

А. Р. Хохлов

О МОЛЕКУЛЯРНО-ВЕСОВОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ПАРЦИАЛЬНОГО УДЕЛЬНОГО ОБЪЕМА  
ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

В работах [1—3] было показано, что парциальный удельный объем  $v$  (т. е. объем, приходящийся на один мономер) ряда растворов молекул полистирола, а также связанная с ним величина инкремента показателя преломления  $dn/dc$  аномальным образом зависят от числа мономеров в макромолекуле  $N$ . Вместо ожидаемой зависимости

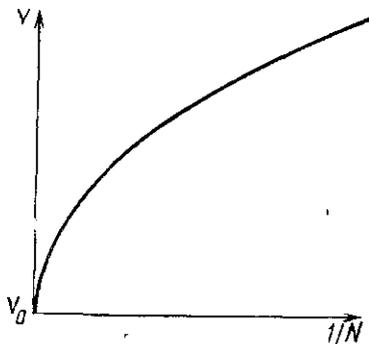
$$v = v_0 + \frac{K}{N}, \quad (1)$$

где второе слагаемое обязано своим появлением присутствию отличных от основной цепи групп на концах цепи ( $K$  здесь и далее в тексте употребляется для обозначения констант, не зависящих от  $N$ ), была обнаружена зависимость типа изображенной на рисунке. Такая зависимость указывает на присутствие в  $v$  членов, убывающих медленнее, чем  $N^{-1}$  при  $N \rightarrow \infty$ .

В [1] было предложено следующее объяснение этому факту. Предполагалось, что при каждом столкновении мономеров цепи между этими мономерами образуется свободный объем, недоступный для молекул растворителя. Вероятность столкновения для данного мономера считалась пропорциональной средней плотности числа мономеров в клубке, которая в свою очередь, как известно [4], пропорциональна  $\alpha^{-3}N^{-1/2}$ , где  $\alpha$  — коэффициент набухания клубка. Это и приводило к существованию в  $v$  слагаемого пропорционального  $\alpha^{-3}N^{-1/2}$ , т. е. убывающего при  $N \rightarrow \infty$  медленнее, чем  $N^{-1}$  (см. [1]).

В [5], однако, было замечено, что вероятность столкновения для данного мономера должна быть пропорциональна не средней, а локальной плотности числа мономеров, которая в отличие от средней плотности возрастает с ростом  $N$  (см., например, [6]). Поэтому согласно гипотезе свободного объема парциальный удельный объем также должен был бы возрастать с ростом  $N$  (при больших  $N$ ). Из того, что в [1] наблюдалась обратная картина, следует, что свободный объем отрицателен, т. е. два сталкивающихся мономера занимают эффективный объем меньший, чем два разнесенных в пространстве мономера, что вполне естественно.

Дальнейший анализ фактов, полученных в [1], заставляет, однако, отказаться и от гипотезы отрицательного свободного объема. Действительно, если бы эта гипотеза была



Зависимость парциального удельного объема  $v$  от числа мономеров в макромолекуле  $N$ , обнаруженная в [1]

справедлива, то с ростом степени разветвленности цепи величина  $v$  должна была бы убывать, однако наблюдается обратное [1—3]. Кроме того, величина  $v$  должна была бы сильно зависеть от концентрации цепей в растворе, чего вовсе не наблюдалось [1].

Исходя из всего сказанного следует заключить, что эффекты, наблюдавшиеся в [1—3], не связаны с образованием свободного объема, положительного или отрицательного, между сталкивающимися мономерами.

Здесь предлагается другая гипотеза, которая лучше согласуется с экспериментальными фактами. Хотя конечные результаты не зависят от конкретной модели полимерной цепи, проще всего их пояснить для цепи, моделируемой самонепересекающимися блужданиями на кубической пространственной решетке. Для этой модели каждое последующее звено цепи может находиться в одном транс-состоянии (шаг вперед) или в четырех гош-состояниях (шаг в сторону). Предположим, что с каждым изгибом цепи, т. е. с каждым звеном в гош-состоянии, связан дополнительный объем  $\Delta v$ . Тогда аномальное изменение парциального удельного объема с ростом  $N$  мы приписываем уменьшению числа изгибов цепи (т. е. гош-изомеров) при росте объемного отталкивания в цепи.

Количественно этот эффект можно оценить следующим образом. Вероятность изгиба  $s$  обратно пропорциональна персистентной длине цепи  $a$ . По мере возрастания объемных взаимодействий полимерная цепь набухает с коэффициентом  $\alpha$ . Это набухание может быть формально проинтерпретировано как эффективное увеличение персистентной длины. Поэтому  $s \sim a^{-1} \sim \alpha^{-1}$ . Отсюда для парциального удельного объема имеем

$$v = v_0 + \frac{K}{N} + s \Delta v = v_0 + \frac{K}{N} + \frac{K'}{\alpha}. \quad (2)$$

Как известно, в области хороших растворителей при больших  $N$   $\alpha \sim N^{0,1}$ . Отсюда заключаем, что последнее слагаемое в (2) убывает при  $N \rightarrow \infty$  крайне медленно — как  $N^{-0,1}$ . Из результатов [1] (см. рис. 3 в [1]) можно заключить, что наиболее медленно убывающее слагаемое в  $v$  убывает при  $N \rightarrow \infty$  во всяком случае медленнее, чем  $N^{-1/2}$ . Это согласуется с нашим результатом, но никак не может быть согласовано с гипотезой свободного объема.

Далее, в [7] было получено, что коэффициент набухания разветвленных макромолекул уменьшается с ростом степени разветвленности цепи, при этом парциальный удельный объем согласно (2) должен увеличиваться. Такое увеличение  $v$  с ростом разветвленности цепи действительно наблюдалось в [1]. Легко установить соответствующие количественные законы. Пользуясь обозначениями [7], получаем, например, для гребнеобразной макромолекулы с  $1 \ll \sigma \ll n$

$$v = v_0 + \frac{K}{N} + K' \left( \frac{n}{N} \right)^{0,1} \sigma^{0,2}, \quad (3)$$

для звездообразной макромолекулы

$$v = v_0 + \frac{K}{N} + K' n^{0,3} N^{-0,1}. \quad (4)$$

Дальнейшее экспериментальное изучение позволит проверить степенные законы в (3)—(4).

Коэффициент набухания полимерной цепи  $\alpha$  зависит также от средней концентрации мономеров в растворе  $C$ . В области умеренноконцентрированных хороших растворов  $\alpha \sim (C/C^*)^{-1/8}$ , где  $C^*$  — концентрация мономеров, при которой полимерные клубки начинают перекрываться [8]. Поэтому для величины  $v$  в этой области ( $C \gg C^*$ ) имеем

$$v = v_0 + \frac{K}{N} + K' \left( \frac{C}{C^*} \right)^{1/8}. \quad (5)$$

Зависимость от  $C$  здесь весьма слабая; по-видимому, по этой причине ее и не удалось обнаружить экспериментально в [1]. Можно, однако, утверждать, что если продвинуться в область концентраций более высоких, чем исследованные в [1], то парциальный удельный объем будет возрастать с ростом  $C$  по закону (5).

Резюмируя, можно сказать, что наша гипотеза в отличие от предложенных ранее не противоречит имеющимся экспериментальным фактам, однако для полного ее подтверждения необходимы дальнейшие экспериментальные исследования.

Автор искренне признателен акад. И. М. Лифшицу за полезные обсуждения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Francois J., Candau F., Benoit H. „Polymer“, 1974, **15**, 618.
2. Candau F., Francois J., Benoit H. „Polymer“, 1974, **15**, 626.
3. Candau F., Dufour C., Francois J. „Makromol. Chem.“, 1976, **177**, 3359.
4. Lifshitz I. M., Grosberg A. Yu., Khokhlov A. R. „Rev. Mod. Phys.“, 1978, **50**, 683.
5. Скворцов А. М., Бирштейн Т. М., Сарибан А. А. «Высокомолек. соединения», 1976, **18A**, 2734.
6. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сарибан А. А. «Высокомолек. соединения», 1976, **18A**, 1978.
7. Хохлов А. Р. «Высокомолек. соединения», 1978, **20B**, 543.
8. Daoud M., Jannink G. „J. de Physique“, 1976, **37**, 973.

Кафедра  
квантовой теории

Поступила в редакцию  
10.01.78

УДК 548.52:539.37

**З. В. Гринько, А. А. Предводителев**

#### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЧНОСТИ НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ ДИГИДРОФOSFATОВ АММОНИЯ И КАЛИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Исследование механических характеристик нитевидных кристаллов (НК) дигидрофосфатов аммония и калия (АДР, КДР) в широком температурном интервале представляет большой интерес, так как эти кристаллы обладают низкой температурой перехода из хрупкого состояния в пластическое, фазовый переход для АДР и КДР происходит при 147 и 122 К. Это открывает возможность на одном материале в строго контролируемых условиях на кристаллах с высокой сте-