учитывая, что  $\bar{h}^2 \sim M^{1+\varepsilon}$ , где  $0 < \varepsilon < 0,2$  (см. выше), получаем, что для гибких цепей  $[\eta] \sim M^{\frac{1+3\varepsilon}{2}}$  и  $F \sim M^{\frac{1+\varepsilon}{2}}$ . Это дает как раз тот интервал показателей степени  $a$  и  $b$  (соответственно 0,5 — 0,8 и 0,5 — 0,6), который наблюдается на опыте.

Решающим экспериментом, подтвердившим справедливость точки зрения Флори и Фокса, было установление Флори и его сотрудниками<sup>13, 14, 17, 18, 36, 189</sup> того факта, что в идеальных растворителях, когда

объемные эффекты отсутствуют,  $[\eta] \sim \sqrt{M}$  (см. резюме этих работ в<sup>19</sup>). Прямая проверка уравнения (79), проведенная Флори<sup>19</sup> на основании литературных данных<sup>16, 26, 186, 190</sup>, показала, что это уравнение оправдывается на опыте. При этом было получено эмпирическое значение  $\Phi = 2,1 (\pm 0,2) \cdot 10^{21}$ . Что касается теоретического значения  $\Phi$ , то согласно первоначальной работе Кирквуда и Райзмана<sup>185</sup>  $\Phi = 3,62 \cdot 10^{21}$  (если измерять  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  в см, а  $[\eta]$  в дл/г). Однако это значение было получено путем неверного решения фигурирующего в теории интегрального уравнения<sup>191</sup>. Численное решение этого уравнения<sup>187</sup> дало  $\Phi = 3,36 \cdot 10^{21}$ , но оценка погрешности этого результата отсутствовала. В работе Ауэра и Гарднера<sup>192</sup> указанное уравнение было решено точным методом, развитым ими\*) в работе<sup>193</sup>, что дало  $\Phi = 2,90 \cdot 10^{21}$  (исправление допущенной в работе<sup>192</sup> расчетной ошибки<sup>115</sup> дает  $\Phi = 2,86 \cdot 10^{21}$ ). Наконец, Зимм<sup>194</sup> на основе другой модели цепи и другого расчетного метода получил  $\Phi = 2,84 \cdot 10^{21}$ .

Вместе с тем в ряде экспериментальных работ было подтверждено постоянство величины  $[\eta]^{1/3} M^{1/3} \eta_0 / F$ , которая согласно уравнениям (78) и (79) должна быть равна  $\Phi^{1/3}/P$ . Флори<sup>19</sup>, использовав данные работ<sup>188, 195–198</sup>, где  $F$  определялось методом седиментации, показал, что  $\Phi^{1/3}/P = 2,5 (\pm 0,1) \cdot 10^6$ . Подставляя  $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ , получаем  $P = 5,1$  в прекрасном согласии с теорией. Такое же значение  $\Phi^{1/3}/P$  было получено в работах В. Н. Цветкова и С. И. Кленина<sup>199–201</sup>, в которых  $F$  определялось из коэффициента поступательной диффузии, измеренного методом В. Н. Цветкова<sup>202</sup> (этот метод позволяет измерять коэффициент диффузии при исключительно малых концентрациях, что обеспечивает получение особенно надежных значений). Наконец, От и Дере<sup>203</sup> и В. Н. Цветков и С. И. Кленин<sup>204</sup> подвергли уравнение (78) непосредственной экспериментальной проверке (в работе<sup>203</sup>  $F$  определялось по седиментации, а в работе<sup>204</sup> – по поступательной диффузии) и получили, что это уравнение справляется в пределах ошибок опыта, причем в полном согласии с теорией  $P = 5,1$ .

Мы видим, что, в то время как теоретическое значение  $P$  согласуется с опытом, теоретическое значение  $\Phi$  превосходит экспериментальное на величину, заметно превышающую ошибку опыта. Это объясняется тем, что теоретическое значение  $\Phi$  (а также  $P$ ) получено на основе гауссовой статистики и поэтому, строго говоря, относится лишь к  $\theta$ -растворителям. В хороших растворителях неоднородное разбухание клубка должно приводить к изменению значений  $\Phi$  и  $P$ . Теория характеристической вязкости макромолекул, учитывающая неоднородное разбухание клубка, была развита автором и Ю. Е. Эйзнером в рамках теорий Зимма<sup>205</sup> и Кирквуда – Райзмана<sup>115</sup>. Так как оба подхода дают одинаковые результаты, мы ограничимся здесь кратким изложением учета неоднородного разбухания клубка в теории Кирквуда – Райзмана<sup>115</sup>.

Основное уравнение теории Кирквуда – Райзмана имеет вид

$$[\eta] = \frac{N_A R^2 \zeta}{6 M_0 \eta_0} \Psi, \quad (81)$$

где для высокомолекулярных цепей, которые можно считать непрозрачными для растворителя,

$$\Psi = \int_{-1}^{+1} \varphi(\xi, \xi) d\xi, \quad (82)$$

\*) Метод Ауэра и Гарднера состоит в разложении искомой функции, ядра и неоднородности интегрального уравнения в ряд по полиномам Гегенбауэра.

а  $\varphi(\xi, \eta)$  — решение интегрального уравнения

$$f(\xi, \eta) = \frac{x\xi}{2} \int_{-1}^{+1} T(\xi, \tau) \varphi(\tau, \eta) d\tau. \quad (83)$$

Здесь  $\xi = \frac{2p}{x} - 1$ ,  $\eta = \frac{2p'}{x} - 1$ ;  $\tau = \frac{2t}{x} - 1$  ( $p, p'$ ,  $t$  — номера сегментов),

$$f(\xi, \eta) = \frac{1}{2} \frac{\overline{\mathbf{R}_{cp}}, \overline{\mathbf{R}_{cp'}}}{\overline{R^2}} \quad (84)$$

( $\mathbf{R}_{cp}$  — вектор, соединяющий  $p$ -й сегмент с центром тяжести цепи), а

$$T(\xi, \tau) = \frac{1}{6\pi\eta_0} \left( \frac{1}{r_{pt}} \right) \quad (85)$$

— компоненты усредненного тензора гидродинамического взаимодействия (тензора Озенса).

Для гауссовых цепей  $\overline{r_{pt}^2} = |t-p|a^2$ ,  $\left( \frac{1}{r_{pt}} \right) = \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/2} (\overline{r_{pt}^2})^{-1/2}$ ,

$$f_0(\xi, \eta) = \frac{1}{8} [3(\xi^2 + \eta^2) - 6|\xi - \eta| + 2] \quad (86)$$

и

$$T_0(\xi, \tau) = \frac{1}{V^{3/2}\eta_0 (\overline{h_0^2})^{3/2}} \frac{1}{|\tau - \xi|^{1/2}}. \quad (87)$$

Решая уравнения (82) и (83) с учетом (86) и (87), Ауэр и Гарднер<sup>192</sup> получили уравнения (79) с  $\Phi = 2,90 \cdot 10^{21}$ . Как было показано в работе<sup>115</sup>, влияние объемных эффектов на  $[\eta]$  через их влияние на функцию  $f(\xi, \eta)$ , характеризующую распределение сегментов относительно центра тяжести, мало, и им можно пренебречь. Необходимо, следовательно, учесть только влияние неоднородного разбухания клубка на гидродинамическое взаимодействие сегментов, характеризуемое тензором Озенса. Считая, как и прежде, что  $\left( \frac{1}{r_{pt}} \right) = \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/2} (\overline{r_{pt}^2})^{-1/2}$ , но пользуясь выражением  $\overline{r_{pt}^2} = |t-p|^{1+\varepsilon}a^2$ , приближенно учитываяющим неоднородное разбухание клубка, авторы работы<sup>115</sup> получили вместо уравнения (79) уравнение

$$[\eta] = \Phi(\varepsilon) \cdot 6^{3/2} \frac{(\overline{R^2})^{3/2}}{M} *, \quad (88)$$

где  $\Phi(\varepsilon)$  — коэффициент, зависимость которого от  $\varepsilon$  может быть аппроксимирована уравнением

$$\Phi(\varepsilon) = 2,86 \cdot 10^{21} (1 - 2,63\varepsilon + 2,86\varepsilon^2). \quad (89)$$

Практически аналогичный результат был получен автором и Ю. Е. Эйзнером\*\*) и в рамках теории Зимма<sup>205</sup>.

Мы видим, что коэффициент  $\Phi$  в уравнении (88) убывает с улучшением растворителя. Иными словами, с улучшением растворителя  $[\eta]$  растет медленнее, чем объем макромолекулы, характеризуемый величиной  $(\overline{R^2})^{3/2}$ . Это объясняется тем, что  $[\eta]$  пропорциональна произведе-

\*) Так как методом светорассеяния мы измеряем непосредственно не  $\overline{h^2}$  и  $\overline{R^2}$  (см. выше), естественнее обсуждать связь между  $[\eta]$  и  $\overline{R^2}$  (а не  $\overline{h^2}$ ).

\*\*) Небольшие отличия (в частности, по терии Зимма при  $\varepsilon=0$   $\Phi=2,84 \cdot 10^{21}$ ) могут объясняться тем, что в теории Зимма клубок считается вращающимся вокруг центра гидродинамического сопротивления, а не вокруг центра тяжести, как в теории Кирквуда—Райзмана.

нию  $\bar{R}^2 \cdot \Psi$  (см. уравнение (81)), где  $\Psi$  зависит от величин  $(\frac{1}{r_{pt}})$ , определяющих гидродинамические взаимодействия в цепи. Так как объемные эффекты сильнее влияют на расстояния между более удаленными сегментами цепи, то они сказываются на величинах  $(\frac{1}{r_{pt}})$  слабее, чем на величинах  $\bar{r}_{pt}^2$ , от которых зависит  $\bar{R}^2$ <sup>206</sup> (ясно, что далекие пары сегментов вносят больший вклад в величины, зависящие от  $\bar{r}_{pt}^2$ , чем в величины, зависящие от  $(\frac{1}{r_{pt}})$ ). Ситуация в этом случае вполне аналогична той, которая имеет место в теории рассеяния света (см. выше), где объемные эффекты также сравнительно слабо сказываются на рассеянии под большими углами, определяемом рассеяниями между близкими сегментами цепи.

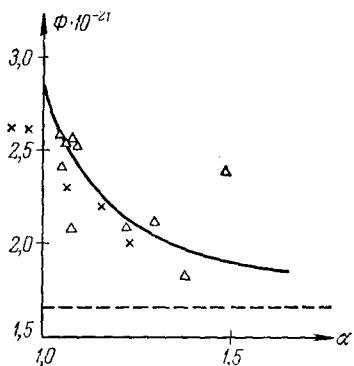


Рис. 10. Зависимость коэффициента Флори  $\Phi$  от коэффициента разбухания молекулы  $\alpha$ .

— теоретическая кривая, полученная автором и Ю. Е. Эйнером<sup>115</sup>;  
— — — асимптота теоретической кривой; экспериментальные данные:  $\times^{21}$  (полистирол с  $M=3,20 \cdot 10^6$  в циклогексане при различных температурах),  $\Delta^{18}$  (полистирол с  $M=0,51 \cdot 10^6 - 1,76 \cdot 10^6$  в различных растворителях).

Результаты изложенной выше работы показывают, что расхождение между теоретическим и эмпирическим значениями  $\Phi$  (см. выше) объясняется тем, что теоретическое значение относилось к  $\theta$ -растворителю, а эмпирическое было получено Флори путем анализа опытов, большая часть которых проводилась в хороших растворителях, где  $\Phi$  близко к  $2,1 \cdot 10^{21}$ . Из этой работы следует также, что при определении величины  $(\bar{h}^2)^{1/2}$  из данных по значениям и характеристической вязкости  $[\eta]_0$  в  $\theta$ -растворителях следует пользоваться значением  $\Phi = 2,86 \cdot 10^{21}$  (а не  $2,1 \cdot 10^{21}$ ), что приводит к уменьшению полученных таким путем значений  $(\bar{h}_0^2)^{1/2}$  приблизительно на 10%. Зависимость  $\Phi$  от  $\alpha$  необходимо учитывать также при определении  $\alpha$  из характеристической вязкости.

\*) Для количественного сравнения с теорией использовались лишь работы, в которых  $\bar{R}^2$  определялся методом Зимма, нельзя было ожидать заметной зависимости  $[\eta]$  от градиента скорости потока, и была оценена полидисперсность исследованных полимеров, существенно влияющая на  $\Phi$ <sup>26, 115</sup>. Качественно убывание  $\Phi$  с улучшением растворителя может быть получено из анализа большого числа экспериментальных работ (см., например<sup>12, 33, 207, 208</sup>).

Влияние объемных эффектов на характеристическую вязкость было рассмотрено недавно также в работе Ямакава и Курата<sup>209, 210</sup>, теория которых ограничена областью малых  $z$ . Работа этих авторов исходит из тех же физических предпосылок, что и работы<sup>115</sup> и<sup>205</sup>, однако из-за значительно более грубого учета влияния неоднородного разбухания цепи на гидродинамическое взаимодействие и источного решения интегрального уравнения Кирквуда — Райзмана, Ямакава и Курата получили гораздо более слабую зависимость  $\Phi$  от растворителя, неспособную объяснить экспериментальные данные. Критику работы Ямакава и Курата см. в работе<sup>173</sup>. Вместе с тем следует подчеркнуть, что теория автора и Ю. Е. Эйзнера, по-видимому, несколько преувеличивает зависимость  $\Phi$  от  $a$  в области  $a$ , близких к единице. В самом деле, из уравнения (89) следует, что вблизи  $\theta$ -точки

$$\Phi = 2,86 \cdot 10^{21} (1 - 1,75z + \dots), \quad (90)$$

откуда  $[\eta] = [\eta]_0 (1 + 0,16z)$ . Так как коэффициент при  $z$  в последнем уравнении появляется как малая разность двух больших величин, небольшая ошибка в уравнении (90) может привести к значительному изменению этого коэффициента. Действительно, опыт, по-видимому, указывает на более сильную зависимость  $[\eta]$  от температуры вблизи  $\theta$ -точки, чем это следует из уравнения  $[\eta] = [\eta]_0 (1 + 0,16z)$ . К сожалению, построение строгой теории зависимости  $[\eta]$  от  $z$  даже в области малых  $z$  наталкивается на громадные вычислительные трудности (решение интегрального уравнения с очень сложным ядром).

Аналогичным образом может быть построена и теория влияния объемных эффектов на константу поступательного трения макромолекулы. Общая теория константы поступательного трения, развитая Кирквудом<sup>211</sup> и не связанная со специальными предположениями о структуре цепи, приводит для обтекаемой растворителем макромолекулы к выражению

$$F = \frac{3\pi x^2 \eta_0}{N} \sum'_{p, t=1} \left( \frac{1}{r_{pt}} \right). \quad (91)$$

Для линейных гауссовых цепей уравнение (91) переходит в уравнение (78) с  $P = 5,11$ . Учет неоднородного разбухания клубка в теории поступательного трения макромолекулы впервые был проведен Петерлином<sup>212—215</sup>, который, воспользовавшись полученной им<sup>147</sup> функцией распределения для  $h$  (см. выше, уравнение (41)), написал выражение для  $\left( \frac{1}{h} \right)$  и предположил, что выражение для  $\left( \frac{1}{r_{pt}} \right)$  может быть получено из него путем замены  $N$  на  $|t - p|$ . Результат Петерлина, относящийся к случаю малых  $z$ , может быть представлен в виде

$$P = P_0 (1 - 0,31z). \quad (92)$$

Следовательно, коэффициент  $P$ , как и коэффициент  $\Phi$ , убывает с улучшением растворителя, т. е. объемные эффекты влияют на константу поступательного трения  $F$  слабее, чем на  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ .

Последующие исследования показали, однако, что теория Петерлина значительно преувеличивает влияние объемных эффектов на  $P$ . В работе автора и Ю. Е. Эйзнера<sup>116</sup>, которые, как и в теории  $[\eta]$ , пользовались «гауссовой» связью между  $\left( \frac{1}{r_{pt}} \right)$  и  $\bar{r}_{pt}^2$ , но считали, что  $\bar{r}_{pt}^2 = |t - p|^{1+\varepsilon a^2}$ ,

было показано, что

$$P = P_0 \left( 1 - \frac{\varepsilon}{4} \right), \quad (93)$$

т. е. уменьшение  $P$  не превышает 5% (так как  $\varepsilon \leq 0,2$ ). Из уравнения (93) следует, в частности, что при  $z \ll 1$   $P = P_0(1 - 0,16z)$ , т. е. влияние объемных эффектов на  $P$  на порядок меньше, чем их влияние на  $\Phi$  (ср. полученное при тех же приближениях уравнение (90)). Наконец, в работах Штокмайера и Олбрехта<sup>216</sup>, а также автора и Ю. Е. Эйзенера<sup>217</sup>, в которых влияние объемных эффектов на  $P$  в области малых  $z$  было учтено строгим путем, показано, что

$$P = P_0(1 - 0,03z), \quad (94)$$

так что практически уравнение Флори (78) соблюдается с достаточной степенью точности.

## 7. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Приведенные выше результаты современных теорий взаимодействий ближнего и дальнего порядка в полимерных цепях показывают, что учет этих взаимодействий совершенно необходим для количественного объяснения свойств макромолекул в растворе. В неменьшей степени это относится и к свойствам блочных полимеров, которые мы здесь не рассматривали. При этом взаимодействия ближнего порядка, определяющие гибкость цепи, ответственны в первую очередь за различия в физических свойствах макромолекул различного химического и стереохимического строения, а взаимодействия дальнего порядка — за различия в поведении макромолекул в различных растворителях.

В то время как теория взаимодействий ближнего порядка, определяющая связь между структурой и свойствами цепей, только начинает разрабатываться, теория взаимодействий дальнего порядка, устанавливающая корреляцию между различными свойствами цепей, находится в несравненно лучшем состоянии. Работы последних лет, содержащие учет неоднородности разбухания клубка из-за взаимодействий дальнего порядка, привели к устранению практически всех заметных расхождений между теорией и опытом. В настоящее время мы, зная размеры молекул данного полимера в данном растворителе, а также их размеры в идеальном растворителе и молекулярный вес, можем предсказать для них второй вириальный коэффициент, форму кривой угловой асимметрии рассеянного света, характеристическую вязкость и константу поступательного трения с точностью, ненамного меньшей точности опыта.

Мы рассматривали в настоящей работе лишь линейные макромолекулы, липидные свободных зарядов, а также группы, способных к образованию водородных связей. Разветвленность заметно уменьшает размеры цепей при данном молекулярном весе<sup>217, 218</sup>, что частично компенсируется возрастающей с ростом разветвленности ролью объемных эффектов<sup>219</sup>, а также оказывается на форме кривой светорассеяния<sup>170, 171</sup>, гидродинамических свойствах<sup>206, 220, 221, 223</sup> и втором вириальном коэффициенте<sup>220, 222</sup> молекул с данными размерами и данным молекулярным весом (в частности, как показывают теория<sup>206, 220, 221, 223</sup> и опыт<sup>223, 224</sup>, коэффициенты Флори  $\Phi$  и  $P$  увеличиваются с ростом степени разветвленности). В настоящее время мы располагаем количественной теорией влияния разветвленности на все основные характеристики макромолекул в растворе.

Что касается теории влияния свободных зарядов и внутри- и межмолекулярных водородных связей на свойства макромолекул в растворе, то в настоящее время, несмотря на большое число работ, посвященных этим вопросам, мы еще далеки от окончательного решения этой проблемы. Между тем именно свойства заряженных полимеров (полиэлектролитов) и полимеров с водородными связями (в частности, полипептидов) представляют особый интерес, так как, с одной стороны, изучение полиэлектролитов и полимеров с водородными связями необходимо для построения физико-химической теории биологических явлений<sup>225</sup> и, с другой стороны, в указанных полимерах особенно ярко проявляются многие свойства, характерные и для обычных полимеров, но приводящие в последних лишь к сравнительно тонким эффектам. Так, электростатические взаимодействия дальнего порядка в полиэлектролитах должны приводить к несравненно большей неоднородности разбухания клубка, чем это имеет место в случае объемных эффектов, со всеми последствиями, вытекающими из этого обстоятельства для теории рассеяния света, гидродинамических и термодинамических свойств растворов полиэлектролитов. Взаимодействия ближнего порядка (внутримолекулярные водородные связи) в полипептидах стабилизуют спиральные конформации цепей, причем переход спираль — клубок в одномерных системах, которыми являются макромолекулы, носит кооперативный характер (так называемое «внутримолекулярное плавление»). Мы не имеем возможности остановиться в настоящей статье на этих интересных явлениях, отсылая читателя к соответствующим обзорам (см., например,<sup>9, 98, 226</sup>). Построение количественной теории свойств молекул полиэлектролитов и полимеров с водородными связями представляет собой, несомненно, одну из наиболее актуальных задач современной статистической физики полимеров.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. С. Чандraseкар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, М., 1947.
2. W. Kuhn, Kolloid Zeits. 68, 2 (1934).
3. H. Eyring, Phys. Rev. 39, 746 (1932).
4. B. Zimm, J. Polymer Sci. 16, 245 (1955).
5. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid Zeits. 101, 248 (1942).
6. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ 25, 649 (1955).
7. Т. М. Бирштейн, ЖТФ 28, 2439 (1958).
8. С. Мидзусима, Строение молекул и внутреннее вращение, ИЛ, М., 1957.
9. М. В. Волькенштейн, Конфигурационная статистика полимерных цепей, Изд. АН СССР, 1959.
10. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, УФН 49, 501 (1953).
11. М. В. Волькенштейн, УФН 67, 131 (1959).
12. E. Kunst, Rec. trav. chim. Pays-Bas 69, 125 (1950).
13. T. Fox, Jr., P. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1909 (1951).
14. W. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci. 11, 37 (1953).
15. C. Bawn, R. Patel, Trans. Faraday Soc. 52, 1669 (1956).
16. P. Outer, C. Carr, B. Zimm, J. Chem. Phys. 18, 830 (1950).
17. T. Fox, Jr., P. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1915 (1951).
18. W. Krigbaum, L. Mandelkern, P. Flory, J. Polymer Sci. 9, 381 (1952).
19. P. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N.Y., 1953.
20. J. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. chim. Belges 63, 285 (1954).
21. W. Krigbaum, D. Carpenter, J. Phys. Chem. 59, 1166 (1955).
22. N. Notley, P. Debeye, J. Polymer Sci. 17, 99 (1955).
23. S. Chinai, P. Scherer, C. Bondurant, D. Levi, J. Polymer Sci. 22, 527 (1956).
24. G. Rossi, U. Bianchi, V. Magnasco, J. Polymer Sci. 30, 175 (1958).
25. В. Е. Эскин, Высокомолекул. соединения 1, 138 (1959).
26. S. Newman, W. Krigbaum, C. Laugier, P. Flory, J. Polymer Sci. 14, 451 (1954).

27. H. Cantow, O. Bodmann, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **3**, 65 (1955).
28. S. Chinai, C. Bondurant, J. Polymer Sci. **22**, 555 (1956).
29. S. Chinai, R. Samuels, J. Polymer Sci. **19**, 463 (1956).
30. S. Chinai, R. Guzzi, J. Polymer Sci. **21**, 417 (1956).
31. S. Chinai, J. Polymer Sci. **25**, 413 (1957).
32. S. Chinai, A. Resnik, H. Lee, J. Polymer Sci. **33**, 471 (1958).
33. A. Shultz, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 3422 (1954).
34. A. Ciferrri, M. Lauretti, Ann. chimica **48**, 198 (1958).
35. A. Boyes, P. Strauss, J. Polymer Sci. **22**, 463 (1956).
36. P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schultz, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 3364 (1952).
37. H. Wagner, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 195 (1952).
38. В. Н. Цветков, Вестник Ленинградского ун-та, № 1, 51 (1947).
39. В. Н. Цветков, Ricercia scient. **25**, Suppl., 413 (1955).
40. В. Н. Цветков, Chem. listy **49**, 1419 (1955).
41. В. Н. Цветков, Труды III Всесоюзной конференции по коллоидной химии, Изд. АН СССР, 1956, стр. 380.
42. В. Н. Цветков, Успехи химии и технологии полимеров, № 2, 171 (1957).
43. К. З. Фаттахов, ЖТФ **24**, 1401 (1954).
44. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, ЖТФ **29**, 192 (1959).
45. Р. Девуе, F. Bueche, J. Chem. Phys. **19**, 589 (1951).
46. Л. Л. Бурштейн, Кандидатская диссертация, ИВС АН СССР, Л., 1957.
47. Y. Matsumura, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec. **76**, 217 (1955).
48. Л. Л. Бурштейн, Г. П. Михайлов, ЖТФ **27**, 694 (1957).
49. J. Marchal, H. Venoit, J. Polymer Sci. **23**, 223 (1957).
50. J. Marchal, Ch. Larp, J. Polymer Sci. **27**, 571 (1958).
51. Г. П. Михайлов, Л. Л. Бурштейн, Физ. тверд. тела **1**, 632 (1959).
52. J. Marchal, H. Venoit, J. chim. Phys. **52**, 818 (1955).
53. J. Marchal, C. Wippler, H. Venoit, C. r. Acad. Sci. **241**, 1266 (1955).
54. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **2**, 84 (1947); J. Colloid Sci. **2**, 527 (1947).
55. Т. М. Бирштейн, Кандидатская диссертация, ИВС АН СССР, Л., 1959.
56. R. Volungis, R. Stein, J. Chem. Phys. **23**, 4179 (1955).
57. D. Saunders, Trans. Faraday Soc. **52**, 1425 (1956); **53**, 860 (1957); Rheol. Elastomers, Pergamon Press, стр. 30 (1958).
58. J. Hermans, Kolloid Zeits. **103**, 210 (1943).
59. О. Н. Трапезников, ЖФХ **22**, 395 (1948).
60. L. Nielsen, R. Buschdahl, J. Chem. Phys. **17**, 839 (1949).
61. К. Kawata, J. Polymer Sci. **19**, 359 (1956).
62. В. Н. Цветков, И. А. Крым, Вестник Ленинградского ун-та, серия физ. и хим. **11**, 5 (1958).
63. И. М. Баженов, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, Л. Д. Розенштейн, ЖТФ **26**, 1730 (1956).
64. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, ДАН СССР **115**, 911 (1957).
65. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, ДАН СССР **127**, 840 (1959).
66. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, С. М. Саввон и И. И. Некрасов, Высокомолекулярные соединения (в печати).
67. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН СССР **86**, 677 (1952).
68. P. Flory, Proc. Roy. Soc. (London) **A234**, 60 (1956).
69. М. В. Волькенштейн, ЖТФ **26**, 2287 (1956).
70. С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, ЖЭТФ **9**, 1094 (1939).
71. М. В. Волькенштейн, ДАН СССР **78**, 879 (1951); ЖФХ **26**, 1072 (1952).
72. В. Н. Никитин, М. В. Волькенштейн, Б. З. Волчек, ЖТФ **25**, 2486 (1955).
73. В. Н. Никитин, Б. З. Волчек, М. В. Волькенштейн, Труды X Всесоюзного совещания по спектроскопии, Изд. Львовского ун-та, 1957, стр. 411.
74. Б. З. Волчек и В. Н. Никитин, ЖТФ **28**, 1753 (1958).
75. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН СССР **91**, 1313 (1953).
76. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **25**, 662 (1955).
77. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Физика твердого тела (в печати).
78. О. Б. Птицын, Физика твердого тела **1**, 923 (1959).
79. W. Taurog, J. Chem. Phys. **15**, 412 (1947).
80. H. Kahn, J. Chem. Phys. **15**, 843 (1947).
81. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН СССР **78**, 657 (1951); ЖФХ **26**, 1061 (1952).
82. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **26**, 1215 (1952); ЖФТ **28**, 213 (1954).
83. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ **24**, 1998 (1954).
84. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, ДАН СССР **49**, 935 (1954).

85. Ю. Я. Готлиб, ЖТФ 27, 707 (1957).  
 86. Ю. Я. Готлиб, ЖТФ 28, 801 (1958).  
 87. Ю. Я. Готлиб, Ученые записки ЛПИ им. А. И. Герцена 141, 121 (1958).  
 88. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ 27, 2744 (1957).  
 89. О. Б. Птицын, Ю. А. Шаронов, ЖТФ 27, 2762 (1957).  
 90. Т. М. Бирштейн, ЖТФ 28, 813 (1958).  
 91. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Е. А. Соколова, Высокомолекул. соединения 1, 825 (1959).  
 92. Ю. Я. Готлиб, ЖТФ 29, 523 (1959).  
 93. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, ЖТФ 29, 1048 (1959).  
 94. Т. М. Бирштейн, Высокомолекул. соединения 1, 798 (1959).  
 95. Т. М. Бирштейн, Е. А. Соколова, Высокомолекул. соединения 1, 1086 (1959).  
 96. C. Bunn, D. Holmes, Disc. Faraday Soc. 25, 95 (1958).  
 97. G. Natta, Lecture at the 133 meeting of Amer. Chem. Society, April 1958.  
 98. P. Doty, Coll. czechoslovak chem. comm. 22, спец. выпуск 5 (1957).  
 99. G. Natta, J. Polymer Sci. 16, 143 (1955).  
 100. G. Natta, Makr. Chem. 16, 213 (1955).  
 101. G. Natta, Z. Angew. Chem. 68, 393 (1956).  
 102. G. Natta, Chimie et industrie 77, 1009 (1957).  
 103. Т. М. Бирштейн, О. Б. Птицын, Высокомолекул. соединения 1, 846 (1959).  
 104. W. Krigbaum, D. Carpenter, S. Newman, J. Phys. Chem. 62, 1586 (1958).  
 105. J. Kinsinger (частное сообщение).  
 106. P. Flory, C. Hoeve, A. Ciferrini, J. Polymer. Sci. 34, 337 (1959).  
 107. P. Flory, J. Chem. Phys. 17, 303 (1949).  
 108. P. Flory, T. Fox, Jr., J. Polymer Sci. 5, 745 (1950), J. Amer. Chem. Soc. 73, 1904 (1951).  
 109. T. Orofino, P. Flory, J. Chem. Phys. 26, 1067 (1957).  
 110. A. Isihara, J. Phys. Soc. Japan 5, 201 (1950).  
 111. P. Debye, F. Bueche, J. Chem. Phys. 20, 1337 (1952).  
 112. P. Flory, W. Krigbaum, J. Chem. Phys. 18, 1086 (1950).  
 113. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Chimica e industria 40, 263 (1958).  
 114. U. Bianchi, V. Magnasco, C. Rossi, Ricerca scient. 28, 1412 (1958).  
 115. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖТФ 29, 1117 (1959).  
 116. A. Peterlin, Intern. Congr. Macromol., 1948, p. 70.  
 117. E. Montroll, J. Chem. Phys. 18, 734 (1950).  
 118. J. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas 69, 220 (1950).  
 119. H. Matsuda, Busseiron Kenkyū 51, 46 (1952); Chem. Abstr. 46, 8429i (1952).  
 120. T. Grimley, Proc. Roy. Soc. (London) A212, 339 (1952).  
 121. J. Hermans, M. Klamkin, R. Ullman, J. Chem. Phys. 20, 1360 (1952).  
 122. R. Rubin, P. Debye, Phys. Rev. 87, 214 (1952).  
 123. R. Ullman, J. Hermans, J. Polymer Sci. 10, 559 (1953).  
 124. F. Wall, J. Chem. Phys. 21, 1914 (1953).  
 125. F. Wall, L. Hiller, D. Wheeler, J. Chem. Phys. 22, 1036 (1954).  
 126. F. Wall, L. Hiller, W. Atchinson, J. Chem. Phys. 23, 913 (1955).  
 127. F. Wall, L. Hiller, W. Atchinson, J. Chem. Phys. 23, 2314 (1955).  
 128. F. Wall, L. Hiller, W. Atchinson, J. Chem. Phys. 26, 1742 (1957).  
 129. F. Wall, W. Rubin, L. Isaacson, J. Chem. Phys. 27, 186 (1957).  
 130. M. Rosenbluth, A. Rosenbluth, J. Chem. Phys. 23, 356 (1955).  
 131. О. Б. Птицын, Высокомолекул. соединения 1, 715 (1959).  
 132. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолекул. соединения 1, № 8 (1959).  
 133. W. Krigbaum, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc. 75, 1775 (1953).  
 134. W. Krigbaum, J. Polymer Sci. 28, 213 (1958).  
 135. D. Carpenter, W. Krigbaum, J. Chem. Phys. 24, 1041 (1956).  
 136. W. Stockmayer, J. Polymer Sci. 15, 595 (1955).  
 137. A. Isihara, R. Koyama, J. Chem. Phys. 25, 712 (1956).  
 138. D. Carpenter, W. Krigbaum, J. Chem. Phys. 28, 513 (1958).  
 139. E. Teramoto, M. Yamamoto, серия работ в Busseiron Kenkyū (1951—1952 гг.), резюме на английском языке см. P. Flory, J. Polymer Sci. 14, 1 (1954).  
 140. T. Grimley, J. Chem. Phys. 21, 485 (1953).  
 141. H. James, J. Chem. Phys. 21, 1628 (1953).  
 142. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys. 21, 1716 (1953).  
 143. N. Saitō, J. Phys. Soc. Japan, 9, 780 (1954).  
 144. M. Fixman, J. Chem. Phys. 23, 1656 (1955).

145. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan **13**, 78 (1958).  
 146. M. Kurata, H. Yamakawa, E. Teramoto, J. Chem. Phys. **28**, 785 (1958).  
 147. A. Peterlin, Bull. Sci. Conseil Acad. RPFY **2**, 97 (1956).  
 148. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, J. Polymer Sci. **30**, 297 (1958); ЖТФ **29**, 212 (1959).  
 149. H. Kuhn, Experientia **1**, 28 (1945); Helv. Chim. Acta **31**, 1677 (1948).  
 150. B. Н. Цветков, J. Polymer Sci. **23**, 151 (1957).  
 151. B. Zimm, J. Chem. Phys. **14**, 164 (1946).  
 152. A. Albrecht, J. Chem. Phys. **27**, 1002 (1957).  
 153. H. Yamakawa, J. Phys. Soc. Japan **13**, 87 (1958).  
 154. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys. **29**, 311 (1958).  
 155. M. B. Волькенштейн, О. Б. Птицын, ДАН СССР **86**, 493 (1952).  
 156. E. Casassa, H. Markovitz, J. Chem. Phys. **29**, 493 (1958).  
 157. Р. Джеймс, Оптические принципы дифракции рентгеновских лучей, ИЛ, М., 1950.  
 158. B. Zimm, J. Chem. Phys. **16**, 1099 (1948).  
 159. P. Debeye, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).  
 160. A. Peterlin, J. Polymer Sci. **10**, 425 (1953); Makr. Chem. **9**, 244 (1953).  
 161. J. Hermans, R. Ullmann, Physica **18**, 951 (1952).  
 162. G. Porod, J. Polymer Sci. **10**, 157 (1953).  
 163. J. Hermans, Jr., J. Hermans, J. Phys. Chem. **62**, 1543 (1958).  
 164. О. Б. Птицын, ЖФХ **31**, 1091 (1957).  
 165. H. Benoit, C. r. Acad. sci. **245**, 2244 (1957).  
 166. C. Louche, G. Weill, H. Benoit, J. chim. phys. **55**, 540 (1958).  
 167. A. Hyde, J. Ryan, F. Wall, J. Polymer Sci. **33**, 129 (1958).  
 168. A. Peterlin, J. Chem. Phys. **23**, 2464 (1955).  
 169. H. Benoit, A. Holtzer, P. Doty, J. Phys. Chem. **58**, 635 (1954).  
 170. H. Benoit, J. Polymer Sci. **11**, 507 (1955).  
 171. H. Benoit, C. r. Acad. sci. **240**, 533 (1955).  
 172. H. Benoit, G. Weill, Coll. szechoslovak chem. comm. **22**, спец. выпуск. 35 (1957).  
 173. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолекулярные соединения **1**, 966 (1959).  
 174. A. Hyde, C. Wippler, Research (London) **10**, 109 (1957).  
 175. B. E. Эскин, ЖТФ **28**, 1459 (1958).  
 176. B. E. Эскин, М. Г. Окуниева, ЖФХ **32**, 1532 (1958).  
 177. J. Riseman, J. Kirkwood, J. Chem. Phys. **17**, 442 (1949).  
 178. B. Н. Цветков, С. М. Саввон, ЖТФ **26**, 348 (1956).  
 179. H. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, Bd. 2, Das Makromolekül in Lösungen, Springer Verlag, 1953.  
 180. С. Я. Френкель, УФН **53**, 161 (1954).  
 181. M. Huggins, J. Phys. Chem. **42**, 911 (1938); **43**, 439 (1939).  
 182. P. Debeye, J. Chem. Phys. **14**, 636 (1946).  
 183. J. Hermans, Physica **10**, 777 (1943).  
 184. H. Kramers, J. Chem. Phys. **14**, 415 (1946).  
 185. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys. **16**, 565 (1948).  
 186. P. Debeye, A. Bueche, J. Chem. Phys. **16**, 573 (1948).  
 187. J. Kirkwood, R. Zwanzig, R. Plock, J. Chem. Phys. **23**, 213 (1955).  
 188. L. Mandelkern, P. Flory, J. Chem. Phys. **20**, 212 (1952).  
 189. L. Mandelkern, P. Flory, J. Amer. Chem. Soc. **74**, 2517 (1952).  
 190. J. Bischoff, V. Desreux, J. Polymer Sci. **10**, 437 (1953); Bull. Soc. chim. Belg. **61**, 10 (1952).  
 191. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys. **22**, 1626 (1954).  
 192. P. Auer, C. Gardner, J. Chem. Phys. **23**, 1546 (1955).  
 193. P. Auer, C. Gardner, J. Chem. Phys. **23**, 1545 (1955).  
 194. B. Zimm, J. Chem. Phys. **24**, 269 (1956).  
 195. G. Meyerhoff, G. Schulz, Makr. Chem. **7**, 294 (1952).  
 196. G. Schulz, H. Cantow, G. Meyerhoff, J. Polymer Sci. **10**, 79 (1953).  
 197. T. Fox, Jr. L. Mandelkern, J. Chem. Phys. **21**, 187 (1953).  
 198. L. Mandelkern, W. Krigbaum, H. Scheraga, P. Flory, J. Chem. Phys. **20**, 1392 (1952).  
 199. B. Н. Цветков, С. И. Кленин, ДАН СССР **88**, 49 (1953).  
 200. B. Н. Цветков, С. И. Кленин, ЖТФ **28**, 1019 (1958).  
 201. B. Н. Цветков, С. И. Кленин, J. Polymer Sci. **30**, 187 (1958).  
 202. B. Н. Цветков, ЖЭТФ **21**, 701 (1951).  
 203. J. Oth, V. Desreux, Bull. Soc. chim. Belges **66**, 303 (1957).  
 204. B. Н. Цветков, С. И. Кленин, Высокомолекул. соединения (в печати).  
 205. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, ЖФХ **32**, 2464 (1958).

206. О. Б. Птицын, ЖТФ **29**, 75 (1959).  
 207. С. Thurgmond, B. Zimm, J. Polymer Sci. **8**, 477 (1952).  
 208. F. Price, J. Bianchi, J. Polymer Sci. **15**, 355 (1955).  
 209. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan **13**, 94 (1958).  
 210. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys. **29**, 311 (1958).  
 211. J. Kirkwood, J. Polymer Sci. **12**, 1 (1954).  
 212. A. Peterlin, J. Colloid Sci. **10**, 587 (1955).  
 213. A. Peterlin, Bull. Scient. Conseil Acad. RPFY **2**, 98 (1956).  
 214. A. Peterlin, Coll. czechoslovak chem. comm. **22**, спец. выпуск, 84 (1957).  
 215. A. Peterlin, Report «J. Stefan» Institute **5**, 61 (1958).  
 216. W. Stockmayer, A. Albrecht, J. Polymer Sci. **32**, 215 (1958).  
 217. B. Zimm, W. Stockmayer, J. Chem. Phys. **17**, 1301 (1949).  
 218. В. Н. Цветков, ДАН СССР **78**, 1123 (1951).  
 219. О. Б. Птицын, ЖФХ **29**, 396 (1955).  
 220. W. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N.Y. Acad. Sci. **57**, 334 (1953).  
 221. G. Meusghoff, M. Cantow, J. Polymer Sci. **34**, 503 (1959).  
 222. А. К. Крон, О. Б. Птицын, Высокомолекул. соединения (в печати).  
 223. F. Senti, N. Heilmann, N. Ludwig, G. Babcock, R. Tobin, C. Glass, B. Lamberts, J. Polymer Sci. **17**, 527 (1955).  
 224. J. Manson, L. Gragg, J. Polymer Sci. **33**, 193 (1958).  
 225. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, серия биологич., № 1, 3 (1958).  
 226. С. Е. Бреслер, Успехи химии и технологии полимеров, № 2, 110 (1957).  
 227. W. Krigbaum, J. Polymer Sci. **18**, 315 (1955).  
 228. W. Krigbaum, J. Chem. Phys. **23**, 2113 (1955).  
 229. W. Krigbaum, J. Polymer Sci. **26**, 222 (1957).  
 230. О. Б. Птицын, ДАН СССР (в печати).  
 231. Э. В. Фриман, Н. А. Домничева, Высокомолекулярные соединения (в печати).  
 232. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолекулярные соединения (в печати).  
 233. B. Limm, R. Kilb, J. Polymer. Sci. **32**, 19 (1959).