

УСПЕХИ ФИЗИЧЕСКИХ НАУК

СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЛИНЕЙНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПОЧКИ

М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын

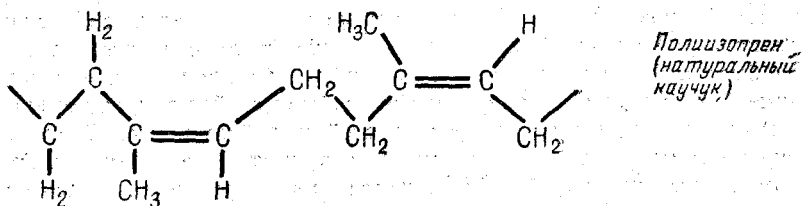
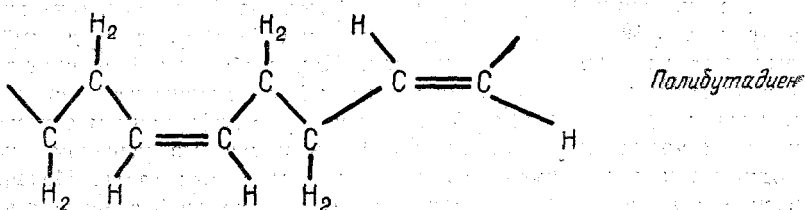
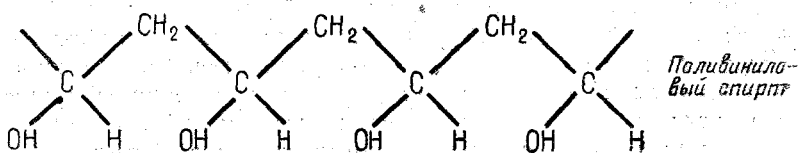
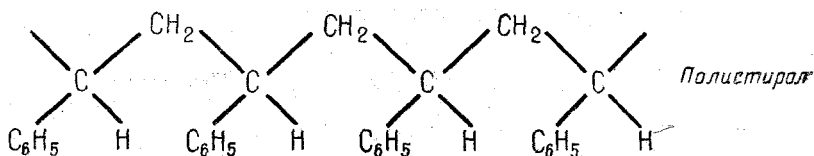
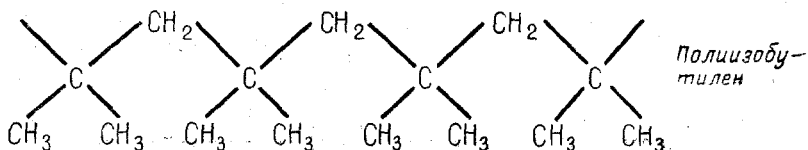
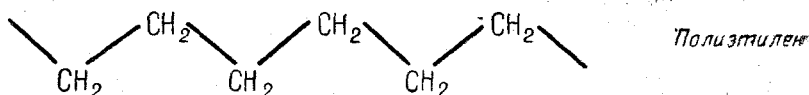
1. ВВЕДЕНИЕ

Линейные полимеры представляют собой один из важных объектов исследования современной физики и химии. К линейным полимерам относится ряд материалов, имеющих очень большое значение в технике: каучук, пластмассы, волокнистые вещества. Применение этих материалов основывается главным образом на их специфических, механических и диэлектрических свойствах.

Механические свойства ряда полимеров особенно поразительны; в этом отношении полимеры не находят себе аналога среди твёрдых и жидких тел иного строения. Так, натуральный и синтетические каучуки характеризуются высокой эластичностью — способностью к очень большим обратимым упругим деформациям с весьма низкими модулями упругости, в десятки тысяч раз меньшими, чем модули таких, например, упругих материалов, как сталь. Механические и иные свойства высокополимеров в сильной степени зависят от температуры и условий применения. Особое значение здесь имеет фактор времени. Один и тот же материал ведёт себя существенно различным образом, в зависимости от того, подвергается ли он быстрым или медленным деформациям. Короче говоря, высокополимерные вещества характеризуются особыми свойствами, отличающими их от остальных газов, жидкостей и твёрдых тел. Благодаря многолетним усилиям ряда химиков в настоящее время известно химическое строение большого числа высокополимеров. Здесь особенно значительная роль принадлежит советской науке в лице академика С. В. Лебедева, осуществившего впервые в мире синтез искусственного каучука.

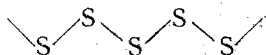
Линейные полимеры представляют собой длинные цепные молекулы, в которых многократно повторяется одно и то же мономерное звено.

Приведём примеры строения некоторых важнейших полимеров:



Число повторяющихся одинаковых звеньев — степень полимеризации — может достигать десятков и сотен тысяч. Дальнейшие примеры читатель найдёт в специальной литературе ^{1, 2}. Подавляющее большинство известных полимеров — органические соединения, одна-

ко такое, например, вещество, как пластическая сера



так же представляет собой высокополимер. Мы называем линейными полимерами вещества, построенные из длинных цепных молекул без поперечных связей. Наряду с линейными полимерами известны двухмерные и трёхмерные пространственные полимеры, в которых отдельные цепочки соединены поперечными связями. Очевидно, что к двухмерным полимерам может быть отнесён графит, а к трёхмерным с одной стороны — алмаз, а с другой — вулканизированный каучук.

Задача физической теории линейных полимеров состоит в количественном объяснении их особенных свойств и, в конечном счёте, в установлении связи между этими свойствами и химическим строением полимера. Очевидно, что идеальной была бы теория, которая позволяла бы предсказывать физические свойства полимерного материала на основе его химического строения. В настоящее время мы ещё далеки от такого состояния физики полимеров. Однако в этой области знания имеются уже и сейчас крупные достижения, о части которых мы расскажем в настоящей статье.

Химические свойства высокополимеров своеобразны, но в них в значительной мере сохраняются особенности низкомолекулярных звеньев, из которых они построены. Так, например, химические реакции полиэтилена (см. выше) подобны химическим реакциям любого низкомолекулярного парафина, так как за эти реакции ответственны отдельные группы CH_2 , входящие в состав и того, и другого вещества. В то же время физические свойства полимера характеризуются качественным своеобразием, существенным отличием от свойств низкомолекулярных веществ. В этом смысле высокомолекулярное соединение подобно новому агрегатному состоянию низкомолекулярного вещества. Сразу очевидно, что эти особенности физических свойств определяются тем, что молекула полимера — длинная цепная молекула, состоящая из большого числа однотипных звеньев. Мы встречаемся здесь с очень ярким примером перехода количества в качество.

Физическая теория полимеров должна, очевидно, исходить из рассмотрения совместного поведения весьма большого числа одинаковых объектов — звеньев цепи. Тем самым и отдельная полимерная молекула, и их совокупность в образце полимерного материала являются характерными объектами статистической физики. Однако это положение ещё недостаточно обосновано наличием большого числа однотипных элементов. Для того чтобы такая совокупность являлась предметом статистической теории, необходимо, чтобы эти элементы — отдельные звенья цепи или группы последовательно расположенных звеньев — обладали собственными степенями свободы

и, следовательно, система в целом — большим числом внутренних степеней свободы. Как мы увидим, такая ситуация, действительно, реализуется в случае длинной полимерной молекулы. Именно на основе статистической физики удалось дать объяснение высокоэластичным свойствам каучука. Исследование тепловых явлений, которыми сопровождается деформация каучука, показывает, что внутренняя энергия образца при его растяжении не меняется, а изменяется только его энтропия. Равновесному состоянию образца в отсутствии приложенных к нему внешних сил соответствует наибольшая энтропия; любая деформация сопровождается уменьшением энтропии. Иными словами, при деформации каучук переходит из более вероятного в менее вероятное состояние. Поэтому деформация является обратимой. В этом смысле упругость каучука подобна упругости идеального газа. Этой аналогии не следует, однако, придавать особенно большого значения — каучукоподобное состояние имеет весьма мало общего с газообразным и гораздо больше общего с жидким и твердым состояниями.

Современная физика полимеров представляет обширную область знания, соприкасающуюся с самыми разнообразными разделами физической науки. Относительно простым является теоретическое рассмотрение свойств изолированных молекул полимеров, с которыми мы встречаемся в разбавленных растворах. Конфигурация цепной молекулы, подверженная непрерывным флуктуациям, может быть исследована средствами статистической физики. Результаты теоретического анализа могут быть сопоставлены с результатами экспериментального изучения структуры изолированных полимерных молекул в растворах методами светорассеяния, динамического двойного лучепреломления, диффузии и т. д., а также с результатами изучения термодинамики растворов полимеров. Несмотря на большое своеобразие соответствующих статистических задач, исследование изолированных цепочек является относительно наиболее простым. Несравненно сложнее теория совокупности полимерных молекул в массе. В то же время именно эта теория существенна для практики, имеющей дело не с изолированными цепными молекулами, а с макроскопическими образцами. Здесь мы сталкиваемся с «двойной статистикой» — каждая полимерная цепочка представляет собой ансамбль отдельных элементов, из которых она построена, и одновременно является частью макроскопического ансамбля переплетенных и связанных цепей, составляющих образец полимерного материала.

Наряду с исследованием термодинамически равновесных состояний полимеров очень важно изучение временного хода напряжений и деформаций. Мы уже указывали на особое значение фактора времени в физике полимеров. Тем самым не только статистическая термодинамика, но и статистическая кинетика цепных молекул является актуальной областью физики.

Статистическая физика линейных полимеров строится на основе достижений статистической теории реальных газов и жидкостей, теории диффузионных процессов.

Данная статья представляет собой первую часть обзора, в которой будет рассмотрена статистическая теория изолированной линейной цепной молекулы. Вторая часть этого обзора будет посвящена статистической теории механических свойств макроскопического образца и, наконец, третья часть — некоторым кинетическим проблемам. Современная статистическая физика полимеров далеко не исчерпывается задачами, рассматриваемыми в настоящем обзоре. Данные, относящиеся к незатрагиваемым здесь вопросам, см. в имеющейся монографической литературе ³⁻⁹.

2. ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССТОЯНИЙ МЕЖДУ КОНЦАМИ ЦЕПОЧКИ

В этой части мы будем рассматривать свойства изолированной полимерной молекулы. С такими молекулами мы встречаемся в сильно разбавленных растворах полимеров в растворителях, молекулы которых слабо взаимодействуют с молекулой полимера. Таким образом, мы отвлекаемся в нашем рассмотрении от междумолекулярного взаимодействия. Кроме того, мы ограничиваемся рассмотрением цепочек неразветвлённых линейных полимеров.

Исследование разветвлённых полимеров представляет значительный научный и практический интерес, однако теоретические представления о влиянии разветвлённости на размеры и свойства полимерных молекул требуют отдельного подробного рассмотрения, выходящего за рамки настоящей статьи.

Молекула полимера состоит из весьма большого числа звеньев и всегда содержит большое число единичных валентных связей в цепочке. Так, в полиэтилене все связи являются единичными, а в полиизопрене три четверти связей (см. выше, стр. 502). Известно, что вокруг единичных связей возможно внутреннее вращение, до известной степени заторможенное благодаря взаимодействию атомов, не связанных друг с другом валентными силами ¹⁰. Наличие этих внутренних степеней свободы определяет гибкость полимерной цепочки — её способность принимать большое число различных, но примерно эквивалентных энергетически конфигураций.

Рассмотрим цепочку, состоящую из совокупности звеньев, которые обладают известной свободой вращения друг относительно друга. Очевидно, что степень корреляции между направлениями этих звеньев быстро убывает с увеличением расстояния между ними, отсчитываемого вдоль цепочки (рис. 1). Валентный угол между двумя соседними звеньями фиксирован, третье звено может занимать целый ряд положений на конусе, изображённом на рис. 1, а пройдя ещё три-четыре звена, мы уже полностью теряем всякую корреляцию

с направлением первого звена. Следовательно, если соединить атомы достаточно удалённых друг от друга звеньев прямыми линиями, то направления этих прямых практически будут независимы (рис. 2). Это даёт возможность заменить рассмотрение реальной полимерной цепочки исследованием свойств более простой модели, состоящей из таких свободно сочлѐнных друг с другом статистических элементов¹¹.

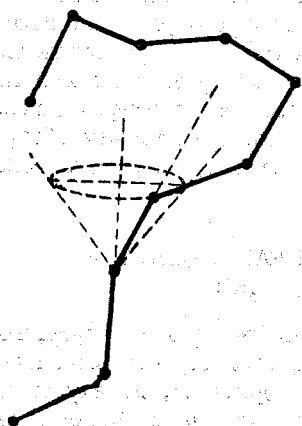


Рис. 1. Цепочка линейного полимера.

Очевидно, что разбиение реальной цепочки на статистические элементы до некоторой степени произвольно, хотя наименьшее число звеньев в них определяется конкретными свойствами молекулы — величиной валентного угла и степенью заторможенности внутреннего вращения. Произвольно заданные длины и число статистических элементов не входят, однако, в конечные результаты расчётов (см. раздел 4).

Свободно сочлѐнная цепочка, состоящая из Z элементов ($Z \gg 1$) длиной b , принимает вследствие флуктуаций большее число равновероятных конфигураций. Каждая из этих конфигураций может быть охарактеризована значением некоторого геометрического параметра, относящегося к цепочке в целом. Рационально выбрать в качестве такого параметра

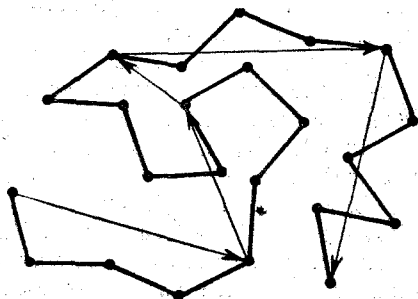


Рис. 2. Разбиение полимерной цепочки на статистические элементы.

расстояние от начала до конца цепочки — «длину» цепочки h . Различным значениям h соответствует различное число равновероятных конфигураций. Поэтому вероятность различных значений h различна. Найдѐм статистическую функцию распределения значений h ^{11,12}, пренебрегая тем обстоятельством, что два статистических элемента не могут находиться в одной и той же области пространства.

Вслед за Куном¹¹ начнём с рассмотрения одномерного случая. Будем проектировать каждый статистический элемент на некоторую ось z . Вследствие равновероятности всех ориентаций статистического элемента*) средняя квадратичная длина его проекции равна (рис. 3)

$$\overline{b_z^2} = \frac{b^2}{4\pi} \int_0^\pi \int_0^{2\pi} \cos^2 \vartheta \sin \vartheta d\vartheta d\varphi = \frac{b^2}{3} \quad (2.1)$$

и, следовательно, продвигаясь вдоль цепочки на один элемент, мы в среднем будем делать по оси z шаг длиной $\frac{b}{\sqrt{3}}$ в положительном или отрицательном направлении. Очевидно, что в среднем числа положительных и отрицательных шагов равны и, тем самым, среднее значение проекции «длины» цепочки на ось z равно нулю. Вычислим вероятность того, что, сделав вдоль цепочки Z шагов, мы продвинемся на α шагов в положительном направлении вдоль оси z . Для этого нужно, чтобы число положительных шагов равнялось

$$Z_+ = \frac{Z}{2} + \frac{\alpha}{2}.$$

Одновременно число отрицательных шагов

$$Z_- = \frac{Z}{2} - \frac{\alpha}{2},$$

так как

$$Z_+ + Z_- = Z.$$

Вероятность того, что число положительных шагов есть Z_+ , а отрицательных Z_- , равна

$$W_{Z_+ Z_-} = \frac{Z!}{Z_+! Z_-!} \left(\frac{1}{2}\right)^Z. \quad (2.2)$$

Подставив в (2.2) значения Z_+ и Z_- и воспользовавшись формулой Стирлинга, находим (для больших Z):

$$W_\alpha = W_{\frac{Z}{2} + \frac{\alpha}{2}, \frac{Z}{2} - \frac{\alpha}{2}} = \text{const } e^{-\frac{\alpha^2}{2Z}}. \quad (2.3)$$

Если сделано α избыточных положительных шагов, то проекция «длины» цепочки равна

$$h_z = \frac{b\alpha}{\sqrt{3}}.$$

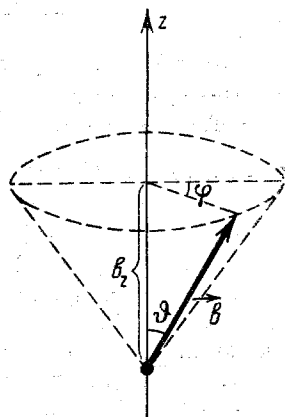


Рис. 3. Проекция статистического элемента на ось z .

*) См. по этому поводу ниже, раздел 3.

Следовательно,

$$W(h_z) = \text{const } e^{-\frac{3h_z^2}{2Zb^2}}. \quad (2.3a)$$

Постоянная находится из условия нормировки:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W_{h_z} dh_z = 1.$$

Имеем:

$$W_{h_z} dh_z = \left(\frac{3}{2\pi Zb^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3h_z^2}{2Zb^2}} dh_z. \quad (2.4)$$

Подобные же выражения могут быть получены для двух других независимых координатных направлений. Окончательное выражение для функции распределения в трёхмерном случае имеет вид

$$\begin{aligned} W_{h_x, h_y, h_z} dh_x dh_y dh_z &= W_{h_x} W_{h_y} W_{h_z} dh_x dh_y dh_z = \\ &= \left(\frac{3}{2\pi Zb^2} \right)^{3/2} e^{-\frac{3}{2Zb^2}(h_x^2 + h_y^2 + h_z^2)} dh_x dh_y dh_z. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Мы получили гауссову функцию распределения значений h_x , h_y , h_z , характерную для распределения любых случайных величин. Легко видеть, что рассмотренная простая задача совершенно аналогична стохастической задаче среднего пути, пройденного свободно диффундирующей частицей¹³. Совпадение будет полным, если мы сопоставим число элементов Z фактору времени в уравнении диффузии и длину статистического элемента b — величине $\sqrt{6D}$, где D — коэффициент диффузии частицы.

Из (2.5) следует функция распределения абсолютных значений «длин» цепочки

$$W(h) h^2 dh = \left(\frac{3}{2\pi Zb^2} \right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2Zb^2}} h^2 dh. \quad (2.6)$$

Отсюда наиболее вероятное значение h^2 :

$$h_0^2 = \frac{2}{3} Zb^2. \quad (2.6a)$$

Легко видеть, что

$$\bar{h} = \int_0^\infty h W_h dh = \sqrt{\frac{8}{3\pi}} \sqrt{Zb^2} \quad (2.7)$$

и

$$\bar{h}^2 = Zb^2. \quad (2.8)$$

Таким образом, средняя «длина» цепочки имеет порядок величины $b \cdot \sqrt{Z}$ в то время, как её максимальная длина есть $b \cdot Z$, т. е. вследствие флуктуаций цепочка является сильно скрученной (напомним, что $Z \gg 1$).

Мы приходим к выводу, что при достаточно большой степени полимеризации молекула полимера в растворе представляет собой не жёсткую палочку (как это первоначально предполагал Штаудингер), а статистически спутанный клубок, средние линейные размеры которого в $\sqrt{Z}$ раз меньше его максимальной длины. Каждая вытянутая конфигурация цепочки сама по себе несколько не менее вероятна, чем её свёрнутая конфигурация. Однако, в то время как состояние максимальной вытянутости ($h = b \cdot Z$) может быть осуществлено лишь единственным способом, сильно закрученные состояния, при которых $h \ll b \cdot Z$, могут быть осуществлены громадным числом способов. Ясно поэтому, что такие состояния являются наиболее вероятными, и большую часть времени цепочка проводит именно в них. Экспериментальные данные, полученные при исследовании полимерных молекул в растворе, подтверждают этот вывод теории (см. разделы 4, 7).

Формулы (2.4) — (2.8) справедливы лишь для достаточно длинных цепочек (больших Z), так как при их выводе мы воспользовались формулой Стирлинга. Более того, так как мы применяли формулу Стирлинга не только к величинам $Z!$ и $\left(\frac{Z}{2} + \frac{\alpha}{2}\right)!$, но и к $\left(\frac{Z}{2} - \frac{\alpha}{2}\right)!$, то полученное нами гауссово распределение «длин» цепочек справедливо, если не только $Z \gg 1$, но и $Z \gg \alpha$. Последнее условие означает, что расстояние между концами цепочки значительно меньше её максимальной длины, при которой $Z = \alpha$.

Таким образом, гауссово распределение применимо лишь к достаточно длинным и достаточно сильно закрученным цепочкам.

В самом деле, формула (2.6), например, даёт конечную (хотя и весьма малую) вероятность того, что $h > Zb$, что, разумеется, бессмысленно.

Более точная функция распределения была получена В. Куном и Грюном¹⁴. Кун и Грюн подсчитывали вероятность различных распределений ориентаций статистических элементов в цепочке с заданным расстоянием между концами. Эта вероятность равна:

$$W = Z! \prod_k \frac{\left(\frac{\sin \vartheta_k \cdot \Delta \vartheta_k}{2} \right)^{n_k}}{n_k!}, \quad (2.9)$$

где n_k — число статистических элементов, которые образуют с вектором, соединяющим концы цепочки, углы от ϑ_k до $\vartheta_k + \Delta \vartheta_k$.

Числа n_k должны подчиняться следующим двум очевидным условиям:

$$\sum_k n_k = Z \quad (2.10)$$

и

$$\sum_k n_k \cos \vartheta_k \cdot b = h. \quad (2.11)$$

Наиболее вероятные значения n_k должны обращать выражение (2.9) в максимум при соблюдении добавочных условий (2.10) и (2.11).

Пользуясь обычным методом решения задач на связанные экстремумы и заменяя условие максимума выражения (2.9) условием максимума его логарифма, имеем:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_k} + \alpha + \beta \cos \vartheta_k = 0, \quad (2.12)$$

где α и β — множители Лагранжа.

Из (2.9), применяя формулу Стирлинга, имеем:

$$\frac{\partial \ln W}{\partial n_k} = \ln \left(\frac{\sin \vartheta_k \cdot \Delta \vartheta_k}{2} \right) - \ln n_k. \quad (2.13)$$

Подставив (2.13) в (2.12), получаем, что наиболее вероятные значения n_k равны:

$$n_{k_0} = \frac{1}{2} e^{\alpha} \cdot e^{\beta \cos \vartheta_k} \cdot \sin \vartheta_k \cdot \Delta \vartheta_k. \quad (2.14)$$

Величины α и β определяем из условий (2.10) и (2.11), подставив в них (2.14) и перешедя от суммирования к интегрированию:

$$\left. \begin{aligned} \alpha &= \ln \left(\frac{Z\beta}{\text{sh } \beta} \right), \\ \beta &= L^{-1} \left(\frac{h}{Zb} \right), \end{aligned} \right\} \quad (2.15)$$

где L^{-1} — функция, обратная функции Ланжевена:

$$L(x) = \text{cth } x - \frac{1}{x}.$$

Таким образом,

$$dn_{\vartheta} = \frac{Z\beta}{\text{sh } \beta} e^{\beta \cos \vartheta} \cdot \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta. \quad (2.14a)$$

Возвращаясь к интересующей нас задаче о нахождении более точного вида функции $W(h)$, отметим, что вероятность заданного расстояния между концами h , очевидно, должна быть пропорциональна вероятности наиболее вероятного распределения n_k , соответ-

ствующего этому расстоянию. Из (2.12) имеем:

$$\ln W = -\alpha n - \beta \overline{\cos \vartheta}. \quad (2.16)$$

С помощью (2.14а) легко показать, что

$$\overline{\cos \vartheta} = L(\beta) = \frac{h}{Zb}. \quad (2.17)$$

Подставляя (2.15) и (2.17) в (2.16), получаем:

$$\ln W(h) = \text{const} - Z \left[\ln \frac{\beta}{\text{sh } \beta} + \frac{h}{Zb} \beta \right]. \quad (2.18)$$

Продифференцировав это выражение по h , легко убедиться, что

$$\frac{d \ln W(h)}{dh} = -\frac{\beta}{b}.$$

Таким образом:

$$\ln W(h) = -\frac{1}{b} \int_0^h \beta dh. \quad (2.18a)$$

Из (2.18) и (2.18a) соответственно имеем¹⁵:

$$\left. \begin{aligned} W(h) h^2 dh &= B \left(\frac{\text{sh } \beta}{\beta} \right)^Z e^{-\frac{\beta h}{Z}} h^2 dh, \\ &\quad -\frac{1}{b} \int_0^h \beta dh \\ W(h) h^2 dh &= B e^{h^2 dh}. \end{aligned} \right\} \quad (2.19)$$

Воспользовавшись разложением β в ряд

$$\beta = L^{-1} \left(\frac{h}{Zb} \right) = 3 \frac{h}{Zb} + \frac{9}{5} \left(\frac{h}{Zb} \right)^3 + \frac{297}{175} \left(\frac{h}{Zb} \right)^5 + \dots, \quad (2.20)$$

из (2.19) получаем:

$$W(h) h^2 dh = B e^{-\frac{3}{2} \frac{h^2}{Zb^2} - Z \left[\frac{9}{20} \left(\frac{h}{Zb} \right)^4 + \frac{99}{350} \left(\frac{h}{Zb} \right)^6 + \dots \right]} h^2 dh, \quad (2.21)$$

Отсюда видно, что формулы (2.19) переходят в (2.6), если $h \ll Zb$.

При $h = Zb$ β обращается в бесконечность, а $W(h)$ согласно формулам (2.19) обращается в нуль. При $h > Zb$ β , а следовательно, и $W(h)$ теряют смысл. Таким образом, формулы (2.19) правильно передают поведение цепочки не только при очень маленьких, но и при очень больших h .

Наконец, Трелоар^{16,8} получил точную функцию распределения для «длины» цепочки, состоящей из свободно сочленённых элементов.

Его формула получена без каких-либо приближений и поэтому применима к цепочкам с любым числом звеньев, начиная от $Z=1$, и к любым h . Она имеет вид:

$$W(h) h^2 dh =$$

$$= \frac{h}{2b^2} \frac{Z^{Z-2}}{(Z-2)!} \sum_{s=0}^k (-1)^s \frac{Z!}{s!(Z-s)!} \left(m - \frac{s}{Z}\right)^{Z-2} dh, \quad (2.22)$$

где

$$m = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{h}{Zb}\right), \quad (2.22a)$$

а верхний предел суммирования k определяется из условия

$$k \leq mZ \leq k+1. \quad (2.22b)$$

На рис. 4 воспроизведены из работы⁸ графики зависимости $\ln \frac{W(h)}{4\pi h^2}$ от $\left(\frac{h}{Zb}\right)^2$ для случаев $Z=6$, 25 и 100. Кривые a соот-

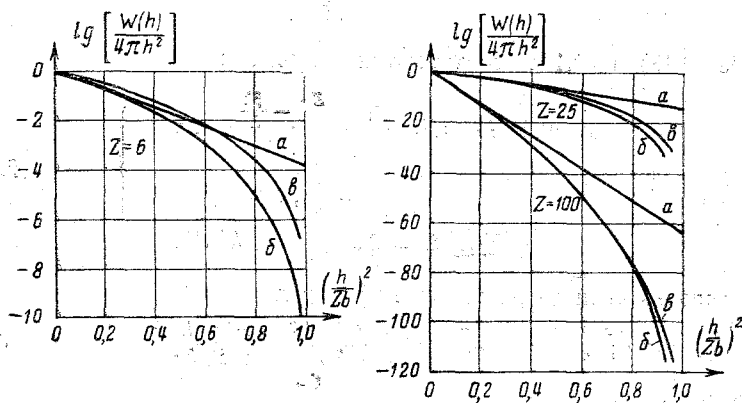


Рис. 4. Функция распределения для расстояния между концами цепочки с $Z=6$, 25 и 100. Кривые a — гауссово приближение (2.6), кривые b — ланжевеново приближение (2.19), кривые v — точная формула (2.22).

ветствуют формуле (2.6) (гауссово приближение), кривые b — формулам (2.19) (ланжевеново приближение) и кривые v — точной формуле (2.22). Из рисунка ясно видно, что формула (2.6) справедлива лишь при $h \ll Zb$. Что касается формул (2.19), то уже для цепочек, состоящих из нескольких десятков статистических элементов, они дают достаточно хорошее приближение во всём интервале значений h .

Таким образом, вопрос о функции распределения для цепочки, состоящей из свободно сочленённых статистических элементов, рассмотрен в настоящее время в литературе с достаточной полнотой. Однако в реальных полимерных молекулах никакого свободного сочленения, как известно, нет. Ориентация каждого k -го звена цепочки характеризуется в системе координат, связанной с предшествующим ему $(k-1)$ -м звеном, двумя углами — фиксированным валентным углом α и углом вращения φ , различные значения которого имеют различную вероятность в соответствии с потенциалом торможения $U(\varphi)$. Если молекула состоит из одинаковых звеньев, т. е. если α и $U(\varphi)$ не зависят от номера k , то распределение ориентаций каждого звена относительно предшествующего ему звена одно и то же для всех звеньев. Однако относительно системы координат, связанной с полимерной молекулой в целом, каждое звено будет иметь своё распределение ориентаций, зависящее от распределения ориентаций предшествующего ему звена. Мы встречаемся здесь с типичной областью применения метода цепей А. А. Маркова^{17,18,19}, позволяющего отыскать функцию распределения для некоторой результирующей величины, если функции распределения для её слагаемых известны.

В применении к нашей задаче метод А. А. Маркова даёт¹⁸:

$$W(\mathbf{h}) = \frac{1}{8\pi^3} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i(\mathbf{c}, \mathbf{h})} A_N(\rho) d\rho, \quad (2.23)$$

где

$$A_N(\rho) = \prod_{k=1}^N \int_{-\infty}^{+\infty} \tau_k(\mathbf{l}_k) e^{i(\mathbf{c}, \mathbf{l}_k)} d\mathbf{l}_k. \quad (2.23a)$$

Здесь $\tau_k(\mathbf{l}_k)$ — распределение ориентаций звена $\mathbf{l}_k$ в системе координат, связанной с полимерной цепочкой в целом, а N — число звеньев в цепочке.

Если направления $\mathbf{l}_k$ распределены случайным образом, т. е. все функции τ_k сферически симметричны (свободно сочленённая цепочка), то из (2.23) и (2.23a) нетрудно получить¹⁸:

$$W(\mathbf{h}) = \frac{1}{2\pi h} \int_0^\infty \sin \rho h \left\{ \prod_{k=1}^N \frac{\sin \rho l_k}{\rho l_k} \right\} \rho d\rho, \quad (2.24)$$

где

$$h = |\mathbf{h}|, \quad \rho = |\rho|, \quad l_k = |\mathbf{l}_k| \quad (\text{ср. }^{19}).$$

Если, кроме того, все l_k равны друг другу и $N \gg 1$, то (2.24) переходит в (2.5) (с заменой Z на N и b на l , так как в этом случае мы каждое звено цепочки считаем статистическим элементом).

Если бы все функции $\tau_k(\mathbf{l}_k)$ были бы лишены сферической симметрии, но одинаковы между собой, то в цепочке имелось бы преимущественное направление ориентации векторов $\mathbf{l}_k$, одно и то же для всех звеньев. Тогда полученная из (2.23) и (2.23а) функция $W(\mathbf{h})$ соответствовала бы случайному распределению вокруг некоторого систематического перемещения. Если изложенная выше задача, приводящая к функции (2.5), аналогична задаче о свободно диффундирующей частице, то теперь мы имеем дело с аналогом диффузии частицы во внешнем поле. При этом

$$\overline{h^2} = c_1 N + c_2 N^2 \quad (c_1, c_2 = \text{const}). \quad (2.25)$$

Однако в интересующем нас реальном случае цепочек с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением функции $\tau_k(\mathbf{l}_k)$ хотя и лишены сферической симметрии, но различны между собой. Поэтому хотя каждое звено и имеет некоторые преимущественные направления ориентации по отношению к своим соседям, но в целом цепочка при достаточно больших N будет лишена какого-либо преимущественного направления, и распределение $W(\mathbf{h})$ в отличие от случая одинаковых $\tau_k(\mathbf{l}_k)$ должно сохранить случайный характер. Несомненно, что получение функции $W(\mathbf{h})$ для различных и не сферически симметричных $\tau_k(\mathbf{l}_k)$ представляло бы значительный принципиальный интерес, однако эта задача чрезвычайно сложна. Отдельные попытки, предпринимавшиеся в этом направлении рядом авторов (см., например,²⁰), не имели успеха. Однако уже приведённые выше простые соображения показывают, что если корреляция между ориентациями звеньев убывает по мере их отдаления друг от друга вдоль цепочки достаточно быстро, то в предельном случае $N \rightarrow \infty$ функция $W(\mathbf{h})$ будет гауссовой^{21, 22}.

Некоторый интерес с этой точки зрения представляют также результаты Трелоара^{23, 8}, который рассмотрел функцию распределения «длины» цепочек, составленных из небольших свободно сочленённых отрезков длиной в несколько звеньев. При вычислении функции распределения «длины» каждого отрезка учитывалось наличие фиксированных валентных углов, а вращение вокруг единичных связей предполагалось свободным. Произведённые для такой модели расчёты (для полистилена и полиизопрена) дали хорошее совпадение с результатами, получающимися для свободно сочленённых цепочек со специально подобранным числом статистических элементов. Это показывает, что общий вид функции $W(\mathbf{h})$ не зависит от того, будем мы разбивать цепочку на статистические элементы фиксированной или переменной длины. Ясно, что на самом деле длина статистического элемента меняется, и под величиной b надо понимать её среднее значение.

Изложенное показывает, что мы можем с известным правом пользоваться результатами, полученными для модели свободно со-

членённой цепочки, т. е. гауссовой и ланжевеновой функциями, при описании свойств реальных полимерных цепочек. Следует, однако, сделать ещё одну существенную оговорку.

Все предыдущие рассуждения носили чисто геометрический характер, в то время как реальные полимерные молекулы представляют собой не геометрические, а физические образования. Звенья этих молекул занимают определённый объём и определённым образом взаимодействуют между собой, притягиваясь друг к другу на больших расстояниях и отталкиваясь на малых. Особенно значительную роль должно играть отталкивание звеньев друг от друга на малых расстояниях, связанное с тем, что два звена не могут одновременно находиться в одном и том же элементе объёма. Этот эффект, которому посвящён раздел 6, заставляет нас исключить из рассмотрения все конфигурации, при которых такое «самоперекрывание» цепочки имеет место. Ясно, что учёт указанных выше поправок, т. е. переход от геометрической модели к реальной полимерной цепочке, может изменить наши результаты относительно функции $W(h)$ самым существенным образом.

3. ФОРМА И РАЗМЕРЫ СВОБОДНО СОЧЛЕНЁННЫХ ЦЕПОЧЕК

Для получения более детальных сведений о геометрии свободно сочленённой флуктуирующей цепочки (её средних поперечных размеров, радиуса инерции, расстояния между различными парами атомов и т. д.) полезно решить следующую вспомогательную задачу. Рассмотрим три атома цепочки с номерами $i < k < l$ и определим вероятность того, что k -й атом находится в данном элементе объёма, если положения i -го и l -го атомов фиксированы. Вероятность того, что атом k лежит в точке (x, y, z) , если атом l лежит в точке (x', y', z') и атом i лежит в точке (x'', y'', z'') , равна вероятности того, что цепочка из $k-i$ звеньев, начинающаяся в точке (x'', y'', z'') , кончается в точке (x, y, z) :

$$W_1 = \left(\frac{3}{2\pi(k-i)b^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2(k-i)b^2} [(x-x'')^2 + (y-y'')^2 + (z-z'')^2] \right\}$$

(ср. (2.5)), умноженной на вероятность того, что цепочка из $l-k$ звеньев, начинаясь в точке (x', y', z') , кончается в той же точке (x, y, z) :

$$W_2 = \left(\frac{3}{2\pi(l-k)b^2} \right)^{3/2} \exp \left\{ -\frac{3}{2(l-k)b^2} [(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2] \right\}.$$

Перемножив W_1 и W_2 и проведя нормировку, получаем:

$$W_{kii}(x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z'') = \left(\frac{3(l-i)}{2\pi(k-i)(l-k)b^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{3(l-i)}{2(k-i)(l-k)b^2} \left[\left(x - \frac{x'(k-i) + x''(l-k)}{l-i} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(y - \frac{y'(k-i) + y''(l-k)}{l-i} \right)^2 + \right. \right. \\ \left. \left. + \left(z - \frac{z'(k-i) + z''(l-k)}{l-i} \right)^2 \right] \right\} \quad (3.1) \\ (i < k < l).$$

Воспользуемся этим выражением для расчёта вероятности данного положения k -го атома цепочки с фиксированными концами. В этом случае $i=0$, $l=Z$, $x''=y''=z''=0$ (считаем, что цепочка начинается в начале координат), $x'=y'=0$, $z'=h$ (направляем ось z вдоль «длины» цепочки). Имеем:

$$W_k(x_k, y_k, z_k; h) dx_k dy_k dz_k = \left(\frac{3Z}{2\pi k(Z-k)b^2} \right)^{3/2} \times \\ \times \exp \left\{ -\frac{3Z}{2b^2 k(Z-k)} \left[x_k^2 + y_k^2 + \left(z_k - \frac{kh}{Z} \right)^2 \right] \right\}. \quad (3.2)$$

Средние значения координат k -го атома в этом случае равны

$$\bar{x}_k = \bar{y}_k = 0; \quad \bar{z}_k = \frac{kh}{Z}, \quad (3.3)$$

$$\left. \begin{aligned} \bar{x}_k^2 = \bar{y}_k^2 &= \frac{1}{3} b^2 \frac{Z-k}{Z} k, \\ \bar{z}_k^2 &= h^2 \left(\frac{k}{Z} \right)^2 + \frac{1}{3} b^2 \frac{Z-k}{Z} k. \end{aligned} \right\} \quad (3.4)$$

Отсюда

$$\bar{h}_k^2 = \bar{x}_k^2 + \bar{y}_k^2 + \bar{z}_k^2 = h^2 \left(\frac{k}{Z} \right)^2 + b^2 \frac{Z-k}{Z} k. \quad (3.5)$$

Последнее выражение было получено Качальским, Кюнцле и Куном²⁴. Легко видеть, что если h^2 равно своему среднему значению Zb^2 , то $\bar{h}_k^2 = kb^2$. Найдём значение k , соответствующее наибольшей величине $\bar{h}_k^2$. Получаем, что

$$k_{(\max)} = \frac{b^2 Z^2}{2(b^2 Z - h^2)}, \quad (3.6)$$

причём $k \leq Z$. Если $h^2 > \frac{1}{2} b^2 Z$ и, в частности, если h^2 равно своему среднему значению, т. е. Zb^2 , то выражение (3.6) теряет

смысл (k либо отрицательно, либо больше Z). Это значит, что

$$(\overline{h_k^2})_{(\text{макс})} = \overline{h_z^2} = h^2. \quad (3.7)$$

Если $h^2 \ll \frac{1}{2} b^2 Z$, то $k_{(\text{макс})} < Z$, причём, если $h^2 \rightarrow 0$ $k_{(\text{макс})} \rightarrow \frac{Z}{2}$. Таким образом, в среднем расстояние между началом и концом цепочки является наибольшим по сравнению с расстоянием между любой другой парой её атомов и поэтому действительно имеет смысл длины цепочки. Однако h теряет этот смысл для конфигураций, при которых оно заметно меньше своей средней величины.

Для характеристики средних поперечных размеров флуктуирующей цепочки определим среднее квадратичное расстояние k -го атома от оси z — прямой, соединяющей начало и конец цепочки. Имеем согласно (3.4):

$$\overline{r_k^2} = \overline{x_k^2} + \overline{y_k^2} = \frac{2}{3} b^2 \frac{Z-k}{Z} k. \quad (3.8)$$

Функцию распределения для r_k получаем из (3.2), переходя к цилиндрическим координатам и интегрируя по z_k и по углу:

$$W(r_k) r_k dr_k = \frac{3Z}{k(Z-k)b^2} e^{-\frac{3Zr_k^2}{2k(Z-k)b^2}} r_k dr_k. \quad (3.9)$$

$\overline{r_k^2}$ приобретает максимальное значение, равное:

$$\overline{r^2} = \frac{1}{6} Z b^2 \quad (3.10)$$

при $k = \frac{Z}{2}$. Функция распределения расстояния среднего атома цепочки от оси z согласно (3.9) (где в этом случае $k = \frac{Z}{2}$) имеет вид

$$W(r) r dr = \frac{12}{Zb^3} e^{-\frac{6r^2}{Zb^2}} r dr, \quad (3.11)$$

$\overline{r^2}$ — средняя квадратичная «ширина» закрученной цепочки. Отметим кстати, что в работе Садрона²⁵ для r^2 приводится формула

$$r^2 = h_{Z/2}^2 - \frac{1}{4} h_z^2$$

(в наших обозначениях). Легко видеть, что эта формула неверна ни для средних, ни для средних квадратичных, ни для наиболее вероятных значений входящих в неё величин.

Фиксировав «длину» h и «ширину» r , определим «толщину» закрученной цепочки ρ . Для этого проведём ось y перпендикулярно к оси z через атом с номером $\frac{Z}{2}$. Воспользовавшись выражением (3.1), в котором теперь (для $k < \frac{Z}{2}$) $i=0$, $l=\frac{Z}{2}$, $x''=y''=z''=0$, $x'=0$, $y'=r$, z' произвольно, и проинтегрировав по y , z и z' в пределах от $-\infty$ до $+\infty$, находим:

$$W_k(x_k) = \left(\frac{3Z}{2\pi k(z-2k)b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3Zx_k^2}{2k(Z-2k)b^2}} \quad (3.12)$$

$$\left(k < \frac{Z}{2} \right).$$

Чтобы получить функцию распределения для расстояния k -го атома до плоскости (yz) $\rho_k = |x_k|$, надо умножить это выражение на два, так как каждой паре значений $\pm x_k$ соответствует одно значение ρ_k :

$$W_k(\rho_k) d\rho_k = \left(\frac{6Z}{\pi k(Z-2k)b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{3Z\rho_k^2}{2k(Z-2k)b^2}} d\rho_k \quad (3.12a)$$

$$\left(k < \frac{Z}{2} \right).$$

Отсюда

$$\overline{\rho_k^2} = \frac{1}{3} b^2 \frac{Z-2k}{Z} k \quad (3.13)$$

$$\left(k < \frac{Z}{2} \right)$$

$\overline{\rho_k^2}$ приобретает максимальное значение, равное

$$\overline{\rho^2} = \frac{1}{24} Z b^2 \quad (3.14)$$

при $k = \frac{Z}{4}$.

Функция распределения для ρ согласно (3.12) (где $k = \frac{Z}{4}$) имеет вид

$$W(\rho) d\rho = \left(\frac{48}{\pi Z b^2} \right)^{1/2} e^{-\frac{12\rho^2}{Z b^2}} d\rho \quad (3.15)$$

Аналогичные формулы могут быть получены и для $k = \frac{3Z}{4}$.

Большая часть приведённых выше результатов была несколько иным путём получена Куном¹¹ и Хаггинсом²⁶.

Таким образом, величины $\sqrt{\overline{h^2}}$, $\sqrt{\overline{r^2}}$, $\sqrt{\overline{\rho^2}}$, определённые нами как «длина», «ширина» и «толщина» цепной молекулы отно-

сятся, как $1 : \frac{1}{\sqrt{6}} : \frac{1}{2\sqrt{6}}$. При этом молекула не является трёх-
 осным эллипсоидом, но имеет форму «боба». В самом деле, если
 в молекуле с закреплёнными концами мы фиксировали то направле-
 ние (ось y), в котором находится атом с номером $\frac{Z}{2}$, то ясно,
 что плотность элементов в этом направлении будет больше, чем
 в перпендикулярном к нему. Подобное же рассуждение справедливо
 для атома с номером $\frac{Z}{4}$, фиксирующего ось x .

Смысл полученных результатов состоит в следующем. Если ка-
 кая-нибудь цепочка начинается в начале координат, то в течение
 достаточно продолжительного времени, благодаря флуктуациям, её
 конфигурации, соответствующие заданному значению h , заполняют
 сферу с радиусом, равным h . Следовательно, средняя по времени
 конфигурация цепочки в пространстве есть сфера. Если теперь рас-
 смотреть только такие конфигурации, при которых цепочка, начи-
 наясь в начале координат, заканчивается в данной точке на поверхности
 этой сферы, то такие конфигурации заполняют эллипсоид вра-
 щения, большая ось которого
 равна h , а малая при задан-
 ном значении h может иметь
 различные значения r , соот-
 ветствующие функции распре-
 деления (3.10). При этом
 атом с номером $\frac{Z}{2}$ распола-
 гается на окружности наи-
 большего поперечного сече-
 ния эллипсоида. Если, нако-
 нец, ограничиться configura-
 циями, соответствующими
 определённому положению
 атома с номером $\frac{Z}{2}$ на этой
 окружности, то они запол-
 няют фигуру, имеющую форму

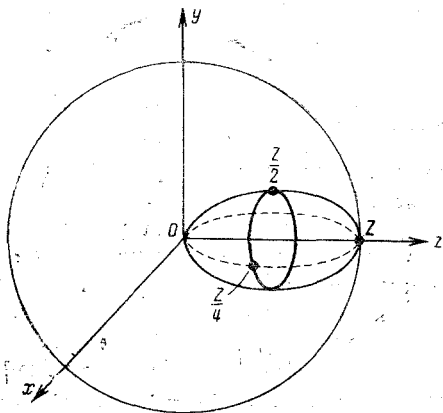


Рис. 5. Конфигурация полимерной цепочки.

«боба». Тем самым «боб» есть конфигурация цепочки в системе
 координат, жёстко с ней связанной (молекулярно неподвижная
 система координат). Изложенное поясняется рис. 5. Очевидно,
 что такая несимметричная форма молекулы не противоречит сфери-
 ческой симметрии функции (2.6) и цилиндрической симметрии
 функции (3.10). Дело сводится к различному выбору статисти-
 ческого ансамбля.

Отметим, что изложенные выше результаты указывают на неза-
 висимость размеров цепочек в трёх измерениях («длины», «ширины»

и «толщины»). Таким образом, h , r и ρ можно рассматривать как независимо меняющиеся переменные. Очевидно, однако, что этот вывод не может быть верен для сильно вытянутых цепочек, так как ясно, что при $h \rightarrow Zb$ r и ρ должны стремиться к нулю (все вышеприведённые вычисления сделаны в гауссовом приближении, т. е. для случая, когда $h \ll Zb$).

В самом деле, все наши вычисления основывались на функции (2.5), которая была получена нами путём перемножения трёх функций типа (2.4). Но это перемножение законно лишь до тех пор, пока мы можем считать, что средние квадратичные проекции длины статистического элемента b на три взаимно перпендикулярные направления равны друг другу и равны $\frac{b^2}{3}$ (см. (2.1)). Для более детального рассмотрения этого вопроса нам надо подсчитать среднее значение b_x^2 для цепочки с фиксированным h . Пользуясь (2.14а), легко получаем²⁷:

$$\overline{b_x^2} = \frac{h\rho}{Zb}$$

или, с учётом (2.20):

$$\overline{b_x^2} = \frac{1}{3} b^2 \left[1 - \frac{3}{5} \left(\frac{h}{Zb} \right)^2 + \dots \right].$$

Отсюда видно, что при $h \ll Zb$ $\overline{b_x^2} = \frac{1}{3} b^2$ и, следовательно, размеры цепочки в трёх взаимно перпендикулярных направлениях не зависят друг от друга.

Следует, однако, указать, что эта независимость остаётся в силе лишь постольку, поскольку мы не учитываем конечного объёма, занимаемого звеньями цепочки, а также взаимодействия звеньев, удалённых друг от друга вдоль цепочки на большие расстояния (ср. конец раздела 1 и раздел 6).

В ряде случаев наиболее удобной (и непосредственно определяемой экспериментально — см. раздел 7) геометрической характеристикой цепочки служит не «длина» h , а средний квадрат радиуса инерции $\overline{R^2}$. Для вычисления этой величины определим положение k -го атома цепочки относительно начала координат вектором $\mathbf{h}_{0k}$ (x_{0k} , y_{0k} , z_{0k}) и положение центра тяжести цепочки вектором $\mathbf{h}_{0c}$ (x_{0c} , y_{0c} , z_{0c}). Тогда средний квадрат радиуса инерции цепочки, состоящей из одинаковых атомов, представится выражением

$$\overline{R^2} = \frac{1}{Z} \sum_{k=0}^Z \overline{s_k^2}, \quad (3.16)$$

где

$$\mathbf{s}_k = \mathbf{h}_{0k} - \mathbf{h}_{0c}.$$

Очевидно, что

$$h_{0c} = \frac{1}{Z} \sum_{i=0}^Z h_{0i}.$$

Имеем:

$$\begin{aligned} s_k^2 &= \overline{h_{0k}^2} - 2(\overline{h_{0k} h_{0c}}) + \overline{h_{0c}^2} = \\ &= \overline{h_{0k}^2} - \frac{2}{Z} \sum_{i=0}^Z (\overline{h_{0k} h_{0i}}) + \frac{1}{Z^2} \sum_{i,j=0}^Z (\overline{h_{0i} h_{0j}}). \end{aligned}$$

$\overline{h_{0k}^2}$ вычисляется с помощью функции (2.6) без всякого труда

$$\overline{h_{0k}^2} = kb^2.$$

Для вычисления скалярных произведений нужно знать вероятность одновременного нахождения i -го и k -го атомов в элементах объема, характеризующихся векторами h_{0i} и h_{0k} . Эта вероятность равна произведению функции типа (2.6) и функции типа (3.1). Таким образом, нетрудно получить

$$(\overline{h_{0k} h_{0c}}) = kb^2 - \frac{k^2 b^2}{2Z}$$

и

$$\overline{h_{0c}^2} = \frac{1}{3} Zb^2,$$

откуда

$$\overline{s_k^2} = Zb^2 \left\{ \frac{1}{3} - \frac{k}{Z} \left(1 - \frac{k}{Z} \right) \right\} \quad (3.17)$$

и

$$\overline{R^2} = \frac{1}{6} Zb^2. \quad (3.18)$$

Формулы (3.15) и (3.16) были без вывода опубликованы Дебаем²⁸. Вывод формулы (3.18), несколько отличный от нашего, был предложен Циммом и Штокмайером²⁹ (см. также^{30 и 120}). Установим связь между средним квадратом радиуса инерции цепочки и её «длиной», «шириной» и «толщиной». Для этого нужно проделать вычисления, подобные только что описанным, но вместо функции (2.6) пользоваться выражением для вероятности определённого положения рассматриваемого атома в цепочке с фиксированными значениями h , r , $\rho_{Z/4}$, $\rho_{3Z/4}$.

Это выражение нетрудно получить из (3.1). Результат имеет следующий вид:

$$\begin{aligned} \overline{R_{h, r, \rho_{Z/4}, \rho_{3Z/4}}^2} &= \frac{35}{576} Zb^2 + \frac{1}{12} h^2 + \frac{1}{12} r^2 + \\ &+ \frac{5}{48} (\rho_{Z/4}^2 + \rho_{3Z/4}^2) - \frac{3}{16} \rho_{Z/4} \rho_{3Z/4}. \end{aligned} \quad (3.19)$$

Наличие в этой формуле члена, не зависящего от h , r , ρ , показывает, что при малых значениях этих параметров они перестают характеризовать размеры цепочки.

Если в цепочке фиксировано только значение h , а r и ρ равны своим средним значениям, т. е.

$$\overline{r^2} = \frac{1}{6} Z b^2, \quad \overline{\rho_{Z/4}^2} = \overline{\rho_{3Z/4}^2} = \frac{1}{24} Z b^2, \quad \overline{\rho_{Z/4}} = \overline{\rho_{3Z/4}} = 0,$$

то из (3.19) получаем:

$$\overline{R_h^2} = \frac{1}{12} Z b^2 + \frac{1}{12} h^2. \quad (3.20)$$

Эта формула понадобится нам в дальнейшем (см. § 6).

Для получения более детальных сведений о том, насколько хорошо величины $\overline{h^2}$, $\overline{r^2}$ и $\overline{\rho^2}$ характеризуют средние размеры

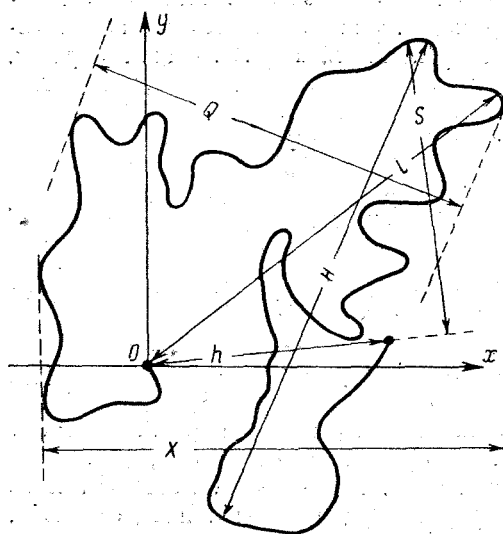


Рис. 6. Внешние размеры полимерной цепочки.

цепочки, представляет интерес сравнить эти максимальные средние размеры молекулы с её средними максимальными размерами. Формулы (3.5), (3.8) и (3.18) показывают, что $\overline{h_k^2}$, $\overline{r_k^2}$ и $\overline{\rho_k^2}$ максимальны соответственно при $k = Z$, $\frac{Z}{2}$ и $\frac{Z}{4}$. Таким образом, $\overline{h_{Z/2}^2}$ и $\overline{\rho_{Z/4}^2}$ представляют собой максимальные средние размеры цепочки в трёх взаимно перпендикулярных направлениях. Иначе ставится задача о средних максимальных размерах

молекулы; в этом случае усредняются не расстояния между какими-нибудь фиксированными точками в цепочке, а расстояния между такими точками (всё время различными), которые в данный момент отстоят друг от друга на наибольшее расстояние. Ясно, что вычисленные таким образом средние максимальные размеры цепочки всегда больше её максимальных средних размеров (см. рис. 6).

Изложенная задача была рассмотрена рядом авторов³¹⁻³⁴ на основе подсчёта вероятности того, что цепочка достигает определённой границы, но не пересекает её. Эта вероятность без труда

определяется по аналогии с задачей о диффузии частиц в сосуде с поглощающими стенками. Не останавливаясь на деталях соответствующих вычислений, приведём только их результаты. Длина цепочки, т. е. среднее расстояние между двумя наиболее удалёнными друг от друга её точками ³²:

$$\bar{H} = 1,4 \sqrt{Zb^2} = 1,4 \sqrt{\bar{h}^2} = 1,5\bar{h}. \quad (3.21)$$

Таким образом, средние максимальные размеры цепочки в полтора раза больше её максимальных средних размеров. Среднее расстояние от начала цепочки до наиболее удалённого от него звена ³³:

$$\bar{L} = 1,2 \sqrt{Zb^2} = 1,2 \sqrt{\bar{h}^2} = 1,3\bar{h}^* \quad (3.22)$$

Средняя максимальная проекция цепочки на заданное направление ³²:

$$\bar{X} = 0,92 \sqrt{Zb^2} = 0,92 \sqrt{\bar{h}^2} = \bar{h}. \quad (3.23)$$

Для сравнения подсчитаем из (2.4):

$$|\bar{x}| = 0,46 \sqrt{Zb^2} = 0,46 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,5\bar{h}.$$

Таким образом,

$$\bar{X} = 2 |\bar{x}|.$$

Средние максимальные поперечные размеры клубка ³²

$$\bar{Q} = 0,7 \sqrt{Zb^2} = 0,7 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,8\bar{h}. \quad (3.24)$$

Отметим, что

$$\bar{Q} = \frac{1}{2} \bar{H}.$$

Среднее расстояние от линии, соединяющей концы молекулы, до наиболее удалённого от неё звена:

$$\bar{S} = 0,62 \sqrt{Zb^2} = 0,62 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,67\bar{h}. \quad (3.25)$$

Для сравнения подсчитаем из (3.11):

$$\bar{r} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{6}} \sqrt{Zb^2} = 0,36 \sqrt{Zb^2} = 0,36 \sqrt{\bar{h}^2} = 0,39\bar{h}.$$

Таким образом,

$$\bar{Q} = 2\bar{r} \quad \text{и} \quad \bar{S} = 1,7\bar{r}.$$

Эти результаты показывают, что, характеризуя размеры цепочки с помощью величин $\bar{h}^2$, $\bar{r}^2$ и $\bar{\rho}^2$, мы получаем несколько занижен-

*) В работе ³ приводится несколько иное значение:

$$\bar{L} = 1,14 \sqrt{Zb^2}.$$

ные значения, хотя порядок величины передаётся верно. Впрочем, как мы увидим ниже (см. раздел 7), эксперименты с растворами полимеров дают нам не средние максимальные размеры цепочки $\overline{H}$, а величины $\overline{h^2}$ или $\overline{R^2}$.

4. ГЕОМЕТРИЯ ЦЕПНОЙ МОЛЕКУЛЫ

Результаты, полученные в предыдущих разделах, относились к модели цепочки, состоящей из Z свободно сочленённых элементов длиной b . Для того, чтобы применить эти результаты к реальным полимерам, нужно связать их с молекулярными константами. Как уже говорилось выше, величины Z и b сами по себе до некоторой степени произвольны, однако во все конечные формулы, относящиеся к гауссовой цепочке, входит только их комбинация Zb^2 , которая, как мы увидим ниже, может быть выражена через молекулярные константы, характеризующие реальную цепочку: число и длины звеньев, валентные углы и степень заторможенности внутреннего вращения. Таким образом относящиеся к гауссовой цепочке конечные формулы не зависят от способа разбиения цепочки на статистические элементы, т. е. не содержат никакого произвола *).

Согласно уравнению (2.8)

$$\overline{h^2} = Zb^2.$$

Поэтому для того чтобы выразить Zb^2 через молекулярные константы, нужно независимым путём подсчитать $\overline{h^2}$ для реальной полимерной цепочки. Эта геометрическая задача была для цепочек со свободным вращением решена Эйрингом³⁵. Впоследствии С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель³⁶, а вслед за ними ряд зарубежных учёных^{22, 37-43} предложили формулы, применяемые к различным случаям торможения внутреннего вращения. В общей форме этот вопрос был недавно рассмотрен авторами настоящей статьи и Т. М. Бирштейн⁴⁴⁻⁴⁶ **).

Рассмотрим реальную цепочку линейного полимера, состоящую из N звеньев длиной l . Припишем каждому звену вектор $\mathbf{l}_i$, где $i=1, 2, \dots, N$. Расстояние между концами цепочки определяется вектором

$$\mathbf{h} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i. \quad (4.1)$$

*) Как мы видели выше, формулы, относящиеся к ланжевенову приближению, зависят не только от Zb^2 , но и от Z и b по отдельности.

Обычно Z и b выбирают таким образом, чтобы как средняя квадратичная, так и максимальная длина свободно сочленённой цепочки совпали с соответствующими размерами реальной цепочки.

**) Аналогичные результаты были независимо от нас получены китайским учёным О.Чин Тангом¹²⁰.

Следовательно,

$$\overline{h^2} = l^2 \left\{ N + 2 \sum_{i=2}^N \sum_{j=1}^{i-1} \overline{(i, j)} \right\}, \quad (4.2)$$

где $\overline{(i, j)}$ — средний косинус угла между векторами $\mathbf{l}_i$ и $\mathbf{l}_j$. Для вычисления $\overline{(i, j)}$ свяжем с каждым вектором $\mathbf{l}_i$, $\mathbf{l}_j$ правую систему координат, ось z которой направлена вдоль вектора (рис. 7). Тогда если A_k есть матрица косинусов углов между осями $(k+1)$ -й и k -й систем координат, то

$$\overline{(i, j)} = \left\{ \prod_{k=j}^{i-1} A_k \right\}_{33}. \quad (4.3)$$

Принимая, что вращения отдельных звеньев независимы друг от друга *) и что все звенья одинаковы, имеем:

$$\prod_{k=j}^{i-1} A_k = \prod_{k=j}^{i-1} \overline{A}_k = (\overline{A})^{i-j}. \quad (4.4)$$

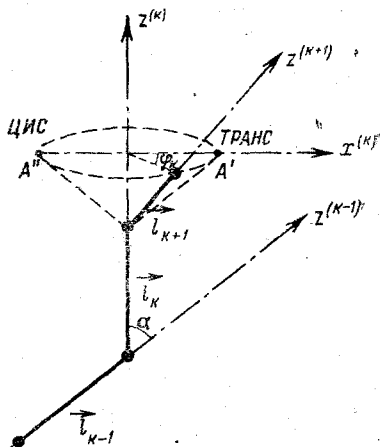


Рис. 7. Системы координат в полимерной цепочке.

Для возведения матрицы в степень приводим её к диагональной форме

$$B^{-1} \overline{A} B = \Lambda, \quad (4.5)$$

где

$$\Lambda = \begin{pmatrix} \lambda_1 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_3 \end{pmatrix}$$

(λ_n — собственные числа матрицы $\overline{A}$).

Очевидно, что

$$\overline{(i, j)} = \{ B \Lambda^{i-j} B^{-1} \}_{33} \quad (4.6)$$

и

$$\overline{h^2} = l^2 [N + 2 \{ B \Lambda B^{-1} \}_{33}], \quad (4.7)$$

*) См. по этому поводу конец раздела 6.

где

$$L = \begin{pmatrix} f(\lambda_1) & 0 & 0 \\ 0 & (\lambda_2) & 0 \\ 0 & 0 & f(\lambda_3) \end{pmatrix}$$

и

$$f(\lambda_n) = \lambda_n^2 \left[\frac{N-1}{\lambda_n (1-\lambda_n)} - \frac{1-\lambda_n^{N-1}}{(1-\lambda_n)^2} \right] \quad (n=1, 2, 3).$$

При $N \gg 1$ формула (4.7) принимает вид ⁴⁵

$$\overline{k^2} = Nl^2 [1 + 2(\overline{AG})_{33}], \quad (4.8)$$

где

$$G = B \begin{pmatrix} \frac{1}{1-\lambda_1} & 0 & 0 \\ 0 & \frac{1}{1-\lambda_2} & 0 \\ 0 & 0 & \frac{1}{1-\lambda_3} \end{pmatrix} B^{-1}. \quad (4.8a)$$

Если одинаковые звенья образуют друг с другом валентные углы $\pi - \alpha$, а угол поворота вокруг k -й связи есть φ_k (рис. 7), то матрица A_k может быть записана в виде

$$A_k = \begin{pmatrix} -\cos \varphi_k \cdot \cos \alpha & -\sin \varphi_k & \cos \varphi_k \sin \alpha \\ -\sin \varphi_k \cdot \cos \alpha & \cos \varphi_k & \sin \varphi_k \sin \alpha \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}. \quad (4.9)$$

При усреднении получаем:

$$\overline{A} = \begin{pmatrix} -\eta \cos \alpha & -\varepsilon & \eta \sin \alpha \\ -\varepsilon \cos \alpha & \eta & \varepsilon \sin \alpha \\ \sin \alpha & 0 & \cos \alpha \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

где η и ε — средние значения косинуса и синуса угла внутреннего вращения:

$$\eta = \overline{\cos \varphi} = \frac{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} \cos \varphi d\varphi}{\int_{-\pi}^{+\pi} e^{-\frac{U(\varphi)}{kT}} d\varphi}, \quad \varepsilon = \overline{\sin \varphi}, \quad (4.11)$$

$U(\varphi)$ — потенциальная энергия внутреннего вращения.

Из (4.8) следует формула ⁴⁶ *)

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 - \eta^2 - \varepsilon^2}{(1 - \eta)^3 + \varepsilon^2}. \quad (4.12)$$

Если привески к цепочке симметричны, то потенциальная функция $U(\varphi)$ чётная и $\varepsilon = 0$. Это имеет место для таких, например, полимеров, как полиэтилен и полиизобутилен. В этом случае формула (4.12) принимает хорошо известный вид ^{41, 42, 22}:

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}. \quad (4.13)$$

Таким образом, мы выразили среднюю квадратичную длину цепочки через молекулярные постоянные N , l , α , η и ε .

Если вращение сильно заторможено, то η близко к 1 и ε близко к 0, и формула (4.12) переходит в формулу С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля ³⁶

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{2}{1 - \eta}. \quad (4.14)$$

Эта формула применима к очень длинным и жёстким цепочкам.

Если вращение совершенно свободно, то $\eta = \varepsilon = 0$ и мы получаем из (4.12) формулу Эйринга ³⁵

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}. \quad (4.15)$$

Области применимости формул (4.13) — (4.15) с точностью до 5% показаны на рис. 8. Из формул (4.7) и (4.12) следуют и все остальные выражения, фигурирующие в литературе ^{37, 38, 39}. Здесь мы не будем на этом останавливаться (см. ⁴⁴).

Развитый авторами этой статьи метод вычисления $\bar{h}^2$ применим и к цепочкам, состоящим из различных звеньев. Так, для цепочек, состоящих из двух чередующихся типов связей, которые характеризуются различными средними косинусами угла вращения η_1 и η_2 ($\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0$), получаем:

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 - \eta_1 \eta_2}{(1 - \eta_1)(1 - \eta_2)}. \quad (4.16)$$

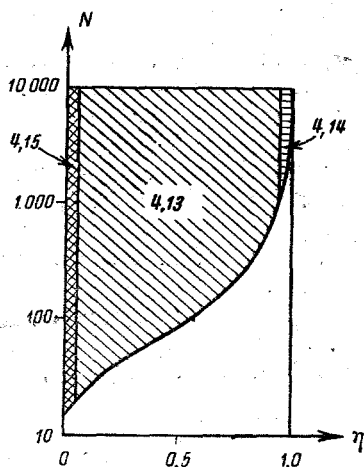


Рис. 8. Области применения формул (4.13) — (4.15) (с точностью до 5%).

*) Формула (4.12) относится к цепочкам, у которых все R -группы подвешены с одной и той же стороны. Очевидно, что размеры цепочек с асимметричными привесками должны существенно зависеть от стереоизомерии в цепочке. См. об этом ниже.

Легко видеть, что при $\eta_1 = \eta_2 = \eta$ формула (4.16) переходит в более простое выражение (4.13).

Наибольший интерес среди задач такого типа представляет сравнение длины цепочек транс-полиизопрена (натурального каучука) и цис-полиизопрена (гуттаперчи). Такое сравнение было проведено Уоллом⁴⁷ и Бенуа³⁸ для модели, не учитывающей заторможенности вращения, и дало следующие результаты:

$$\sqrt{\bar{h}^2} = 2,90 \cdot \sqrt{N} \text{ \AA} \quad (\text{транс}),$$

$$\sqrt{\bar{h}^2} = 2,01 \cdot \sqrt{N} \text{ \AA} \quad (\text{цис}).$$

Укажем для сравнения, что алифатическая цепочка со свободным вращением (см. (4.15)) имеет длину

$$\sqrt{\bar{h}^2} = 2,18 \cdot \sqrt{N} \text{ \AA}.$$

Таким образом, молекула каучука оказывается примерно на 44% длиннее молекулы гуттаперчи. Недавно Маркович³⁰, оставаясь в рамках модели Уолла, провёл более детальное исследование зависимости размеров молекул полибутадиенового типа от процентного содержания в них цис- и трансконфигураций (а также от соотношения сочленений типа 1,2 и 1,4). Однако ввиду грубости использованной модели (пренебрежение заторможенностью вращения) всем этим результатам не следует придавать особого количественного значения.

Необходимо подчеркнуть, что формулы (4.12) — (4.15) применимы только к длинным цепочкам с $N \gg 1$. При малых N получаются иные выражения. Например, вместо (4.13) из (4.7) получаем⁴⁴:

$$\bar{h}^2 = Nl^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} - 2l^2 \frac{\cos \alpha \cdot (1 + \eta^2) + 2\eta}{(1 - \cos \alpha)^2 (1 - \eta)^2} + \Delta \quad (4.17)$$

(где членом Δ практически во всех случаях можно пренебречь). Непонимание этого обстоятельства приводит к ошибкам. Так, в недавней работе Уббелоде и Вудворд⁴⁸ сделана попытка применить формулу (4.13) к низкомолекулярным парафинам до н-октана ($N=7$). Согласно (4.11) величина η в формуле (4.13) должна убывать с ростом температуры. Тем самым должна убывать и величина $\bar{h}^2$. Рассмотрев экспериментальные данные по вязкости парафинов в газобразном состоянии, не дающие этого убывания, Уббелоде и Вудворд приходят к выводу о неправильности существующих представлений о характере потенциала $U(\varphi)$ (ср.⁴⁹). В действительности к этому случаю формула (4.13) неприменима и вместо неё нужно пользоваться формулой (4.16). Легко показать, что при правильном расчёте в интервале температур от $+80$ до $+200^\circ \text{C}$, к кото-

рому относятся обсуждаемые данные, не должно быть существенной зависимости $\bar{h}^2$ от температуры. Поэтому эти данные несколько не противоречат общепринятым представлениям о потенциале торможения $U(\varphi)$.

Изложенная теория показывает, что реальные полимерные молекулы сильно закручены и имеют клубкообразную форму. Это, однако, не относится к цепочкам с небольшими значениями N . В. Н. Цветков и В. А. Маринин⁵⁰ исследовали явление Керра в растворах спиртов $C_nH_{2n+1}OH$ с n от 3 до 26 и установили, что эти молекулы не имеют заметного закручивания и практически представляют собой достаточно жёсткие образования. О том же говорят данные по колебательным спектрам n -парафинов⁵¹.

С другой стороны, имеется множество разнообразных экспериментальных доказательств сильной закрученности длинных полимерных цепочек в растворах.

Убедительным непосредственным подтверждением такой закрученности является работа В. Н. Цветкова и Э. В. Фрисман^{52, 6}, установивших, что двойное лучепреломление полистирола в магнитном поле убывает с ростом степени полимеризации. Это показывает, что более длинные цепочки сильнее закручены и поэтому более изотропны, чем короткие. Очевидно, что если бы закручивания не было, двойное лучепреломление должно было бы линейно возрастать с увеличением степени полимеризации.

Изучение динамооптического эффекта в растворах полиизобутилена (В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман^{53, 6}) показывает, что собственная анизотропия молекулы полимера в растворе имеет тот же порядок величины, что и анизотропия мономера, как и должно быть для статистически свёрнутой цепочки.

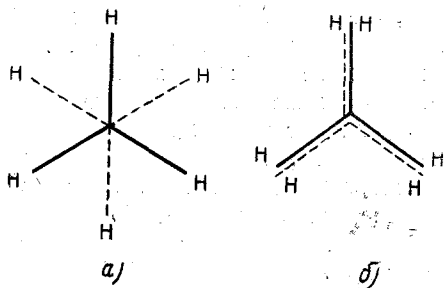
О сильной свёрнутости цепочки говорят и данные по вязкости и диффузии растворов полимеров. Непосредственные определения размеров молекул полимеров в растворах по угловой асимметрии интенсивности рассеянного света⁵⁴ и методом, предложенным недавно В. Н. Цветковым⁵⁵, также дают результаты, подтверждающие вывод о сильной закрученности цепочки (см. об этом более подробно в разделе 7).

5. ПОВОРОТНО-ИЗОМЕРНАЯ ТЕОРИЯ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Определение потенциальной функции внутреннего вращения $U(\varphi)$ в общем виде сопряжено со значительными трудностями. В этом параграфе мы рассмотрим основные факты, относящиеся к внутреннему вращению вокруг единичных связей и его влиянию на размеры и гибкость полимерных цепочек.

Как показали исследования термодинамических свойств низкомолекулярных веществ, содержащих единичные связи, внутреннее вращение в молекулах всегда в той или иной степени заторможено^{56, 57}.

Причиной торможения является отталкивание несвязанных атомов, приводящее большей частью к более стабильной трансконфигурации молекулы. Так, например, у этана конфигурация, изображённая на рис. 9, а, является более стабильной, чем изображённая на рис. 9, б.



Разность энергий этих конфигураций этана составляет 2750 кал/моль. Экспериментальные значения величины потенциальных барьеров внутреннего вращения, полученные из термодинамических данных, в случае углеводородов удовлетворительно воспроизводятся эмпирическим соотношением⁵⁸

Рис. 9. Молекула этана: а) трансконфигурация, б) дисконфигурация.

$$U = \sum_{i,k} \frac{C_{ik}}{r_{ik}^5}, \quad (5.1)$$

где C_{ik} — постоянные, r_{ik} — расстояние между несвязанными атомами i и k . Недавно была сделана попытка обосновать эту зависимость на основе рассмотрения электростатического взаимодействия квадрупольных — квадрупольного взаимодействия⁵⁹. Эта попытка встретила возражения⁶⁰. Повидимому, силы, тормозящие внутреннее вращение, не сводятся к какому-нибудь одному определённому типу^{61, 62, 63}. Их характер и порядок величины их энергии, вероятно, те же, что и в случае межмолекулярного взаимодействия.

Приближённая форма функции $U(\varphi)$ для этана может быть записана в виде

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos 3\varphi), \quad (5.2)$$

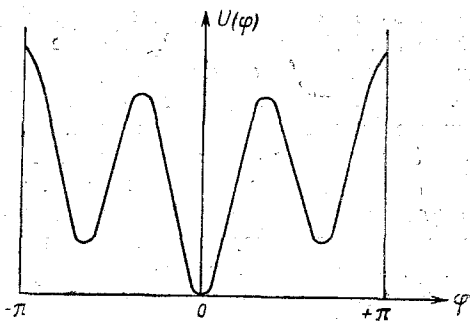


Рис. 10. Потенциал внутреннего вращения в молекуле этана.

где U_0 — значение потенциального барьера (рис. 10). В случае, когда имеется только одна устойчивая конфигурация, потенциал $U(\varphi)$ имеет вид³⁶ (рис. 11)

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 (1 - \cos \varphi). \quad (5.3)$$

Если молекула лишена осевой симметрии, то внутреннее вращение приводит к появлению нескольких энергетически неэквивалент-

ных конфигураций, так называемых поворотных изомеров¹⁰. Их свойства и строение могут быть изучены методами молекулярной оптики, спектроскопии и т. д.^{64, 65}.

Потенциалы (5.2) и (5.3) непригодны для характеристики внутреннего вращения при наличии поворотной изомерии (рис. 12). В этом случае можно воспользоваться, например, функцией такого типа⁴⁹:

$$U(\varphi) = \frac{1}{2} U_0 \{ x(1 - \cos \varphi) + (1-x)(1 - \cos 3\varphi) \} \quad (5.4)$$

(см. также⁴²). Имеется ряд попыток применения этих приближённых выражений к расчёту величины $\eta = \overline{\cos \varphi}$ в случае полимерных цепочек. Впервые заторможенное вращение в таких цепях было рассмотрено в цитированной работе С. Е. Бреслера и Я. И. Френкеля³⁶, которые ограничились рассмотрением крутильных колебаний около единственного положения равновесия — потенциалом (5.3). Вычисление η с помощью функции $U(\varphi)$ (5.3) может быть проведено в конечном виде. Из (4.11) и (5.3) следует³⁸:

$$\eta = -i \frac{J_1\left(i \frac{U_0}{2kT}\right)}{J_0\left(i \frac{U_0}{2kT}\right)}, \quad (5.5)$$

где J — бесселевы функции.

Расчёт η с помощью (5.4) требует численного интегрирования. Дальнейшее уточнение вида $U(\varphi)$ затруднительно и должно привести к очень громоздким расчётам.

Рис. 12. Потенциал внутреннего вращения при наличии поворотной изомерии.

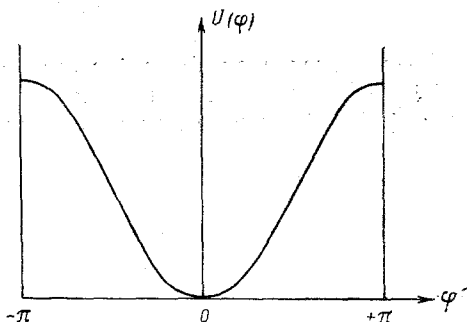
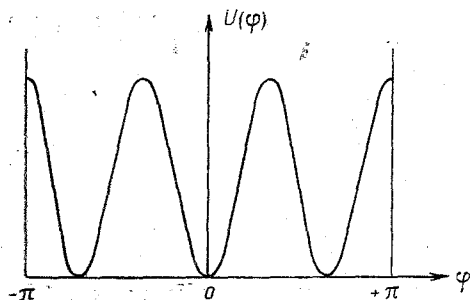


Рис. 11. Потенциал внутреннего вращения при наличии только одной стабильной конфигурации.

Внутреннее вращение в полимерных цепях всегда приводит к энергетически неэквивалентным конфигурациям, так как наибольшая симметрия элемента полимерной цепочки есть C_i или C_2 . Вместо того, чтобы рассматривать непрерывную потенциальную функцию $U(\varphi)$ типа (5.4) или какого-нибудь более сложного вида, можно считать линейный полимер смесью поворотных изомеров^{66, 67}.

В нулевом приближении примем, что каждая связь может иметь лишь определённые положения равновесия с дискретными значениями φ_i . Например, выделив одну связь С—С в молекуле полиэтилена, мы напомним его формулу в виде



При вращении около этой связи получаются поворотные изомеры t , d и l (рис. 13а), подобные поворотным изомерам n -бутана (рис. 13б). Трансизомер наиболее устойчив.

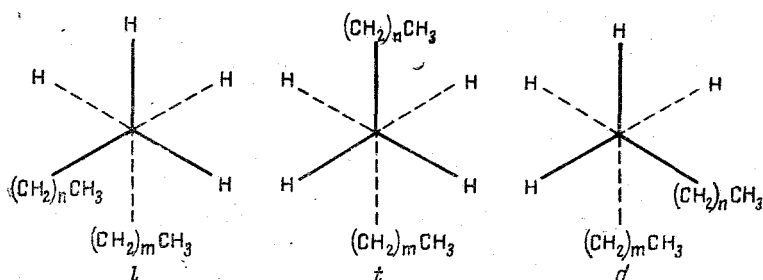


Рис. 13а. Поворотная изомерия о полиэтилене.

Очевидно, что интегрирование (4.11) в этом случае можно приблизительно заменить значительно более простым суммированием

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cos \varphi_i}{\sum_{i=1}^n g_i} \quad *), \quad (5.6)$$

*) В следующем приближении, учитывая малые крутильные колебания около положения равновесия для каждого поворотного изомера, получаем при потенциальных барьерах U_i , много больших kT ,

$$\eta = \frac{\sum_{i=1}^n g_i \cos \varphi_i \left(1 - \frac{kT}{U_i}\right)}{\sum_{i=1}^n g_i}$$

(см. 67).

где g_i — статистический вес i -го изомера,

$$g_i = e^{-\frac{F_i}{kT}}, \quad (5.7)$$

F_i — свободная энергия изомера. В приближении, не учитывающем крутильных колебаний, разность свободных энергий поворотных изомеров равна разности их внутренних энергий: $\Delta F_i \cong \Delta U_i$. Если

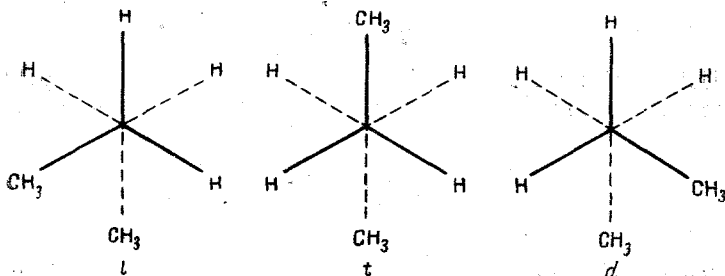


Рис. 136. Поворотная изомерия в n -бутане.

бы поворотной изомерии не было и все g_i были равны друг другу, мы получили бы

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos \varphi_i \quad (5.8)$$

и если минимумы энергии расположены на одинаковых расстояниях друг от друга, то

$$\eta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \cos \frac{2\pi}{n} i = 0, \quad (5.8a)$$

т. е. при сколь угодно высоких потенциальных барьерах $\eta = 0$, как и в случае совершенно свободного вращения.

Таким образом, в термодинамически равновесном состоянии величины η и ε , а следовательно, и степень свёрнутости цепочки определяются не высотами потенциальных барьеров, разделяющих поворотные изомеры, но разностями энергий последних. Кинетическое поведение цепочки, т. е. её релаксационные свойства, должно, конечно, существенным образом зависеть от барьеров внутреннего вращения.

При заданной температуре полимерная цепочка может быть охарактеризована определённым значением константы равновесия поворотных изомеров. Допустим, что цепочка состоит из N звеньев. N_1 звеньев находится в положении φ_1 , N_2 — в положении φ_2 и т. д.

Тогда

$$N_i = \frac{N e^{-\frac{F(\varphi_i)}{kT}}}{\sum_{j=1} e^{-\frac{F(\varphi_j)}{kT}}}, \quad (5.9)$$

$$\sum_i N_i = N.$$

При данных значениях N_i поворотные изомеры могут распределяться по цепочке большим числом различных способов. Это число равно

$$\frac{N!}{\prod_i N_i!}. \quad (5.10)$$

Всем этим распределениям отвечает одна и та же энергия цепочки и поэтому они равновероятны. Каждому распределению соответствует определённое значение «длины» цепочки h . Однако это не значит, что все значения h от 0 до максимального равновероятны, так как разным значениям h отвечают разные числа распределений.

Очевидно, что в принципе возможно вывести формулу для средней квадратичной длины цепочки типа (4.13), задавшись с самого начала статистическими весами поворотных изомеров. Эта задача решается методом цепей Маркова^{17, 18} и была рассмотрена одним из нас в работе⁶⁷ для плоского случая. Результат расчёта, естественно, оказался отвечающим формуле (4.13). Аналогичным образом, очевидно, может быть выведена и функция распределения длин цепочек.

Мы видим, что степень закрученности полимерной цепочки — её термодинамическая гибкость — оказывается явной функцией статистических весов поворотных изомеров и, тем самым, температуры. В самом деле, фактор $\frac{1+\eta}{1-\eta}$ в формуле (4.13) может быть представлен в виде

$$\frac{1+\eta}{1-\eta} = \frac{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{F(\varphi_i)}{kT}} (1 + \cos \varphi_i)}{\sum_{i=1}^n e^{-\frac{F(\varphi_i)}{kT}} (1 - \cos \varphi_i)}. \quad (5.11)$$

Рассмотрим некоторые простейшие случаи. Для полимеров типа полиэтилена и полиизобутилена имеем: $\varphi_1 = 0^\circ$, $\varphi_2 = 120^\circ$, $\varphi_3 = 240^\circ$.

Отсчитывая свободную энергию от значения $F(\varphi_1)$, имеем: $F(\varphi_1) = 0$, $F(\varphi_2) = F(\varphi_3) = \Delta F \cong \Delta U$. Следовательно,

$$\frac{1 + \eta}{1 - \eta} = \frac{2 + e^{-\frac{\Delta U}{kT}}}{3e^{-\frac{\Delta U}{kT}}} \quad (5.11a)$$

Чем меньше ΔU , тем ближе η к нулю и тем больше степень закрученности цепочки. Из наглядных стереохимических соображе-

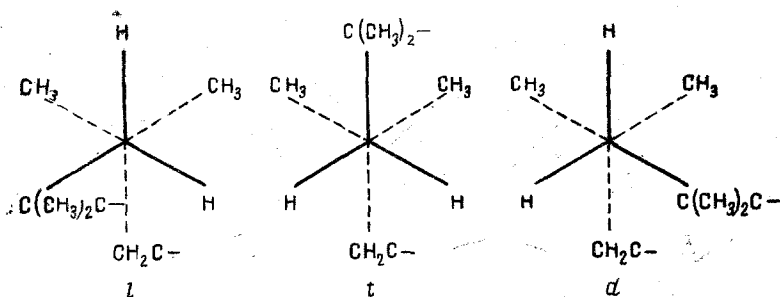


Рис. 13в. Поворотная изомерия в полиизобутилене.

ний очевидно, что цепочка полиизобутилена должна быть более закрученной (обладать большей термодинамической гибкостью), чем цепочка полиэтилена.

В самом деле, поворотные изомеры полиизобутилена отличаются друг от друга очень мало (рис. 13в), в то время как у полиэтилена они существенно разнятся (рис. 13а). На рис. 14 показан примерный ход потенциальных кривых $U(\varphi)$ для полиэтилена и полиизобутилена.

Степень свёрнутости полимерных цепочек с асимметричными привесками (полистирол, поливинилхлорид, поливинилловый спирт и т. д.), построенных по схеме $(-\text{CH}_2 - \text{CHR} -)_n$, существенно зависит от того, расположены R -группы по разные или по одну и ту же сторону от цепочки. В первом случае

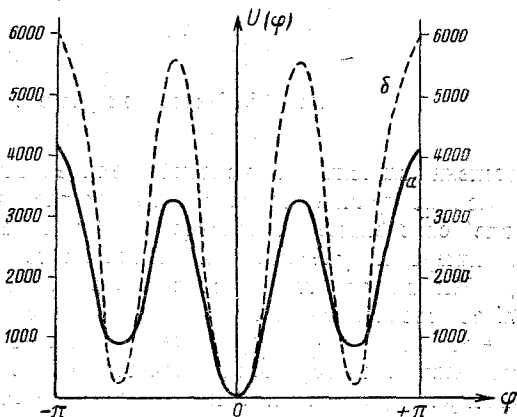


Рис. 14. Потенциал внутреннего вращения в полиэтилене (кривая а) и полиизобутилене (кривая б).

(*dl*-конфигурация, см. рис. 15, *а*) размеры цепочки должны быть больше, чем во втором случае (*dd*-конфигурация, см. рис. 15, *б*).

Повидимому, в большинстве полимеров рассматриваемого типа стереоизомеры распределены вдоль цепочки более или менее беспорядочным образом. Однако, например, в поливинилхлориде осуществляется упорядоченное *dl*-расположение привесков^{1, 71}. Возможно, что стереоизомерия в полимерных цепочках до некоторой

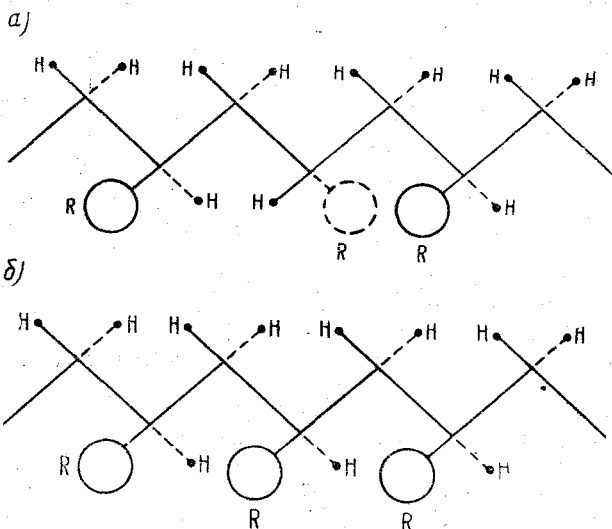


Рис. 15. Стереоизомерия в полистироле.

степени зависит от условий полимеризации и что это является одной из причин, обуславливающих различную вязкость и различную способность к кристаллизации образцов одного и того же полимера, полученных при различных температурах.

Мы видим, что простые стереохимические соображения позволяют сделать существенные выводы о свойствах цепочки. В то же время поворотной-изомерная теория даёт возможность и для более детальных количественных расчётов η и ε . Исходя из эмпирической формулы (5.1) и известных экспериментальных значений потенциальных барьеров для молекул этана и пропана, можно определить постоянные C_{ik} , характеризующие взаимное отталкивание групп Н и Н, Н и CH_3 , CH_3 и CH_3 . Имеем:

$$C_{\text{H}, \text{H}} = 4,4 \cdot 10^5 \frac{\text{кал} \cdot \text{\AA}^5}{\text{моль}}, \quad C_{\text{H}, \text{CH}_3} = 7,6 \cdot 10^5 \frac{\text{кал} \cdot \text{\AA}^5}{\text{моль}},$$

$$C_{\text{CH}_3, \text{CH}_3} = 13,1 \cdot 10^5 \frac{\text{кал} \cdot \text{\AA}^5}{\text{моль}}.$$

Рассчитанные с помощью этих значений потенциальные барьеры изобутана и тетраметилметана хорошо сходятся с опытом. В таблице I приведены результаты расчётов для нескольких полимеров⁶⁸.

Таблица I

Полимер	Связь, около которой осуществляется вращение	Поворотные изомеры, в градусах	ΔU (кал/моль)	η
Полиэтилен	$H_2C - CH_2$	0, 120, 240	$\Delta U_{120} = \Delta U_{240} = 800$	0,5
Полиизобутилен	$H_2C - C(CH_3)_2$	0, 120, 240	$\Delta U_{120} = \Delta U_{240} = 180$	0,1
Полиизопрен (1,4) цис (натуральный каучук)	$CH = CH$	180	(∞)	-1
	$CH - CH_2$	90, 270	$\Delta U_{270} = 0$	0,3 [*])
	$C(CH_3) - CH_2$	90, 270	$\Delta U_{270} = 0$	0,1 [*])
	$CH_2 - CH_2$	0, 120, 240	$\Delta U_{120} = \Delta U_{240} = 1000$	0,5

^{*}) В случае вращения вокруг единичной связи, соседней с двойной, из-за сглаженности потенциальной кривой (см. рис. 16) нельзя пользоваться формулой (5.6). Приведённые в таблице значения η получены с помощью численного интегрирования по формуле (4.11).

Жирным шрифтом выделены те поворотные изомеры, энергия которых принята за нулевую; ϵ в этих полимерах равно нулю.

Применённый метод расчёта даёт возможность наряду со значениями ΔU , η и ϵ определить и общий ход кривой $U(\varphi)$. Для вращения вокруг единичных связей, соседних с двойными, вид кривых $U(\varphi)$ существенно отличается от изображённого на рис. 12 и 14. На рис. 16 показана соответствующая кривая для вращения вокруг связи $=CH - CH_2$ — в каучуке и конфигурации, отвечающие минимумам и максимумам кривой. Вращение оказывается практически свободным в весьма широком интервале углов φ . В основе этого лежит стереохимия двойной связи — плоскостное расположение всех связей, с ней соседствующих. Такое расположение приводит к сглаживанию потенциальной кривой, так как конфигурации, выгодные

для одних пар взаимодействующих атомов, оказываются невыгодными для других.

В настоящее время ещё нет прямых экспериментальных доказательств существования поворотной изомерии в полимерах. На данной стадии исследования поворотной-изомерную теорию следует считать методом рассмотрения строения полимерных цепочек. Этот метод позволяет на основе простых стереохимических соображений связать физические свойства полимерных цепочек с их химическим строением. Поворотной-изомерная теория непосредственно применима

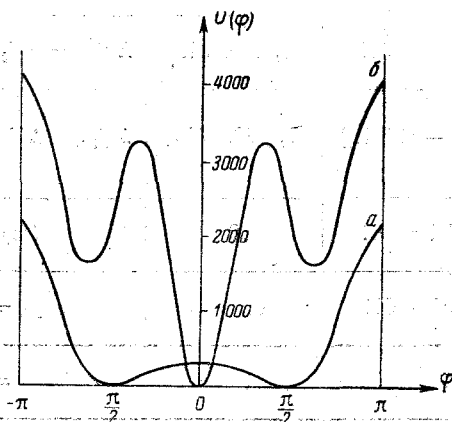


Рис. 16. Потенциал внутреннего вращения вокруг единичной связи, соседней (кривая *a*) и несоседней (кривая *b*) с двойной связью.

к изолированным полимерным цепочкам. Физические свойства полимеров в массе требуют для своего объяснения учёта наряду с поведением отдельных цепочек и межмолекулярного взаимодействия. Это взаимодействие должно очень сильно сказываться на виде потенциальной кривой внутреннего вращения — на значениях U_0 и ΔU — в случае полярных полимеров. Действительно, межмолекулярное взаимодействие здесь того же порядка, что и внутримолекулярное взаимное отталкивание несвязанных атомов, и величины U_0 и ΔU следует в этом случае рассматривать не как характеристики отдельной молекулы, но как характеристики среды в целом. Однако если полимер не содержит полярных групп, его свойства в массе должны быть более непосредственно связаны с поведением отдельных цепей. Так, высокоэластические свойства каучука evidentemente связаны с практически свободным вращением вокруг связей, соседних с двойными, установленным для изолированных цепочек.

Поворотной-изомерная теория относится к термодинамически-равновесным свойствам цепочек. Покажем, что вытекающие из этой

теории соображения позволяют количественно истолковать некоторые свойства полимеров в массе — плавление кристаллических полимеров.

Полимеры кристаллизуются либо при больших растяжениях, либо в нерастянутом состоянии. Существуют полимеры, кристаллизующиеся и тем и другим способом, а также полимеры, которые вообще не могут быть получены в кристаллической форме. Кристаллический полимер существенно отличается от кристаллического низкомолекулярного вещества. Полимер никогда не бывает

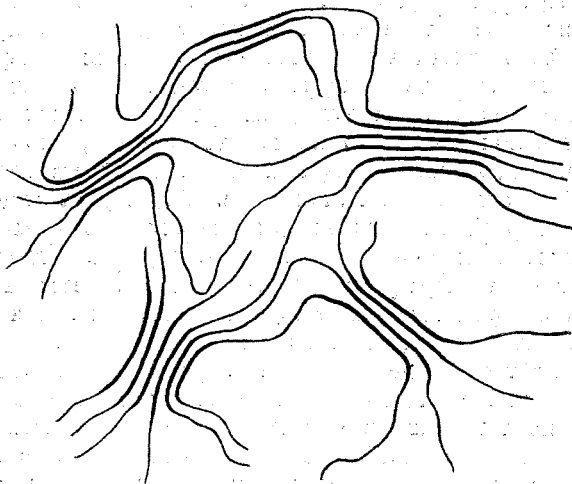


Рис. 17. Схема строения кристаллического полимера.

закристаллизован нацело. Не существует границы, разделяющей кристаллическую и аморфную фазы: одни и те же цепные молекулы проходят и через кристаллические и через аморфные области (рис. 17). Кристаллические участки могут обладать различными размерами в зависимости от условий кристаллизации (скорость охлаждения, температура, при которой происходит кристаллизация и т. д.). Размеры и степень упорядоченности кристаллитов, равно как и самый факт кристаллизации, могут быть установлены непосредственно методами рентгено- и электронографии, а также на основании макроскопических физических свойств образца. Вследствие различных размеров кристаллитов и различных степеней их упорядоченности полимер не обладает строго определённой температурой плавления кристаллов, но характеризуется более или менее широким интервалом $T_{пл}$. Характерно, что этот интервал отвечает значительно более низким температурам, чем этого можно было бы ожидать. Если мы будем экстраполировать значения $T_{пл}$ для

низкомолекулярных веществ, построенных из жёстких молекул к большим значениям молекулярных весов, то получим гораздо более высокие $T_{пл}$, чем наблюдаемые для высокополимеров. Значения $T_{пл}$ полимера практически не зависят от степени полимеризации. $T_{пл}$ кристаллических полимеров возрастает с увеличением степени растяжения. Дальнейшие сведения, относящиеся к этой весьма интересной главе физики полимеров, читатель найдёт в специальной литературе^{3, 7, 8, 69, 70, 71}.

Поворотнo-изомерная теория даёт возможность объяснить различия в температурах и теплотах плавления различных полимеров⁷². Эти различия весьма велики и имеют существенное практическое значение. Так, полистилен и гуттаперча в большой мере кристалличны при комнатной температуре и соответственно лишены высокоэластических свойств. Напротив, натуральный каучук кристаллизуется либо при достаточно низкой температуре, либо при растяжении, а полиизобутилен в нерастянutom состоянии вообще не может быть получен в кристаллическом виде. Упомянутые вещества являются углеводородами и энергия междумолекулярного взаимодействия в них должна быть одного и того же порядка. Отсюда следует, что различие в температурах плавления этих веществ связано главным образом с различием в энтропиях плавления. Плавление кристаллов сводится к исчезновению дальнего порядка. В данном случае речь идёт о дальнем порядке в расположении звеньев одной и той же цепи и в относительном расположении звеньев различных цепей. Мы полагаем, что в случае полимерных кристаллов энтропия плавления определяется прежде всего изменением в относительном расположении звеньев, принадлежащих к одной и той же цепочке. Относительным расположением звеньев различных цепочек определяется в основном скрытая теплота плавления. Примем, что в аморфном состоянии полимерная цепочка представляет собой смесь поворотных изомеров с различными свободными энергиями F_i . Статистическая сумма такой смеси может быть написана в виде

$$G = N! \prod_i \frac{g_i^{N_i}}{N_i!}, \quad (5.12)$$

где N — общее число звеньев цепочки, N_i — число звеньев с энергией F_i , $g_i = e^{-F_i/kT}$. Свободная энергия смеси равна

$$F = -kT \ln G \quad (5.13)$$

и при больших N и N_i

$$F = NkT \sum_i v_i \ln \frac{v_i}{g_i}, \quad (5.14)$$

где $v_i N = N_i$.

Энтропия цепочки

$$S = - \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_{V, N_i} = - Nk \sum_i v_i \ln \frac{v_i}{g_i} + NkT \sum_i v_i \frac{d \ln g_i}{dT}. \quad (5.15)$$

В состоянии термодинамического равновесия

$$v_i^{(0)} = \frac{g_i}{\sum_k g_k} \quad (5.16)$$

и

$$\left. \begin{aligned} F^{(0)} &= - NkT \ln \left(\sum_k g_k \right), \\ S^{(0)} &= Nk \left\{ \ln \left(\sum_k g_k \right) + T \frac{\partial}{\partial T} \ln \left(\sum_k g_k \right) \right\}, \\ U^{(0)} &= F^{(0)} + TS^{(0)} = N \frac{\sum_k g_k u_k}{\sum_k g_k} = N \bar{u}, \end{aligned} \right\} \quad (5.17)$$

$\bar{u}$ — внутренняя энергия, приходящаяся на звено, усредненная по всем поворотным изомерам.

Из рентгено- и электронографических исследований низкомолекулярных и высокомолекулярных углеводородов и их производных известно, что в кристаллическом состоянии они имеют транс-конфигурацию^{71, 73}. В этом состоянии

$$\left. \begin{aligned} F_{\text{тр}} &= NF_1, \\ S_{\text{тр}} &= NS_1, \\ U_{\text{тр}} &= NU_1, \end{aligned} \right\} \quad (5.18)$$

где индекс 1 относится к единственному в данном случае транс-изомеру. Отсюда следует, что плавление кристаллического полимера связано со следующими изменениями термодинамических функций:

$$\left. \begin{aligned} \Delta F &= F^{(0)} - F_{\text{тр}} = - NkT \ln \left(\sum_k x_k \right), \\ \Delta S &= Nk \left\{ \ln \left(\sum_k x_k \right) + \frac{\Delta \bar{U}}{kT} \right\}, \\ \Delta U &= N \cdot \Delta \bar{U}, \end{aligned} \right\} \quad (5.19)$$

где

$$x_k = \frac{g_k}{g_1} = e^{-\frac{F_k - F_1}{kT}} = e^{-\frac{\Delta F_k}{kT}} \cong e^{-\frac{\Delta U_k}{kT}} \quad (5.20)$$

В точке плавления справедливо соотношение

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta Q}{\Delta S'} = \frac{\Delta U + p \cdot \Delta V + \Delta E}{\Delta S + \Delta \Sigma}, \quad (5.21)$$

где ΔQ — изменение теплосодержания (скрытая теплота плавления), p — давление, ΔV — изменение объема, ΔE — изменение энергии междумолекулярного взаимодействия, ΔS — изменение внутренней энтропии цепей, $\Delta \Sigma$ — изменение междумолекулярной энтропии. Членом $p\Delta V$ можно пренебречь. Кроме того, мы пренебрегаем величиной $\Delta \Sigma$ по сравнению с ΔS , т. е. как уже указывалось выше, мы считаем, что при плавлении главную роль играет изменение внутримолекулярной энтропии. В самом деле, экстраполируя зависимость $T_{\text{пл}}$ от N для жестких низкомолекулярных парафинов, мы получим для полимеров значительно более высокие температуры плавления, чем те, которые имеют место на самом деле. Это объясняется тем, что для жестких молекул $\Delta S = 0$, а для полимеров ΔS , напротив, велико. Для жестких цепочек мы имели бы

$$T_{\text{пл}}^* = \frac{\Delta E}{\Delta \Sigma},$$

а для гибких

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta E + \Delta U}{\Delta S + \Delta \Sigma}.$$

Так как

$$T_{\text{пл}} \ll T_{\text{пл}}^*,$$

то

$$\Delta U \cdot \Delta \Sigma \ll \Delta E \cdot \Delta S,$$

т. е.

$$\Delta \Sigma \ll \frac{\Delta E}{\Delta U} \Delta S.$$

Величины ΔE и ΔU одного порядка, поэтому указанное неравенство означает, что

$$\Delta \Sigma \ll \Delta S.$$

В самом деле, поскольку внутренних степеней свободы в полимерной цепочке гораздо больше, чем внешних, то, естественно, что главная часть изменения энтропии при плавлении связана именно с внутренними степенями свободы (ср. ⁷⁴).

С учётом сделанных упрощений имеем:

$$kT_{\text{пл}} \cdot \ln \left(\sum_k x_k \right) = \Delta \epsilon, \quad (5.22)$$

где

$$N\Delta \epsilon = \Delta E.$$

В таблице I приведены вычисленные нами значения ΔU для некоторых простейших полимеров. Уравнение (5.22) и таблица I позволяют, исходя из экспериментального значения интервала $T_{\text{пл}}$, например каучука (от -45°C до $+15^\circ\text{C}^{70}$), подсчитать соответствующий ему интервал значений $\Delta \epsilon$: от 750 до 1000 калорий на моль изопрен единиц.

Теплота плавления каучука

$$\Delta Q = \Delta \epsilon + \overline{\Delta U}$$

оказывается лежащей в интервале 950—1250 кал/моль изопреновых единиц. Экспериментальное значение, оценённое Парксом⁷⁵, исходя из данных по плавлению частично закристаллизованного каучука⁷⁶, составляет 1200 кал/моль изопреновых единиц. Считая, что для полиэтилена и полиизобутилена $\Delta \epsilon$ имеет примерно то же значение, что и для каучука, и пользуясь данными таблицы I, получаем следующие значения температуры и скрытой теплоты плавления для этих полимеров (см. табл. II).

Таблица II

Полимер	$T_{\text{пл}}^\circ \text{C}$ вычисленная	$T_{\text{пл}}^\circ \text{C}$ эксперимен- тальная	ΔQ кал/моль связей вычис- ленная	ΔQ кал/моль связей экспе- риментальная
Полиэтилен	$+50 \div +110$	$+60 \div +120^{70}$	$600 \div 700$	800^{77}
Полиизобу- тилен	$-90 \div -40$	Не кристалли- зуется $T_{\text{пл}} < T_{\text{стекл}} =$ $= -70^\circ\text{C}$	$400 \div 500$	—
Натуральный каучук	—	$-45 \div +15^{70}$	$400 \div 500$	300^{76}

Очевидно, что предположение о постоянстве $\Delta \epsilon$ для всех углеводородных полимеров не может считаться вполне законным, так как изменение энергии при кристаллизации зависит не только от энергии междумолекулярного взаимодействия, но и от того, насколько

сильно меняется при кристаллизации плотность образца, т. е. от фактора упаковки. Поэтому большая кристалличность полиэтилена по сравнению с полиизобутиленом или натуральным каучуком объясняется не только меньшей гибкостью его молекул, но и лучшей упаковкой. Фактор упаковки ответственен также за различия между кристалличностью натурального каучука и гуттаперчи.

Таким образом, мы считаем механизм плавления кристаллического полимера непосредственно связанным с гибкостью цепочки. Полимеры плавятся при сравнительно низких температурах вследствие значительного возрастания энтропии при переходе к аморфному состоянию благодаря возникновению смеси поворотных изомеров. Чем более гибкой является цепочка, т. е. чем меньше разности энергий поворотных изомеров ΔU , тем больше свёрнутых поворотных изомеров в смеси и тем ниже температура плавления полимера. Согласно поворотной-изомерной теории $T_{пл}$ не зависит от степени полимеризации N , если последняя достаточно высока.

6. СТАТИСТИКА РЕАЛЬНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МОЛЕКУЛ

Как мы уже указывали выше (см. раздел 2) обычная статистика линейных полимеров по существу описывает конфигурации, которые принимает бесконечно тонкая нить. Именно с этим и связано то обстоятельство, что классическая функция распределения для расстояния между концами цепочки

$$W(h) h^2 dh = \left(\frac{3}{2\pi NA^2} \right)^{3/2} 4\pi e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}} h^2 dh \quad (6.1)$$

$$\left(A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)$$

полностью аналогична функции распределения для расстояния, пройденного свободно диффундирующей частицей за время $t = N$, при условии, что коэффициент диффузии

$$D = \frac{1}{6} A^2.$$

На самом деле различные части этой нити взаимодействуют между собой. В первую очередь нас интересует главная часть этого взаимодействия, заключающаяся в том, что ни одна пара звеньев цепочки не может одновременно находиться в одном и том же элементе объёма (так называемые объёмные эффекты). В аналогии с движением диффундирующей частицы это означает, что частица обязана диффундировать так, чтобы ни разу не попасть дважды в одно и то же место. Таким образом, речь идёт о диффузии частицы, не пересекающей своего пути. При этом из всего набора априори равновероятных конфигураций, которые может принимать полимерная цепочка, оказывается запрещённым большое число конфигураций.

Так как реально могут осуществляться только конфигурации, при которых ни одна пара звеньев не попадает в одну и ту же точку, то число запрещённых конфигураций оказывается весьма большим даже при сравнительно малых плотностях звеньев внутри полимерного клубка. Совершенно очевидно, что так как плотность звеньев больше у сильно свёрнутых конфигураций, чем у вытянутых, то именно среди первых окажется наибольшее число запрещённых конфигураций. Это означает, что объёмные эффекты уменьшают относительное число сильно свёрнутых конфигураций и тем самым увеличивают средние размеры цепочки. Теоретический расчёт этого увеличения средних размеров и представляет собой основную задачу теории объёмных эффектов.

Выше мы видели, что существование в цепочке фиксированных валентных углов и заторможенность внутреннего вращения также приводят к увеличению средних размеров цепочки. Однако учёт этих факторов не меняет общего вида функции распределения $W(h)$ (уравнение (6.1)), а отражается лишь на выражении для A^2 : для свободно сочленённой цепочки $A^2 = l^2$, для цепочки с фиксированными валентными углами

$$A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha},$$

для цепочки с фиксированными валентными углами и заторможенным внутренним вращением:

$$A^2 = l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta}.$$

Естественно было прежде всего попытаться учесть и объёмные эффекты, сохранив функцию типа (6.1) и изменив лишь соответствующим образом A^2 . Ясно, однако, что такого рода попытки представляют собой лишь чрезвычайно грубое приближение, так как гауссова функция (6.1) применима лишь к описанию совокупности случайных актов, вероятности которых не зависят друг от друга. В то же время смысл объёмных эффектов как раз и состоит в том, что вероятность попадания какого-нибудь звена в рассматриваемый элемент объёма падает до нуля, если этот элемент уже занят другим атомом. Поэтому применение гауссовой статистики независимых случайных событий в этом случае незаконно. Однако первые попытки теоретического учёта объёмных эффектов делались на основе сохранения гауссовой функции.

Впервые вопрос об объёмных эффектах был рассмотрен в цитированной выше работе В. Куна¹¹. Основываясь на том, что влияние объёмных эффектов должно расти с увеличением степени полимеризации, Кун предложил пользоваться формулой (6.1), положив в ней:

$$A = A_0 \cdot N^{\epsilon},$$

где ϵ — некоторое малое положительное число. Тогда мы получим:

$$\bar{h}^2 = NA^2 = N^{1+2\epsilon} A_0^2. \quad (6.2)$$

При этом A_0 должно зависеть от объема звеньев. Ниже мы увидим, что формула типа (6.2) действительно должна иметь место, однако Кун не дал никаких рецептов вычисления ϵ и A_0 (и даже не показал, что ϵ действительно отлично от нуля) и поэтому его формула (6.2) носила ещё в значительной мере спекулятивный характер.

Дальнейшие шаги в этом направлении были предприняты в работах Бенуа^{31, 38} и Садрона^{25, 39}. Авторы этих работ предположили, что из-за объёмных эффектов часть окружности $A'A''$ (рис. 7) оказывается для рассматриваемого атома запрещённой. Тогда учёт объёмных эффектов эквивалентен учёту заторможенности внутреннего вращения, причём в этом случае

$$\eta = \frac{\sin B}{B},$$

где $2B$ — дуга окружности, не запрещённая сферическими эффектами. Если $B=0$, то $\eta=1$ (жёсткая цепочка), если $B=\pi$, то $\eta=0$ (свободное вращение). Однако вопрос о связи B с молекулярными постоянными и со степенью полимеризации остаётся в рассматриваемых работах совершенно открытым; поэтому полученные формулы практически ничего не дают. Следует отметить, что задолго до появления работ Бенуа и Садрона, идея о запрещённой объёмными эффектами области на окружности фигурировала в работе Ласковского и Бёрка⁷⁸. Однако в этой работе не дано ни зависимости $\bar{h}^2$ от B , ни какого-либо рецепта вычисления B для длинных цепочек. Вообще надо сказать, что все эти работы применимы скорее к учёту сферических препятствий, обусловленных взаимодействием соседних атомов, чем к объёмным эффектам в интересующем нас смысле.

Некоторые попытки обосновать возможность учёта объёмных эффектов при сохранении гауссовой функции и даже соотношения $\bar{h}^2 \propto N$ предприняли Монтролл²¹, а также Фриш, Коллинз и Фридман⁷⁹. Они учли невозможность перекрывания нескольких соседних звеньев цепочки. Ясно, что так как учёт любого взаимодействия между соседями не мешает разбиению цепочки на независимые статистические элементы, то мы сохраняем при этом гауссову функцию $W(h)$ и пропорциональность между $\bar{h}^2$ и N . Однако так как при этом мы фактически не учитываем объёмных эффектов как взаимодействия всех звеньев цепочки со всеми, то этот результат, вопреки мнению Монтролла²¹, не имеет отношения к свойствам реальных полимерных молекул. Отметим, что математический аппарат Монтролла также подвергался критике⁸⁰ (см. также⁸¹).

Наиболее серьезная попытка учесть объёмные эффекты, сохранив гауссово распределение $W(h)$, принадлежит Флори⁸². Флори исходил из того, что относительное число конфигураций цепочки, соответствующее заданному значению h , выражается гауссовой функцией $W_0(h)$, умноженной на долю конфигураций, не запрещённых объёмными эффектами, которую мы обозначим через $F(h)$:

$$W(h) = W_0(h) \cdot F(h). \quad (6.3)$$

Задача состоит в вычислении $F(h)$. Ясно, что объёмные эффекты именно потому и влияют на размеры цепочки, увеличивая их, что $F(h)$ имеет при различных h различные значения (тем больше, чем больше h). Однако Флори сразу же заменяет $F(h)$ на $F = \overline{F(h)}$, игнорируя то обстоятельство, что объёмные эффекты в различной степени влияют на различные конфигурации.

Далее Флори переходит к вычислению величины

$$F = \overline{F(h)}.$$

Применённый им метод легко обобщается так, чтобы его можно было использовать и для вычисления функции $F(h)$. Рассматривается малая область занимаемого цепочкой пространства, плотность сегментов*) в которой можно считать постоянной. Область разбивается на v_j ячеек и рассматривается вопрос о распределении в ней n_j сегментов.

Вероятность того, что $(k+1)$ -й сегмент столкнётся с одним из предыдущих, равна $\frac{k}{v_j}$. Отсюда легко видеть, что вероятность того, что ни одна пара сегментов не столкнётся, равна:

$$\overline{f_j} = \prod_{k=0}^{n_j-1} \left(1 - \frac{k}{v_j}\right) \cong e^{-\frac{n_j^2}{2v_j}}. \quad (6.4)$$

Пусть рассмотренная нами область представляет собой сферический слой радиуса s_j и толщины Δs_j , центр которого совпадает с центром инерции молекулы. Тогда

$$\begin{aligned} n_j &= n W(s_j) \Delta s_j, \\ v_j &= \frac{4\pi s_j^2 \Delta s_j}{v}, \end{aligned} \quad (6.5)$$

где $W(s_j)$ — вероятность того, что расстояние от какого-нибудь

*) Сегменты, о которых здесь идёт речь, не совпадают с упоминавшимися выше сегментами Куна. Их размеры меньше размеров сегментов Куна и приближаются скорее к размерам мономерного звена.

сегмента до центра тяжести молекулы равно s_j , n — общее число сегментов и v — объём одной ячейки.

Считая, что $W(s_j)$ — гауссова функция и подобрав её параметр так, чтобы $\overline{s_j^2} = \overline{R^2} = \frac{1}{6} \chi^2 NA^2$, где фактор χ показывает, во сколько раз изменились из-за объёмных эффектов размеры цепочки, получаем:

$$\ln F = \sum_j \ln \bar{f}_j = - \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{vn^2}{(\chi^2 NA^2)^{3/2}}. \quad (6.6)$$

Флори считает, что длина сегмента $l' = v^{1/3}$ и что $nl' = NA$. Тогда уравнение (6.6) переходит в уравнение

$$\ln F = - \frac{C \sqrt{N}}{\chi^3}, \quad (6.7)$$

где

$$C = \frac{27}{2^{7/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{l'}{A} \cong \frac{l'}{A}. \quad (6.7a)$$

Величина C не может быть вычислена в рамках теории Флори, поэтому количественные расчёты по формулам (6.6) и (6.7a) им не производились.

Вычисляемая таким образом величина F не зависит от h и, следовательно, с её помощью нельзя непосредственно учесть объёмные эффекты, пользуясь уравнением (6.3). Флори попытался обойти эту трудность тем, что ввёл рассмотрение конфигураций системы из G молекул. Общее число таких конфигураций, соответствующих заданному распределению h_i , равно:

$$\Omega = G! \prod_i \frac{\omega_i^{G_i}}{G_i!}. \quad (6.8)$$

Здесь $G_i!$ — число молекул с расстоянием между концами h_i , а ω_i — число конфигураций одной молекулы, соответствующих этому расстоянию.

Обозначив общее число конфигураций молекулы через ω_0 , а общее число конфигураций системы через Ω_0 и учитывая, что

$$\omega_i = \omega_0 \cdot W_0(h_i) \cdot F, \quad (6.9)$$

получаем (пользуясь формулой Стирлинга):

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = G \cdot \ln(F \cdot G) + \sum_i G_i \ln \frac{W_0(h_i)}{G_i}. \quad (6.10)$$

Величина F была определена выше; остаётся оценить второй член. Для оценки последнего Флори полагает, что поскольку без учёта

объёмных эффектов $G_{10} = G \cdot W_0(h_i)$, то с учётом их можно положить

$$G_i = G \cdot W_0\left(\frac{h_i}{x}\right), \quad (6.11)$$

где x имеет тот же смысл, что в уравнениях (6.6) и (6.7). Подставляя (6.7) и (6.11) в (6.10), нетрудно получить

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = G \left\{ -\frac{C\sqrt{N}}{x^3} + 3 \ln x - \frac{3(x^2 - 1)}{2} \right\}. \quad (6.12)$$

Уравнение для x получаем из условия максимума этого выражения, соответствующего максимуму энтропии

$$x^5 - x^3 = C\sqrt{N}. \quad (6.13)$$

Легко видеть, однако, что полученный Флори результат парадоксален. В самом деле, число конфигураций одной молекулы, как это следует из формул (6.9) и (6.7), является монотонной функцией от x , а число конфигураций системы из G не взаимодействующих молекул (уравнение (6.12)) имеет максимум при x , удовлетворяющем условию (6.13).

Это очевидное противоречие объясняется тем, что Флори учитывал влияние объёмных эффектов не единообразным способом. Если исходить из уравнения (6.9), то, как указал Гримлей⁸³, мы вместо (6.11) должны были бы пользоваться выражением

$$G_i = G \frac{W_0(h_i) \cdot F(h_i)}{\sum_j W_0(h_j) \cdot F(h_j)}. \quad (6.14)$$

Подстановка (6.14) в (6.10) даёт вместо (6.12):

$$\ln \frac{\Omega}{\Omega_0} = G \ln F. \quad (6.15)$$

Это выражение представляет собой монотонную функцию от x , и мы не можем получить из него никакого условия, аналогичного (6.13).

Возражая Гримлею, Флори⁸⁴ писал, что подстановка (6.14) незаконна, так как она сразу же ограничивает нас случаем наиболее вероятного распределения. Однако это возражение неосновательно, так как сам Флори тоже подставляет в (6.10) наиболее вероятное распределение (6.11), но не то, которое должно было бы следовать из его формулы (6.9).

За последнее время предпринято несколько попыток отойти от гауссовой функции, но сделанные при этом грубые приближения привели к тому, что полученные в этих работах формулы лишены

физического смысла. Указанные попытки принадлежат Германсу⁸⁵, Хадвигеру⁸⁶, Германсу, Кламкину и Ульману¹²² и Гримлею¹²³. Авторы первых трёх работ исходят из рекуррентного соотношения между функциями распределения для расстояний k -го и $(k+1)$ -го атомов от начала координат:

$$W(h+s, k+1) = \int W(h, k) \psi(s) ds, \quad (6.16)$$

где $\psi(s)$ — вероятность того, что звено, соединяющее k -й и $(k+1)$ -й атомы, характеризуется вектором s . Основная трудность состоит в подыскании подходящего выражения для функции $\psi(s)$, которая, вообще говоря, зависит от положения всех остальных атомов цепочки. Авторы рассматриваемых работ предположили, что функция $\psi(s)$ определяется средней плотностью остальных звеньев в рассматриваемой точке. Если бы эта плотность была равна нулю, то

$$\psi(s) ds = \frac{1}{2} \sin \vartheta d\vartheta,$$

где ϑ — угол между векторами h и s . Для того чтобы учесть наличие других звеньев, это выражение должно быть умножено на вероятность того, что звено, соединяющее k -й и $(k+1)$ -й атомы, будучи направлено под углом ϑ , не столкнется ни с каким другим звеном. Вместо подсчета этой последней вероятности авторы задали $\psi(s)$ по существу совершенно произвольным образом, вследствие чего все они получили неверные результаты.

Германс⁸⁵ не вычислил функцию $W(h)$ с учетом объемных эффектов и ограничился подсчетом $\bar{h}^2$, которое у него оказалось равным:

$$\bar{h}^2 = NA^2 \left(1 + \frac{0,78 \cdot v_0}{\sqrt{N \cdot A^3}} \right), \quad (6.17)$$

где v_0 — объем звена.

Согласно формуле (6.17) влияние объемных эффектов ослабевает по мере увеличения степени полимеризации N . Этот вывод явно ошибочен. В самом деле, влияние объемных эффектов, измеряемое отношением $\bar{h}^2$ к NA^2 , очевидно, должно определяться числом столкновений в единице объема цепочки. Если цепочка состоит из N звеньев, то число столкновений каждого звена со всеми остальными пропорционально средней концентрации звеньев,

$$\text{т. е. } \frac{Nv_0}{(NA^2)^{1/2}}.$$

Таким образом, общее число столкновений всех звеньев со всеми должно быть пропорционально

$$\frac{N^2 v_0}{(NA^2)^{1/2}} = \frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{A^3}.$$

Эта величина $\frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{A^3}$ и должна характеризовать роль объёмных эффектов в той или иной цепочке. Таким образом, ясно, что объёмные эффекты играют тем большую роль, чем больше число и объём звеньев и чем меньше A , т. е. чем больше гибкость цепочки. Очевидно, что полученное Германсом уравнение (6.17) противоречит указанному выше очевидному условию, а потому является ошибочным, что неудивительно ввиду произвольности его исходных предположений.

Уравнение, отличающееся от (6.17) только численным коэффициентом во втором члене, было получено также Гримлеем¹²², применившим несколько иной метод. По приведённым выше причинам работа Гримлея также ошибочна. Общим недостатком работ⁸⁵ и¹²² является то, что они фактически не рассматривают столкновения всех звеньев со всеми, а только столкновения всех остальных звеньев с последним звеном. Число этих столкновений пропорционально не $\frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{A^3}$, а $\frac{v_0}{\sqrt{N} A^3}$. Ясно, что это ведёт к недооценке объёмных эффектов.

В более поздней работе Германс и его соавторы¹²¹ несколько усовершенствовали свой метод, учтя, что плотность звеньев полимерной цепочки в окрестностях рассматриваемого звена больше их средней плотности, так как все звенья связаны друг с другом. Это изменило конечный результат таким образом, что влияние объёмных эффектов оказалось не зависящим от степени полимеризации

$$\bar{h}^2 = NA^2 \left(1 + 1,72 \frac{v_0}{A^3} \right). \quad (6.17a)$$

Из сказанного выше следует, что и эта формула неверна.

Хадвигер⁸⁶, сделав иное, чем Германс, но также произвольное предположение относительно вида функции $\psi(s)$, получил следующую функцию распределения:

$$W(h) h^2 dh = \text{const} \cdot e^{-\frac{3}{2NA^2} \left(h - \frac{\alpha NA}{3} \right)^2} h^2 dh, \quad (6.18)$$

где α — некоторый фактор, связанный с собственным объёмом звеньев и обращающийся в нуль, если объёмные эффекты отсутствуют. Теория Хадвигера не позволяет как-нибудь связать α с молекулярными величинами; из неё следует лишь, что $0 \leq \alpha < 1$. Из (6.18) получаем, что наиболее вероятное значение h равно:

$$h_0 = \frac{1}{6} \left(\alpha + \sqrt{\alpha^2 + \frac{24}{N}} \right) NA. \quad (6.19)$$

Если $\alpha = 0$, то $h_0 = \sqrt{\frac{2}{3}} NA^2$, как и должно быть (ср. (2.6a)).

Однако если $\alpha \neq 0$, то для больших N из (6.19) следует:

$$h_0 = \frac{1}{3} \alpha N A. \quad (6.20)$$

Этот результат означает, что с увеличением N цепочка начинает походить на трансцепочку, для которой $h_0 \propto N$. Очевидно, что это неверно, так как по мере увеличения степени полимеризации цепочка должна всё больше закручиваться, отклоняясь тем самым от вытянутого транссостояния.

По той же причине следует признать несостоятельной попытку Симха⁸⁷ применить к рассмотрению проблемы объёмных эффектов уравнение (2.25)

$$\bar{h}^2 = c_1 N + c_2 N^2,$$

основанное на отсутствии сферической симметрии функции $\tau_k(1_k)$.

Ясно, что и в этом случае мы приходим к нелепому результату — постепенному приближению цепочки к транссостоянию по мере роста степени полимеризации.

Таковы основные имеющиеся в литературе попытки учёта объёмных эффектов. Мы не будем подробно останавливаться на преимущественно качественных работах Тэйлора⁴⁹ и Симха⁸⁸, на чисто феноменологической работе Орра⁸⁹ и на неудачной попытке Брайанта⁹⁰, от которой сам автор впоследствии⁹¹ отказался.

Последняя по времени попытка учёта влияния объёмных эффектов на размеры молекул полимеров в растворе принадлежит авторам настоящей статьи⁹².

Наш метод основан на уравнениях (6.3), (6.4) и (6.5), предложенных Флори, однако в отличие от этого автора мы не заменяли долю конфигураций, не запрещённых объёмными эффектами, её средним значением.

Таким образом мы имеем:

$$W(h) h^2 dh = W_0(h) F(h) h^2 dh, \quad (6.21)$$

где

$$W_0(h) = \text{const} \cdot e^{-\frac{3h^2}{2NA^2}}. \quad (6.21a)$$

Рассмотрим, следуя Флори, элемент объёма $x, x + dx; y, y + dy; z, z + dz$ и разобьём его на v ячеек размером в одно звено; тогда

$$v = \frac{dx dy dz}{v_0},$$

где v_0 — объём звена.

Обозначим число звеньев в рассматриваемом элементе объёма, при условии, что расстояние между концами цепочки равно h , через

$n(x, y, z; h) = N \cdot W(x, y, z; h)$. Тогда, пользуясь уравнениями (6.4) и (6.5), получаем:

$$\ln F(h) = -2\pi N^2 v_0 \int_0^\infty W^2(s; h) \cdot s^2 ds, \quad (6.22)$$

где $W(s; h)$ — вероятность того, что в молекуле, расстояние между концами которой равно h , какое-нибудь звено отстоит от центра тяжести цепочки на расстояние s .

Будем считать функцию $W(s; h)$ гауссовой с параметром, зависящим от h^* :

$$W(s; h) = \left(\frac{\beta(h)}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2(h) \cdot s^2}. \quad (6.23)$$

Параметр $\beta(h)$ определим из того условия, что $\overline{s^2}$ должно равняться среднему квадратичному радиусу инерции цепочки с фиксированным расстоянием между концами h (см. раздел 3).

Для гауссовой цепочки с фиксированным расстоянием между концами из (3.20) имеем:

$$(\overline{R_h^2})_0 = \frac{1}{12} N A^2 + \frac{1}{12} h^2. \quad (6.24)$$

Объёмные эффекты должны увеличивать и h и R в одно и то же количество раз κ . Поэтому с учётом объёмных эффектов

$$\overline{R_h^2} = \frac{\kappa^2}{12} N A^2 + \frac{1}{12} h^2 \quad (6.25)$$

Из условия

$$\overline{s^2} = \frac{3}{2\beta^2} = \overline{R_h^2} = \frac{\kappa^2}{12} N A^2 + \frac{1}{12} h^2$$

получаем:

$$\beta^2(h) = \frac{18}{\kappa^2 N A^2 + h^2}. \quad (6.26)$$

Отсюда

$$\ln F(h) = - \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{N^2 v_0}{2} \frac{1}{(\kappa^2 N A^2 + h^2)^{3/2}} \quad (6.27)$$

*) Можно показать¹²³, что в пренебрежении объёмными эффектами функция распределения плотности сегментов относительно центра тяжести приблизительно гауссова.

Считая, что она сохраняет такой характер и при учёте объёмных эффектов, мы не делаем большой ошибки, так как результат почти не зависит от вида этой функции⁸².

и

$$W(h) h^2 dh = \text{const} \cdot e^{-\frac{3h^2}{2NA^2} - \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}}\right)^3 \frac{N^2 v_0}{2} \frac{1}{(x^2 NA^2 + h^2)^{3/2}}} h^2 dh. \quad (6.28)$$

Из (6.28) получаем для наиболее вероятного значения h следующее уравнение (справедливое при $x \gg 1$):

$$h_0^2 = NA^2 \left\{ \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/5} - x^2 \right\}. \quad (6.28a)$$

С другой стороны,

$$h_0^2 = x^2 NA^2. \quad (6.28b)$$

Сопоставляя (6.28a) и (6.28b), получаем, что

$$x^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/5}. \quad (6.29)$$

Таким образом, среднее квадратичное расстояние между концами цепочки, которое из-за остроты и симметричности максимума функции распределения (6.28) практически совпадает с квадратом его наиболее вероятного значения, равно:

$$\bar{h}^2 = NA^2 \cdot \frac{1}{2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3} \right]^{2/5}, \quad (6.30)$$

где

$$A = l \left(\frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{1/3}.$$

Это уравнение справедливо лишь для достаточно больших объёмных эффектов, поэтому не следует удивляться, что при $v_0 \rightarrow 0$ $\bar{h}^2$ стремится к нулю, а не к NA^2 .

Для меньших объёмных эффектов получаем:

$$\bar{h}^2 = x^2 NA^2; \quad x^5 - x^3 = \frac{1}{2^{7/2}} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} \cdot v_0}{A^3}. \quad (6.30a)$$

При $v_0 \rightarrow 0$ эта формула даёт $x \rightarrow 1$ и $\bar{h}^2 \rightarrow NA^2$. При $x \gg 1$ она переходит в формулу (6.30).

Отметим, что формулу (6.30a) можно получить и из уравнений Флори (6.13) и (6.7a), если несколько видоизменить входящую в них константу C .

Согласно Флори

$$C = \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{v}{A^3} \left(\frac{n}{N} \right)^2. \quad (6.31)$$

Флори ввёл длину сегмента $l' = v^{1/2}$ и положил $nl' = NA$, в результате чего он из (6.31) получил:

$$C = \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \cdot \frac{l'}{A}. \quad (6.7a)$$

Ввиду неопределённости величины l' эта формула не позволяет производить какие-либо количественные расчёты.

Однако равенство $nl' = NA$ неверно. Между l' и A вообще нельзя установить никакого соотношения, так как величина l' зависит от собственного объёма звена вместе со всеми привесками, а величина

$$A = l \sqrt{\frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \cdot \frac{1 + \eta}{1 - \eta}}$$

определяется длиной звеньев главной цепочки, валентными углами и степенью заторможенности вращения. Ясно поэтому, что эти величины должны быть совершенно независимы.

Если мы, вместо того чтобы воспользоваться соотношением $nl' = NA$, введём ячейки, объём которых равен объёму одного звена v_0 , и будем рассматривать распределение звеньев в этих ячейках, то мы получим в (6.31):

$$v = v_0 \text{ и } n = N.$$

При этих условиях

$$C = \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \frac{v_0}{A^3}, \quad (6.31a)$$

$$x^5 - x^3 = \frac{1}{2^{5/2}} \left(\frac{3}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \frac{\sqrt{N} v_0}{A^3}, \quad (6.32)$$

Мы видим, что это уравнение лишь незначительно отличается от предложенного нами уравнения (6.30).

В последующей работе Флори и Фокса¹⁰⁰ дан другой вывод уравнения (6.30a) и его обобщение, учитывающее влияние растворителя. Авторы рассматривают раздувание цепочки в x раз по сравнению с $\sqrt{NA^2}$ как результат смещения звеньев полимера с молекулами растворителя. Такое смещение сопровождается изменением термодинамического потенциала $\Delta\Phi = \Delta H - T\Delta S$, которое должно быть, конечно, отрицательным.

Энергетический член ΔH определяется известным уравнением Гильдебранда^{118, 119}:

$$\Delta H = BV_1 v_2^2, \quad (6.33)$$

где V_1 — молярный объём растворителя, v_2 — объёмная фракция полимера, а $B \propto E_{12} - E_{11} - E_{22}$ — константа, характеризующая изменение энергии междумолекулярного взаимодействия при смешении (E_{11} , E_{22} , E_{12} — плотности энергии когезии для растворителя, полимера и их смеси).

Если молекулы полимера и растворителя обладают сходным междумолекулярным взаимодействием, то можно считать, что $E_{12} \cong \sqrt{E_{11} \cdot E_{22}}$; тогда $B \propto (\sqrt{E_{11}} - \sqrt{E_{22}})^2$ и $\Delta H > 0$, т. е. смешение энергетически невыгодно. В действительности могут быть случаи, когда смешение связано с понижением энергии системы.

Энтропийный член ΔS состоит из двух частей. Первая часть представляет собой энтропию смешения, которая, конечно, всегда положительна и, следовательно, благоприятствует смешению. В расчёте на один моль:

$$\Delta S_1 \cong \psi R v_2^2, \quad (6.34)$$

где ψ — эмпирический параметр, постоянный для данной пары полимер — растворитель¹²⁴, а R — газовая постоянная. Вторая часть представляет собой изменение конфигурационной энтропии цепочки при её раздувании. Авторы попрежнему считают, что при раздувании цепочки функция распределения остаётся гауссовой. Тогда цепочка с расстоянием между концами h должна при раздувании в x раз изменить свою конфигурационную энтропию на величину

$$\Delta S(h) = k \ln \frac{W(xh)}{W(h)} = 3k \ln x - 3k \beta^2 h^2 (x^2 - 1), \quad (6.35)$$

где

$$W(h) = 4\pi \left(\frac{\beta}{\sqrt{\pi}} \right)^3 e^{-\beta^2 h^2} h^2 dh \quad (\text{см. § 2}).$$

Интегрируя по всем h и относя к 1 молью цепочек, получаем:

$$\Delta S_2 = -3R \left(\frac{x^2 - 1}{2} - \ln x \right). \quad (6.36)$$

Равновесное состояние соответствует минимуму термодинамического потенциала, определяемому из условия $\frac{\partial(\Delta\Phi)}{\partial x} = 0$. Для подсчёта зависимости ΔH и ΔS_1 от x цепочка разбивается на слои толщиной Δs_j , отстоящие на расстоянии s_j от центра тяжести. Процесс смешения рассматривается как внедрение n_{1j} молекул растворителя в j -й слой. Тогда

$$\frac{\partial(\Delta H)}{\partial x} = \sum_j \frac{\partial(\Delta H_j)}{\partial x} = -\frac{BV_1}{N_A} \sum_j v_{2j}^2 \frac{\partial n_{1j}}{\partial x}$$

и

$$\frac{\partial(\Delta S_1)}{\partial \kappa} = \sum_j \frac{\partial(\Delta S_j)}{\partial \kappa} = \frac{\phi R}{N_A} \sum_j v_{2j}^2 \frac{\partial n_{1j}}{\partial \kappa}.$$

Учитывая, что объем j -го слоя в разбухшей цепочке равен $4\pi\kappa^2 s_j^2 \Delta s_j$, и считая распределение звеньев по таким слоям гауссовым, получаем из условия

$$\frac{\partial(\Delta\Phi)}{\partial \kappa} = \frac{\partial(\Delta H - T\Delta S_1 - T\Delta S_2)}{\partial \kappa} = 0, \\ \kappa^5 - \kappa^3 = 2 C_M \phi \left(1 - \frac{\theta}{T}\right) \sqrt{M}, \quad (6.37)$$

где

$$\left. \begin{aligned} C_M &= \frac{27}{2^{5/2} \pi^{3/2}} \frac{v^2}{N_A V_1} \left(\frac{M}{NA^2}\right)^{3/2}, \\ \theta &= \frac{BV_1}{R\phi} \end{aligned} \right\} \quad (6.38)$$

(σ — удельный объем полимера, M — молекулярный вес, N_A — число Авогадро).

Если молекулы растворителя идентичны со звеньями полимера (раствор полимера в гидрированном полимере), то

$$B=0 \quad \text{и} \quad \frac{M}{N} v \cong V_1.$$

В этом случае, как легко видеть, уравнение (6.37) переходит в (6.32), которое лишь незначительно отличается от нашего уравнения (6.30а). В общем случае κ может быть, как показывает уравнение (6.37), и больше и меньше единицы, в зависимости от того, больше или меньше T , чем характеристическая температура θ , имеющая смысл критической температуры смешения данной пары полимер — растворитель при $M=\infty$.

Это означает, что взаимодействие сегментов полимерной цепочки между собой и с молекулами растворителя может приводить не только к раздуванию, но и к сжатию цепочки по сравнению с её «идеальными» размерами $\sqrt{NA^2}$.

Мерой взаимодействия между сегментами полимерных молекул в растворе может служить второй вириальный коэффициент в разложении осмотического давления раствора полимера в ряд по концентрация¹¹⁸:

$$\frac{\pi}{RT} = \frac{1}{M} c + A_2 c^2 + \dots, \quad (6.39)$$

характеризующий отклонение полимерных растворов от закона Вант-Гоффа.

Теория второго вириального коэффициента показывает¹²⁴, что

$$A_2 \sim 1 - \frac{0}{T}. \quad (6.40)$$

Сопоставление формул (6.37) и (6.40) приводит к выводу, что

$$x^5 - x^3 \sim A_2. \quad (6.41)$$

Таким образом, если осмотическое давление зависит от концентрации сильнее, чем по закону Вант-Гоффа, то молекула раздувается в растворе, а если медленнее, то сжимается. Если $A_2 = 0$, то $x = 1$, т. е. молекула имеет в растворе размеры, определяемые формулой

$$\bar{h}^2 = NA^2.$$

Предложенный Флори и Фоксом вывод формулы (6.37) является крайне несовершенным, и против него можно выставить почти все те возражения, что и против первоначального вывода Флори.

В частности, и в этом случае игнорируется негауссовость функции распределения $W(h)$. Кроме того, рассмотрение носит до некоторой степени феноменологический характер; авторы почти не пытаются придать отдельным факторам, влияющим на x , непосредственный молекулярный смысл и разделить эти факторы, выделив, например, роль объёмных эффектов.

Можно думать, тем не менее, что уравнение (6.37) правильно передаёт основные черты явления. В частности, для раствора полимера в гидрированном мономере уравнение (6.37) даёт результаты, практически совпадающие с нашими. В этом случае из всех факторов, влияющих на x , остаются только объёмные эффекты, которые были рассмотрены нами с учётом негауссовости функции распределения и молекулярно-кинетическим, а не феноменологическим путём.

Однако наше рассмотрение учитывает далеко не все виды взаимодействий между различными частями цепочки. Если проводить аналогию между теорией полимерных цепочек и теорией реальных газов, то учёт объёмных эффектов эквивалентен введению ван-дер-ваальсовой поправки b . Но, кроме того, на размеры цепочек должно влиять и притяжение между её различными частями (ван-дер-ваальсова поправка a). Это притяжение всегда в той или иной степени компенсируется притяжением между звеньями полимерной цепочки и молекулами растворителя.

Очевидно, что суммарная энергия взаимодействия звеньев цепочки должна быть различной для различных конфигураций. Поэтому с учётом этого взаимодействия функция распределения для расстояний между концами имеет вид⁸³

$$W(h) = W_0(h) \cdot e^{-\frac{E(h)}{kT}}, \quad (6.42)$$

где $W_0(h)$ — функция распределения без учёта взаимодействия, а $E(h)$ — суммарная энергия взаимодействия всех звеньев цепочки, расстояние между концами которой равно h .

Полимеры могут быть разбиты на три группы, различающиеся видом функции $E(h)$:

1) полиэлектролиты, в которых функция $E(h)$ определяется электростатическим отталкиванием одноимённо заряженных ионов;

2) полярные полимеры, в которых функция $E(h)$ определяется индукционным и ориентационным взаимодействием диполей, а также дисперсионным взаимодействием;

3) неполярные полимеры, в которых функция $E(h)$ определяется только дисперсионным взаимодействием различных звеньев.

До сих пор влияние взаимодействия на конфигурации цепочки теоретически исследовалось только для простейшего случая полиэлектролитов^{24, 94, 95}. В этом случае мы имеем дело не с притяжением, а с отталкиванием друг от друга различных частей молекулы, что приводит к увеличению средних размеров цепочки, а следовательно, и её внутренней вязкости. Теоретически вычисленная²⁴ кривая зависимости внутренней вязкости от степени ионизации цепочки (т. е. от отношения числа ионов в цепочке к общему числу звеньев) хорошо совпадает с экспериментальными данными. Методы, применяемые в цитированных выше работах для исследования полиэлектролитов, могут быть, повидимому, обобщены и для учёта влияния притяжения между звеньями на конфигурации полярных и неполярных полимеров. При этом, как мы указывали выше, особенно существенную роль играет влияние растворителя.

Несколько особую роль играет взаимодействие между привесками цепочки, принадлежащими соседним звеньям. Благодаря этому взаимодействию вращения вокруг соседних звеньев в цепочке, строго говоря, нельзя считать вполне независимыми, как мы это делали в разделе 4 при вычислении $\bar{h}^2$. Учёт корреляции между вращениями вокруг соседних звеньев, конечно, не может существенным образом изменить статистику, которой подчиняется полимерная цепочка, но он должен привести к некоторому изменению величины статистического элемента. Для случая малой энергии корреляции такой учёт был проведён в работе⁴⁵ авторами этой статьи.

7. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО РАЗМЕРАМ МОЛЕКУЛ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ; СРАВНЕНИЕ ТЕОРИИ С ОПЫТОМ

Выше мы рассмотрели современные теоретические представления о размерах и форме полимерных молекул в сильно разбавленных растворах. Дадим очень краткий обзор методов экспериментального определения размеров молекул, что позволит нам сравнить изложенные выше теории с опытом. При этом в нашу задачу не входит описание экспериментальных методик, которое читатель сможет

найти в специальной литературе. Мы ограничимся указанием на принципиальные основы, на которых базируется тот или иной метод.

Наиболее распространённым в настоящее время методом определения размеров полимерных молекул в растворе является светорас-

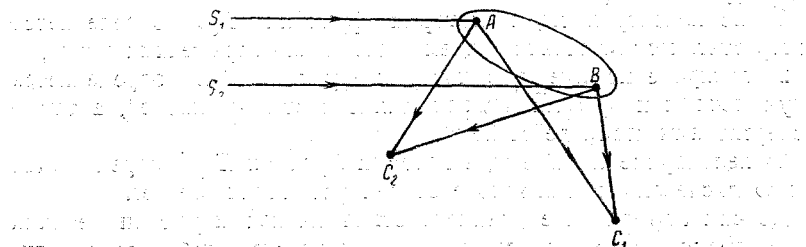


Рис. 18. Рассеяние света большой частицей.

сеяние. Рассмотрим рассеяние света частицей, размеры которой соизмеримы с длиной волны (например, молекулой полимера)⁹⁶⁻⁹⁹.

Пусть на такую частицу падают два луча S_1 и S_2 с одинаковыми фазами (рис. 18). Легко видеть, что интенсивность рассеянного света

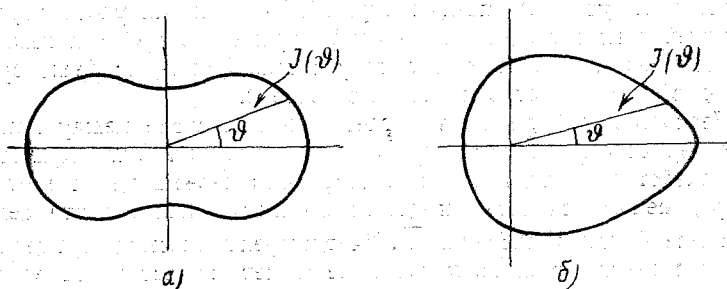


Рис. 19. Примерный вид индикатрисы рассеяния света a — маленькими и $б$ — большими частицами.

в точке C_1 должна быть больше, чем в C_2 , так как фазы обеих волн в точке C_1 отличаются друг от друга меньше, чем в точке C_2 . Рассеяние «вперёд» более интенсивно, чем «назад» (эффект Ми).

Индикатриса рассеяния $J(\theta)$, которая для маленьких частиц симметрична относительно угла $\theta = 90^\circ$ (θ — угол между рассеянным и падающим лучом) (рис. 19, a), для больших частиц приобретает асимметричную форму, изображённую на рис. 19, $б$. Очевидно, что различие в интенсивностях света, рассеянного под различными углами, должно быть непосредственно связано с размерами рассеивающих частиц.

Дебаю⁵⁴ принадлежит идея использовать асимметрию светорассеяния для определения размеров полимерных молекул в растворе. Для статистически свёрнутого клубка Дебай показал, что

$$J(\vartheta) = \frac{2}{x^2} (e^{-x} - (1-x)) J^0, \quad (7.1)$$

где

$$x = \frac{8\pi^2}{3\lambda^2} \bar{h}^2 \sin^2 \frac{\vartheta}{2}, \quad (7.1a)$$

λ — длина волны падающего света в растворе и $J(\vartheta) = J^0$ при $\vartheta = 0$.

Следует отметить, что эта формула относится к сильно разбавленным растворам, в которых влиянием полимерных цепочек друг на друга можно пренебречь.

Обычно измерения производятся при двух углах $\vartheta = 45^\circ$ и 135° . Из (7.1) легко видеть, что

$$\frac{J_{45}}{J_{135}} = 1 + 6,556 \frac{\bar{h}^2}{\lambda^2}. \quad (7.2)$$

Этот метод позволяет определять $\bar{h}^2$ с довольно большой точностью, однако он обладает по крайней мере двумя недостатками⁵⁵.

Во-первых, асимметрия рассеянного света становится заметной лишь при достаточно больших молекулярных весах исследуемых молекул (от миллиона и выше), так что этот метод применим лишь к изучению наиболее высокомолекулярных фракций полимеров. Во-вторых, метод светорассеяния крайне чувствителен к любым примесям и загрязнениям в исследуемых веществах, что также значительно ограничивает пределы его применимости.

О размерах полимерных молекул можно до некоторой степени судить и по их гидродинамическому поведению, а именно, по вязкости, диффузии, седиментации, двойному лучепреломлению и т. д. Теории этих эффектов обязательно включают в себя параметры, характеризующие размеры молекул. Однако все эти теории исходят из определённых модельных представлений о структуре молекул и их гидродинамическом взаимодействии с растворителем, что делает получаемые такими методами результаты до некоторой степени сомнительными*).

Поэтому естественно попытаться найти такую комбинацию гидродинамических параметров, которая позволяла бы определять размеры молекул без привлечения модельных представлений. Такая

*) В известной мере последнее замечание относится и к методу светорассеяния. В самом деле, формула (7.1) выведена в предположении о том, что цепочка подчиняется гауссовой статистике, что, как мы указывали выше (§ 6), также связано с определёнными модельными представлениями.

комбинация была недавно найдена В. Н. Цветковым⁵⁵, который показал, что отношение констант поступательной и вращательной диффузии молекулы полимера по порядку величины равно среднему квадратичному радиусу инерции молекулы $\bar{R}^2$:

$$\frac{D_t}{D_r} \cong \bar{R}^2 = \frac{1}{6} \bar{h}^2. \quad (7.3)$$

Надёжная методика определения коэффициента поступательной диффузии молекул полимера была недавно предложена В. Н. Цветковым¹⁰³; коэффициент вращательной диффузии определяется с помощью измерений углов ориентации двойного лучепреломления в потоке^{53, 104, 105}. Полученные этим путём значения $\bar{h}^2$ совпадают по порядку величины с результатами, полученными методом светорассеяния.

Недавно было указано¹⁰⁶ на возможность рентгенографического определения размеров полимерных цепочек в растворе, однако этот метод пока ещё не может считаться сколько-нибудь разработанным.

В настоящее время наиболее употребительным методом определения размеров молекул полимеров является асимметрия светорассеяния. Именно этим путём была получена большая часть имеющихся в литературе результатов. При этом особенно подробно был изучен полистирол, который исследовался в весьма широком интервале молекулярных весов и в большом числе растворителей. Значительно меньше данных по полиизобутилену и полиметилметакрилату; по другим полимерам данные пока отсутствуют.

Экспериментальные данные по размерам молекул полистирола и полиизобутилена приведены на рис. 20 и 21. Пунктирной линией на этих рисунках нанесена зависимость $\sqrt{\bar{h}^2}$ от N , полученная по формуле

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \sqrt{N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}} \quad (4.15)$$

для случая свободного вращения. Мы видим, что экспериментальные значения $\bar{h}^2$, как правило, в несколько раз превышают значения, вычисленные по формуле (4.15).

При этом значения $\bar{h}^2$ чрезвычайно сильно зависят от растворителя: в хороших растворителях (бензол для полистирола, бензин и н-гептан для полиизобутилена) они значительно выше, чем в плохих (бутанон для полистирола, смесь н-гептана с пропанолом для полиизобутилена). Это обстоятельство хорошо описывается уравнением (6.37), так как чем лучше растворитель, тем ниже θ , т. е. тем больше κ .

Предсказываемый теорией рост $\bar{h}^2$ с ростом A_2 также, тем самым, качественно оправдывается на опыте, так как A_2 тем больше, чем лучше растворитель.

Как указывалось в предыдущем разделе, наша формула и формула Флори и Фокса предсказывают более сильную зависимость $\bar{h}^2$ от M , чем прямая пропорциональность, в то время как теории всех остальных авторов приводят к выводу, что $\bar{h}^2 \propto M$. Экспериментальные данные пока слишком скудны, чтобы можно было сделать какие-либо окончательные выводы, но большинство измерений

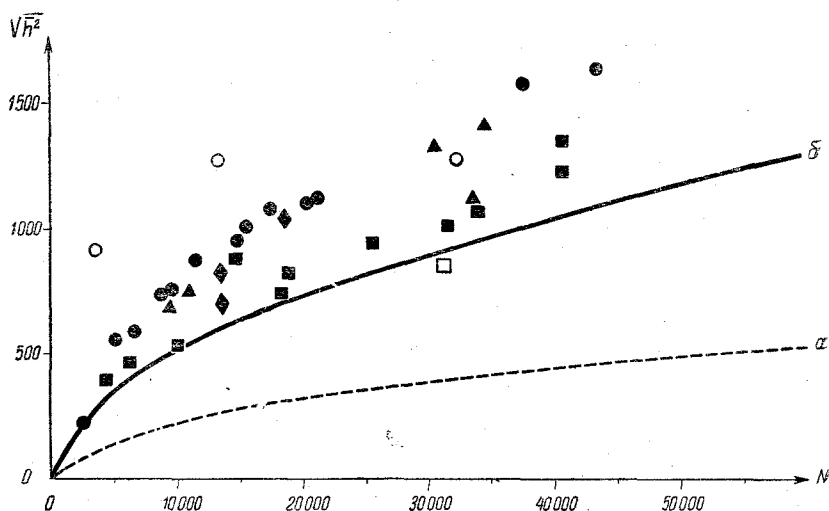


Рис. 20. Размеры молекул полистирола в различных растворителях. Кривая α — формула (4.15), кривая σ — формула (4.12). Экспериментальные данные: $\bullet$ — бензол^{108, 109}, $\circ$ — толуол^{107, 113, 114}, $\blacktriangle$ — дихлорэтан¹⁰⁷, $\triangle$ — дихлорэтилен¹¹², $\blacksquare$ — бутанон^{107, 112, 113}, $\blacklozenge$ — четыреххлористый углерод^{108, 110, 111}, $\square$ — циклогексан¹⁰⁷.

указывает на то, что $\bar{h}^2 \propto M^\alpha$, где $\alpha > 1$. Так, для полистирола в дихлорэтано и бутаноне¹⁰⁷ $\alpha = 1,10$, для полистирола в бензоле¹⁰⁸ $\alpha = 1,10$ (согласно другим измерениям¹⁰⁹ $\alpha = 1,00$), для полиметилметакрилата в ацетоне $\alpha = 1,12$.

Очевидно (см. раздел 6), что для определения η можно пользоваться данными по светорассеянию только при таких условиях, когда $A_2 = 0$, и, следовательно, $\chi = 1$. Если $A_2 > 0$, то мы получим из экспериментальных значений $\bar{h}^2$ завышенные значения η , из которых нельзя сделать каких-либо выводов об энергетике внутреннего вращения.

К сожалению, об этом обстоятельстве иногда забывают: так, Дебай и Буш¹¹⁶ пытались получить сведения о виде потенциальной функции $U(\varphi)$, комбинируя данные по дипольным моментам и размерам полимерных молекул в хороших растворителях.

Из размеров молекул полистирола^{107, 109} и полиизобутилена¹⁰⁹ при $A_2=0$ получаем для обоих этих полимеров $\eta=0,7^*$; таким образом, даже при $A_2=0$ их молекулы примерно в 2,5 раза более вытянуты, чем в случае свободного вращения. Для полистирола

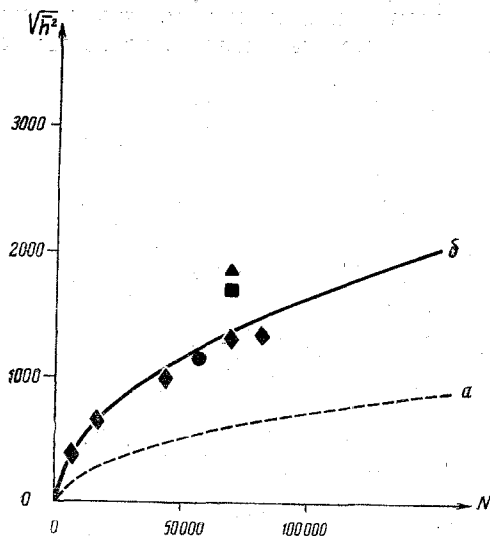


Рис. 21. Размеры молекул полиизобутилена в различных растворителях. Кривая α — формула (4.15), кривая δ — формула (4.13). Экспериментальные данные: ● бензин^{110, 55}, ▲ н-гептан¹⁰⁹, ■ н-гептан (90%) + пропанол (10%)¹⁰⁹, ◆ н-гептан (80%) + пропанол (20%)¹⁰⁹.

это значение η является вполне разумным с точки зрения поворотно-изомерной теории, а для полиизобутилена — чрезмерно высоким, что, повидимому, указывает на большую роль корреляции между соседними вращениями в этом полимере. На рис. 21 и 22 сплошными линиями нанесены кривые

$$\sqrt{\bar{h}^2} = \left(N l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} \frac{1 + \eta}{1 - \eta} \right)^{1/2}$$

для $\eta=0,7$.

*) Для полистирола следовало бы учесть асимметрию привесков, благодаря которой поворотная изомерия в нём характеризуется не одной, а двумя константами: $\eta = \cos \varphi$ и $\varepsilon = \sin \varphi$.

Однако расчёт показывает, что для dl -конфигурации асимметричных привесков, которая, вероятно, осуществляется в полистироле, влияние ε на $\bar{h}^2$ незначительно.

Сходные значения (0,7 для полистирола и 0,6 для полиизобутилена) были получены Флори и Фоксом¹⁰¹ и из вискозиметрических измерений при $A_2=0$. Этим последним путём были определены значения η и для ряда других полимеров: натурального каучука¹⁰² ($\eta \cong 0,5$), гуттаперчи¹⁰² ($\eta \cong 0,4$), полиметилметакрилата¹⁰⁰ ($\eta \cong 0,7$), полидиметилсилоксана¹¹⁶ ($\eta \cong 0,4$), трикаприлата целлюлозы¹²⁵ ($\eta \cong 0,7$) и трибутирата целлюлозы¹²⁴ ($\eta \cong 0,8$).

Теоретически значение η может быть рассчитано из этих полимеров только для каучука и гуттаперчи. Среднее по трём единичным связям значение $\eta \cong 0,3$ (см. таблицу I) находится в хорошем соответствии с опытом. Однако, как уже говорилось выше, вискозиметрическое определение размеров молекул в слишком большой степени основано на модельных представлениях, чтобы считать полученные с его помощью результаты вполне надёжными.

В настоящее время и теоретическое и экспериментальное исследование размеров полимерных молекул в растворе находится ещё в начальной стадии.

Мы в сущности не располагаем ещё ни надёжным методом экспериментального определения этих размеров независимо от каких-либо модельных представлений, ни молекулярной теорией, устанавливающей связь между поведением полимерных молекул в растворе и их химическим строением. Однако изложенное выше показывает, что экспериментальные и теоретические работы последних лет позволили уже установить некоторые основные факты в этой области и дать им по крайней мере качественную теоретическую интерпретацию.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН СССР, 1950.
2. В. И. Иванов, Молекулы-гиганты, Изд. АН СССР, 1951.
3. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
4. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкостей, Изд. АН СССР, 1945.
5. Б. А. Догадкин, Химия и физика каучука, Госхимиздат, 1947.
6. В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ № 1, 51, 1947.
7. Т. Алфрей, Механические свойства высокополимеров, ИЛ, 1952.
8. L. Treloar, The physics of rubber elasticity, Oxford, Clarendon press, 1949.
9. E. Frith and R. Tuckett, Linear polymers. Longmans, Green and Co., 1951.
10. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. II, гл. 28, стр. 310, Гостехиздат, 1949.
11. W. Kuhn, Koll. Zeits. **68**, 2 (1934).
12. E. Guth und H. Mark, Monatshefte f. Chemie **65**, 93 (1934).
13. С. Чандрасекар, Стохастические проблемы в физике и астрономии, ИЛ, 1947.
14. W. Kuhn und F. Grun, Koll. Zeits. **101**, 248 (1942).
15. W. Kuhn und H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **29**, 1095 (1946).
16. L. Treloar, Trans. Far. Soc. **42**, 77 (1946).
17. А. А. Марков, Избранные труды, Изд. АН СССР, 1951.

18. В. И. Романовский, Дискретные цепи Маркова, Гостехиздат, 1949.
19. Rayleigh, Scientific Papers **6**, 604.
20. H. James and E. Guth, J. Chem. Phys. **11**, 531 (1943).
21. E. Montroll, J. Chem. Phys. **18**, 734 (1950).
22. C. Tchen, J. Chem. Phys. **20**, 214 (1952).
23. L. Trefloar, Proc. Phys. Soc. **55**, 345 (1943); Trans. Far. Soc. **40**, 109 (1944).
24. A. Katchalsky, O. Künzle and W. Kuhn, J. Pol. Science **5**, 283 (1950).
25. C. Sadron, J. chim. phys. **44**, 22 (1947).
26. M. Huggins, J. Chem. Phys. **8**, 181 (1940).
27. W. Kuhn, J. Pol. Science **1**, 380 (1946).
28. P. Debye, J. Chem. Phys. **14**, 636 (1946).
29. B. Zimm and W. Stockmayer, J. Chem. Phys. **17**, 1301 (1949).
30. H. Markovitz, J. Chem. Phys. **20**, 868 (1952).
31. H. Daniels, Proc. Cambr. Phil. Soc. **37**, 244 (1941).
32. H. Kuhn, Experientia **1**, 28 (1945); Helv. Chim. Acta **31**, 1677 (1948).
33. W. Kuhn and H. Kuhn, Helv. Chim. Acta **30**, 1233 (1947).
34. C. Hollingsworth, J. Chem. Phys. **16**, 544 (1948); **17**, 97 (1949); **20**, 1580 (1952).
35. H. Eyring, Phys. Rev. **39**, 746 (1932).
36. С. Е. Бреслер и Я. И. Френкель, ЖЭТФ **9**, 1094 (1939).
37. H. Benoît, J. chim. phys. **44**, 18 (1947).
38. H. Benoît, J. Pol. Science **3**, 376 (1948).
39. C. Sadron, J. chim. phys. **43**, 145 (1946).
40. H. Benoît et C. Sadron, J. Pol. Science **4**, 417 (1949).
41. W. Taylor, J. Chem. Phys. **15**, 412 (1947).
42. H. Kuhn, J. Chem. Phys. **15**, 843 (1947).
43. R. Kubo, J. Phys. Soc. Japan **3**, 119 (1948).
44. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН **78**, 657 (1951).
45. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ЖФХ **26**, 1061 (1952).
46. Т. М. Бирштейн и О. Б. Птицын, ЖФХ **26**, 1215 (1952).
47. F. Wall, J. Chem. Phys. **11**, 67 (1943).
48. A. Ubbelohde and I. Woodward, Trans. Far. Soc. **48**, 113 (1952).
49. W. Taylor, J. Chem. Phys. **16**, 257 (1948).
50. В. Н. Цветков и В. А. Маринин, ДАН **52**, 67 (1948).
51. М. В. Волькенштейн, М. А. Ельяшевич и Б. И. Степанов, Колебания молекул, т. I, гл. 14, стр. 476, Гостехиздат, 1949.
52. В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, Acta Physicochimica URSS **19**, 323 (1944).
53. В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, ЖЭТФ **15**, 276, 351 (1945).
54. P. Debye, J. Phys. Coll. Chem. **51**, 18 (1947).
55. В. Н. Цветков, ДАН **78**, 465 (1951).
56. М. В. Волькенштейн, Строение молекул, Изд. АН СССР (1947).
57. М. В. Волькенштейн, Успехи химии **13**, 234 (1944).
58. J. Aston, S. Isserow, G. Szasz and R. Kennedy, J. Chem. Phys. **12**, 336 (1944).
59. E. Lassetre and L. Dean, J. Chem. Phys. **17**, 315 (1949).
60. L. Oosterhoff, Disc. Far. Soc. **10**, 79 (1951).
61. J. Aston, Disc. Far. Soc. **10**, 73 (1951).
62. K. Pitzer, Disc. Far. Soc. **10**, 66 (1951).
63. S. Mizushima, Y. Morino and T. Shimanouchi, J. Phys. Chem. **56**, 324 (1952).
64. М. В. Волькенштейн, Изв. АН СССР, сер. физ. **14**, 466 (1950).
65. М. В. Волькенштейн, УФН **43**, 485 (1951).
66. М. В. Волькенштейн, ДАН **78**, 879 (1951).
67. М. В. Волькенштейн, ЖФХ **26**, 1072 (1952).

68. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ЖФХ **27**, 76 (1953).
69. Е. Е. Лысенко, ЖТФ **10**, 1151, 1651 (1940).
70. Л. Вуд, Химия больших молекул, **2**, 87, ИЛ, 1948.
71. К. Бунн, Химия больших молекул, **2**, 137, ИЛ, 1948.
72. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН **86**, 677 (1952).
73. С. Вунн, Proc. Roy. Soc. (London), A **180**, 40, 67, 82 (1942).
74. H. Mark, A. Tobolsky, Physical Chemistry of High Polymer Systems, Interscience Publishers, NY, 1950.
75. G. Parks, J. Chem. Phys. **4**, 459 (1936).
76. N. Bekkedahl and H. Matheson, J. Res. Nat. Bur. Stand. **15**, 503 (1935).
77. G. Parks and H. Huffmann, Ind. Eng. Chem. **23**, 1138 (1931).
78. L. Laskowski and R. Burk, J. Chem. Phys. **7**, 465 (1939).
79. H. Frisch, F. Collins and B. Friedman, J. Chem. Phys. **19**, 1402 (1951).
80. K. Suzuki, J. Chem. Phys. **19**, 385 (1951).
81. K. Suzuki, Busseiron Kenkyu **9**, 37; **16**, 39 (1947).
82. P. Flory, J. Chem. Phys. **17**, 303 (1949).
83. T. Grimley, J. Chem. Phys. **19**, 1315 (1951).
84. P. Flory, J. Chem. Phys. **19**, 1315 (1951).
85. J. Hermans, Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 220 (1950).
86. H. Hadwiger, Makromol. Chem. **5**, 148 (1950).
87. R. Simha, J. Chem. Phys. **13**, 188 (1945).
88. R. Simha, J. Pol. Science **3**, 227 (1948); J. Res. Nat. Bur. Stand. **40**, 21 (1948).
89. W. Orr, Trans. Far. Soc. **43**, 12 (1947).
90. R. Briant, J. Chem. Phys. **16**, 839 (1948).
91. R. Briant, J. Chem. Phys. **16**, 1007 (1948).
92. М. В. Волькенштейн и О. Б. Птицын, ДАН **86**, 493 (1952).
93. W. Kuhn and F. Grün, J. Pol. Science **1**, 183 (1946).
94. W. Kuhn, O. Künzle and A. Katchalsky, Helv. Chim. Acta **31**, 1994 (1948).
95. O. Künzle, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 699 (1949).
96. М. В. Волькенштейн, Молекулярная оптика, гл. V, § 28, стр. 261, Гостехиздат, 1951.
97. Э. В. Шпольский, УФН **29**, 237 (1946).
98. Г. Л. Слонимский, Высокомолекулярные соединения **5**, 30 (1946).
99. К. С. Шифрин, Рассеяние света в мутной среде, Гостехиздат, 1951.
100. P. Flory and T. Fox, J. Pol. Science **5**, 745 (1950); J. Am. Chem. Soc. **73**, 1904 (1951).
101. T. Fox and P. Flory, J. Am. Chem. Soc. **73**, 1909, 1915 (1951).
102. H. Wagner and P. Flory, J. Am. Chem. Soc. **74**, 195 (1952).
103. В. Н. Цветков, ЖЭТФ **21**, 701 (1951).
104. В. Н. Цветкови Э. В. Фрисман, ЖФХ **21**, 261 (1947).
105. В. Н. Цветкови А. И. Петрова, ЖФХ **23**, 368 (1949).
106. O. Kratky and G. Porod, Rec. trav. chim. Pays-Bas **68**, 1106 (1949).
107. P. Outer, C. Carr and B. Zimm, J. Chem. Phys. **18**, 830 (1950).
108. A. Bueche, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1452 (1949).
109. E. Kunst, Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 125 (1950).
110. Э. В. Фрисман и К. Г. Киселева, ДАН **74**, 221 (1950).
111. В. Н. Цветков, Химия и физико-химия высокомолекулярных соединений, стр. 150, Изд. АН СССР, 1952.
112. P. Doty, W. Affens and B. Zimm, Trans. Far. Soc. **42B**, 66 (1946).
113. B. Zimm, J. Chem. Phys. **16**, 1099 (1948).
114. G. Vaillet, Rec. trav. chim. Pays-Bas **69**, 225 (1950).

115. P. Debye and F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **19**, 589 (1951).
 116. P. Flory, L. Mandelkern, J. Kinsinger, W. Schulz, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 3364 (1952).
 117. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Гостехиздат, 1951.
 118. A. Miller, *The theory of solutions of high polymers*, Oxford, Clarendon press, 1948.
 119. Д. Джи, Химия больших молекул, **1**, 137, ИЛ, 1948.
 120. Au-chin Tang, *J. Chem. Soc.* **18**, 103 (1951).
 121. J. Hermans, M. Klamkin and R. Ullman, *J. Chem. Phys.* **20**, 1360 (1952).
 122. T. Grimley, *Proc. Roy. Soc. (London)*, **212**, 339 (1952).
 123. P. Debye and F. Bueche, *J. Chem. Phys.* **20**, 1337 (1952).
 124. P. Flory and W. Krigbaum, *J. Chem. Phys.* **18**, 1086 (1950).
 125. L. Mandelkern and P. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 2517 (1952).
-