

## ГИДРОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

## III. О ВЛИЯНИИ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ НА РАССЕЯНИЕ СВЕТА И КОНСТАНТУ ТРЕНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер

## Введение

В предыдущих работах [1, 2, 3] было рассмотрено влияние внутримолекулярных взаимодействий дальнего порядка («объемных эффектов») на рассеяние света линейными полимерными молекулами в растворе и их гидродинамические свойства. При переходе от идеального растворителя (в котором объемные эффекты отсутствуют) к неидеальному размеры макромолекулы увеличиваются не изотропно, а так, что расстояния между более удаленными друг от друга звенями возрастают сильнее, чем расстояния между сравнительно близкими звенями. В связи с этим в неидеальном растворителе не только увеличиваются размеры цепей, но и изменяются соотношения между размерами и другими физическими свойствами.

Как было показано в работах [1, 2, 3], объемные эффекты уменьшают асимметрию светорассеяния, константу трения и характеристическую вязкость по сравнению с соответствующими величинами для молекул тех же размеров в идеальном растворителе. Иными словами, с улучшением растворителя, т. е. с увеличением роли объемных эффектов, асимметрия светорассеяния, константа трения и характеристическая вязкость растут слабее, чем это следует из теорий Дебая [4] и Кирквуда — Райзмана [5] (или Зимма [6]), применимых, строго говоря, только к идеальному растворителю. Это связано с тем, что указанные физические величины зависят от расстояний между сравнительно близкими атомами цепи в большей мере, чем средний квадрат радиуса инерции, характеризующий размеры макромолекулы [7].

Влияние объемных эффектов на светорассеяние и гидродинамические свойства макромолекул в растворе учитывалось в работах [1, 2, 3] приближенным способом, основанном на уравнении (см. также [8, 9]):

$$\overline{r_{p,t}^2} = \alpha_0^2 |t - p|^{1+\epsilon} a^2, \quad (1)$$

где  $r_{p,t}$  — расстояние между звенями  $p$  и  $t$  главной цепи;  $a$  — эффективная длина звена, а  $0 \leq \epsilon \leq 0,20$  и растет с улучшением растворителя. При этом распределение  $r_{p,t}$  вокруг среднего квадратичного значения считалось гауссовым. В работах [1] и [3] были предложены также теории светорассеяния и константы трения, относящиеся к случаю малых объемных эффектов, в которых использовалось точное выражение для  $\overline{r_{p,t}^2}$ , но функция распределения по-прежнему считалась гауссовой. Иные приближенные методы, также относящиеся к случаю малых объемных эффектов, были использованы в работах [10—13] (см. ниже).

В настоящей статье излагается точная теория влияния малых объемных эффектов на светорассеяние и константу трения макромолекул в растворе, а также проводится сравнение результатов точной теории и приближенных теорий.

### Влияние объемных эффектов на рассеяние света полимерными клубками

Как известно, угловое распределение относительной интенсивности рассеянного света имеет вид:

$$P(\theta) = \frac{1}{N^2} \sum_{p, t=1}^N \left( \frac{\sin \mu r_{p, t}}{\mu r_{p, t}} \right), \quad (2)$$

где  $\theta$  — угол рассеяния;  $N$  — число звеньев в цепи;  $\mu = (4\pi/\lambda') \sin(\theta/2)$ ;  $\lambda'$  — длина волны падающего света в растворе,

$$\left( \frac{\sin \mu r_{p, t}}{\mu r_{p, t}} \right) = \frac{\int_0^\infty \frac{\sin \mu r_{p, t}}{\mu r_{p, t}} f(r_{p, t}) r_{p, t}^2 \cdot dr_{p, t}}{\int_0^\infty f(r_{p, t}) r_{p, t}^2 \cdot dr_{p, t}}, \quad (3)$$

$f(r_{p, t})$  — функция распределения для  $r_{p, t}$ .

В идеальном растворителе функция  $f(r_{p, t})$  является гауссовой:

$$f_0(r_{p, t}) = \left[ \frac{3}{2\pi(r_{p, t}^2)_0} \right]^{1/2} e^{-\frac{3r_{p, t}^2}{2(r_{p, t}^2)_0}}, \quad (4)$$

где

$$\overline{(r_{p, t}^2)_0} = |t - p| a^2. \quad (5)$$

Подстановка уравнений (3) — (5) в формулу (2) приводит к известной функции Дебая [4]

$$P(\theta) = \frac{2}{x_0} [e^{-x_0} - (1 - x_0)], \quad (6)$$

где

$$x_0 = \overline{R_0^2} \mu^2, \quad (7)$$

а

$$\overline{R_0^2} = \frac{1}{2N^2} \sum_{p, t=1}^N \overline{(r_{p, t}^2)_0} = \frac{1}{6} N a^2. \quad (8)$$

(нулевой индекс относится к идеальному растворителю). Замена уравнения (4) уравнением (1) приводит к приближенной теории рассеяния света растворами полимеров в хороших растворителях, развитой ранее одним из нас [1]. Аналогичную теорию позже предложил также Бенуа [9].

Точное выражение для функции  $f(r_{p, t})$  с учетом объемных эффектов (в случае, когда последние малы) имеет вид [14]:

$$f(r_{p, t}) = f_0(r_{p, t}) - \vartheta \sum_{i < j} w_{p, t}(i, j), \quad (9)$$

где  $\vartheta$  — эффективный исключенный объем звена, а  $w_{p, t}(i, j)$  при различных взаимных расположениях  $i, j, p, t$  выражаются формулами

<sup>1</sup> В выполнении этой части работы активное участие принимал А. О. Ерилев, которому авторы выражают свою благодарность.

1.  $i < j \leq p < t$  и 2.  $p < t \leq i < j$ .

$$w_{p,t}(i,j) = \left(\frac{\alpha\gamma}{\pi^2}\right)^{1/2} e^{-\gamma r_{p,t}^2}.$$

3.  $i \leq p < j \leq t$

$$w_{p,t}(i,j) = \left[\frac{\beta\epsilon\zeta}{\pi^2(\beta+\epsilon+\zeta)}\right]^{1/2} e^{-\frac{(\beta+\epsilon)\zeta}{\beta+\epsilon+\zeta} r_{p,t}^2}$$

4.  $p < i < t < j$ :

$$w_{p,t}(i,j) = \left[\frac{\delta\epsilon\zeta}{\pi^2(\delta+\epsilon+\zeta)}\right]^{1/2} e^{-\frac{(\delta+\zeta)\epsilon}{\delta+\epsilon+\zeta} r_{p,t}^2}$$

5.  $i < p < t < j$ :

$$w_{p,t}(i,j) = \left[\frac{\gamma\epsilon\zeta}{\pi^2(\epsilon+\zeta)}\right]^{1/2} e^{-\frac{\epsilon\gamma+\epsilon\zeta+\gamma\zeta}{\epsilon+\zeta} r_{p,t}^2}, \quad (10)$$

6.  $p \leq i < j \leq t$ :

$$w_{p,t}(i,j) = \left[\frac{\alpha\epsilon\zeta}{\pi^2(\epsilon+\zeta)}\right]^{1/2} e^{-\frac{\epsilon\zeta}{\epsilon+\zeta} r_{p,t}^2},$$

где

$$\alpha = \frac{3}{2a^2|i-j|}, \quad \beta = \frac{3}{2a^2|p-j|}, \quad \gamma = \frac{3}{2a^2|p-t|}, \quad (11)$$

$$\delta = \frac{3}{2a^2|t-i|}, \quad \epsilon = \frac{3}{2a^2|p-i|}, \quad \zeta = \frac{3}{2a^2|t-j|}.$$

Случай 1 и 2 соответствуют расположениям взаимодействующих атомов  $i$  и  $j$  в «хвостах» цепи, т. е. внутренним взаимодействием в «хвостах» ( $I$  и  $III$  на рис. 1). Случай 3 соответствует взаимодействию «середины» цепи ( $II$ ) с «хвостом»  $I$ ; случай 4 — взаимодействию «середины» с «хвостом»  $III$ ; случай 5 отвечает взаимодействию «хвостов», а случай 6 — внутренним взаимодействиям в середине цепи. Последние взаимодействия играют основную роль. Как показано в работе [14], увеличение среднего квадрата радиуса инерции цепи за счет объемных эффектов в основном (на 72%) определяется взаимодействиями этого типа.

Подставляя уравнения (4), (5), (9), (10) и (11) в уравнение (3), получаем ограничиваясь членами, линейными относительно  $\vartheta$ :

$$\left( \frac{\sin \mu r_{p,t}}{\mu r_{p,t}} \right) = e^{-\frac{\mu^2 a^2}{6}|t-p|} \left[ 1 - \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} \vartheta \sum_{i < j} \frac{\Delta_{ij}}{(j-i)^{3/2}} \right], \quad (12)$$

где

$$\Delta_{ij}^{(1)} = \Delta_{ij}^{(2)} = 0;$$

$$\Delta_{ij}^{(3)} = e^{\frac{\mu^2 a^2}{6} \frac{(j-p)^2}{j-i}} - 1;$$

$$\Delta_{ij}^{(4)} = e^{\frac{\mu^2 a^2}{6} \frac{(t-i)^2}{j-i}} - 1; \quad (13)$$

$$\Delta_{ij}^{(5)} = e^{\frac{\mu^2 a^2}{6} \frac{(t-p)^2}{j-i}} - 1;$$

$$\Delta_{ij}^{(6)} = e^{\frac{\mu^2 a^2}{6} \frac{(j-i)}{j-i}} - 1.$$

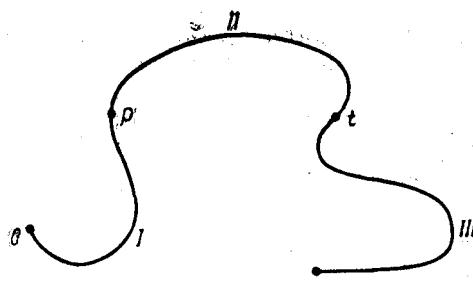


Рис. 1. Расположение звеньев  $p$  и  $t$  в полимерной цепи

Здесь индексы 1—6 при  $\Delta_{ij}$  соответствуют номерам в уравнении (10). Подставляя уравнения (12) и (13) в уравнение (2), переходя от суммирования

вания к интегрированию и вводя новые переменные  $u = p/N$ ,  $w = t/N$ ,  $\xi = i/N$ ,  $\eta = j/N$ , получаем:

$$P(\theta) = \frac{2}{x_0^2} [e^{-x_0} - 1 + x_0] - 2z \sum_{k=1}^6 I_k. \quad (14)$$

где

$$z = \left( \frac{3}{2\pi a^2} \right)^{1/2} N^{1/4} \theta. \quad (15)$$

$$I_1 = I_2 = 0;$$

$$I_3 = \int_0^1 dw \int_0^w e^{-x_0(w-u)} du \int_u^w d\eta \int_0^\eta \frac{e^{x_0 \frac{(\eta-u)^2}{\eta-\xi}} - 1}{(\eta-\xi)^{3/2}} d\xi; \quad (16)$$

$$I_4 = \int_0^1 dw \int_0^w e^{-x_0(w-u)} du \int_w^1 d\eta \int_u^\eta \frac{e^{x_0 \frac{(w-\xi)^2}{\eta-\xi}} - 1}{(\eta-\xi)^{3/2}} d\xi;$$

$$I_5 = \int_0^1 dw \int_0^w e^{-x_0(w-u)} du \int_w^1 d\eta \int_0^\eta \frac{e^{x_0 \frac{(w-u)^2}{\eta-\xi}} - 1}{(\eta-\xi)^{3/2}} d\xi;$$

$$I_6 = \int_0^1 dw \int_0^w e^{-x_0(w-u)} du \int_u^w d\eta \int_0^\eta \frac{e^{x_0 \frac{(\eta-u)^2}{\eta-\xi}} - 1}{(\eta-\xi)^{3/2}} d\xi.$$

Интегралы  $I_3 - I_6$ , вообще говоря, не могут быть выражены через элементарные функции. Мы представим их в виде ряда по степеням  $x_0$ , что может дать хорошее представление для функции  $P(\theta)$  в области малых  $\theta$  (так как  $x_0 \sim \sin^2(\theta/2)$ ).

Соответствующие вычисления дают:

$$P(\theta) = \frac{2}{x_0^2} [e^{-x_0} - (1-x_0)] - z \left\{ \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x_0)^{n+1}}{(n+\frac{5}{2})(n+\frac{7}{2})} \right\}. \quad (17)$$

$$\begin{aligned} & \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^{k+1}}{(k+1)! (k+\frac{3}{2})^2 (n-k)!} + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{2^{n+4} (-x_0)^{n+1}}{(2n+7)!!} \sum_{k=0}^n \frac{2^{2k+3}}{2k+3} + \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x_0)^{n+1}}{n+\frac{7}{2}} \sum_{k=0}^n \frac{(2k+2)! (-1)^k}{(k+1)! (k+\frac{3}{2})} \sum_{m=0}^{2k+2} \frac{(-1)^m}{m! (m-k-\frac{1}{2}) (n+k+3-m)!} + \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x_0)^{n+1}}{(n+\frac{5}{2})(n+\frac{7}{2})} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^{k+1}}{(k+1)! (n-k)! (n+k+3) (n+k+4)} + \\ & + \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-x_0)^{n+1}}{(n+\frac{5}{2})(n+\frac{7}{2})} \sum_{k=0}^n \frac{(-1)^{k+1}}{(n-k)! (k+1)! (k+\frac{1}{2}) (k+\frac{3}{2})}. \end{aligned}$$

Вычисление нескольких первых членов указанных выше рядов приводит к следующему уравнению для  $P(\theta)$ , справедливому в области малых  $\theta$ :

$$\begin{aligned} P(\theta) = & \frac{2}{x_0^2} [e^{-x_0} - (1-x_0)] - z \left[ \frac{134}{315} x_0 - 0,1944 \cdot x_0^2 + \right. \\ & \left. + 0,05438 \cdot x_0^3 - 0,01141 \cdot x_0^4 + 0,001890 \cdot x_0^5 - \dots \right]. \quad (18) \end{aligned}$$

Аналогичный результат в несколько иной форме был недавно получен также Ямакава и Курада [15, 16].

Введем

$$x = x_0 \left( 1 + \frac{134}{105} z \right) = \bar{R}^2 \mu^2, \quad (19)$$

где  $\bar{R}^2$  — средний квадрат радиуса инерции цепи с учетом объемных эффектов, который, как известно [17], [18], равен

$$\bar{R}^2 = \bar{R}_0^2 \left( 1 + \frac{134}{105} z \right). \quad (20)$$

Тогда уравнение (18) примет вид:

$$\begin{aligned} P(\theta) = & \frac{2}{x^2} [e^{-x} - (1 - x)] + z (-0,01829 x_0^2 + 0,00943 x_0^3 - \\ & - 0,00277 x_0^4 + 0,00064 x_0^5 - \dots), \end{aligned} \quad (21)$$

откуда при  $x \ll 1$

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{36} (1 + 0,66 z) + \dots \quad (22)$$

Применение к неидеальному растворителю теории Дебая, т. е. уравнения (6) с заменой  $x_0$  на  $x$  (т. е.  $\bar{R}_0^2$  на  $\bar{R}^2$ ) дало бы

$$P^{-1}(\theta) = 1 + \frac{x}{3} + \frac{x^2}{36} + \dots \quad (23)$$

Сравнение уравнений (22) и (23) показывает, что начальный наклон кривой  $P^{-1}(\theta)$  правильно передается теорией Дебая, в то время как ее начальная кривизна в неидеальных растворителях несколько больше, чем это следует из теории Дебая. Однако из уравнений (21) и (22) видно, что этот эффект должен быть весьма мал и вряд ли может быть обнаружен на опыте (см. также [16]).

Рассмотрим теперь асимптотическое поведение функции  $P(\theta)$ , выражаемой уравнением (14), при  $x_0 \gg 1$ . Мы ограничимся исследованием интеграла  $I_6$ , представляющего, как уже указывалось, главную часть взаимодействий (внутренние взаимодействия в середине цепи). Поскольку подинтегральное выражение в  $I_6$  зависит лишь от разностей переменных  $w - u = \vartheta$  и  $\eta - \xi = \zeta$ , интеграл  $I_6$  может быть записан в виде:

$$I_6 = \int_0^1 (1 - \vartheta) e^{-x_0 \vartheta} d\vartheta \int_0^\vartheta (\vartheta - \zeta) \frac{e^{x_0 \zeta} - 1}{\zeta^{1/2}} d\zeta, \quad (24)$$

Изменив порядок интегрирования и выполнив интегрирование по  $\vartheta$ , получаем:

$$\begin{aligned} I_6 = & \left( \frac{1}{x_0^2} - \frac{2}{x_0^3} \right) \int_0^1 \frac{1 - e^{-x_0 \zeta}}{\zeta^{1/2}} d\zeta + \left( \frac{1}{x_0^2} + \frac{2}{x_0^3} \right) e^{-x_0} \int_0^1 \frac{e^{x_0 \zeta} - 1}{\zeta^{1/2}} d\zeta - \\ & - \frac{1}{x_0^2} \int_0^1 \frac{1 - e^{-x_0 \zeta}}{\zeta^{1/2}} d\zeta - \frac{e^{-x_0}}{x_0^2} \int_0^1 \frac{e^{x_0 \zeta} - 1}{\zeta^{1/2}} d\zeta. \end{aligned} \quad (25)$$

Интегралы, входящие в правую часть уравнения (25), ведут себя при  $x_0 \gg 1$  следующим образом:

$$\int_0^1 \frac{1 - e^{-x_0 \zeta}}{\zeta^{1/2}} d\zeta = x_0^{1/2} \int_0^\infty \frac{1 - e^{-x}}{\chi^{1/2}} d\chi + O(1); \quad e^{-x_0} \int_0^1 \frac{e^{x_0 \zeta} - 1}{\zeta^{1/2}} d\zeta = O\left(\frac{1}{x_0}\right); \quad (26)$$

$$\int_0^1 \frac{1 - e^{-x_0 \zeta}}{\zeta^{1/2}} d\zeta = O(1); \quad e^{-x_0} \int_0^1 \frac{e^{x_0 \zeta} - 1}{\zeta^{1/2}} d\zeta = O\left(\frac{1}{x_0^{1/2}}\right).$$

Легко видеть, что

$$\int_0^{\infty} \frac{1-e^{-x}}{x^{3/2}} d\chi = 2\Gamma(1/2) = 2\sqrt{\pi}. \quad (27)$$

Подставляя уравнения (26) и (27) в уравнение (25), получаем

$$I_6 = \frac{2\sqrt{\pi}}{x_0^{3/2}} + O\left(\frac{1}{x_0^2}\right). \quad (28)$$

Поскольку интегралы  $I_3, I_4, I_5$  ни при каких  $x_0$  не могут превосходить интеграла  $I_6$ , представляющего главную часть взаимодействий, имеем:

$$\sum_{k=1}^6 I_k = \frac{A}{x_0^{3/2}} + O\left(\frac{1}{x_0^2}\right), \quad (29)$$

где  $A > 2\sqrt{\pi} = 3,54$ .

Из уравнений (14) и (29) получаем, что при  $x_0 \gg 1$ :

$$P^{-1}(\theta) = \frac{1}{2} + \frac{x_0}{2} \left\{ 1 + z \left[ \frac{A}{x_0^{3/2}} + O\left(\frac{1}{x_0^2}\right) \right] \right\}. \quad (30)$$

Следовательно, начальный наклон  $S_0$  и асимптота  $S_\infty$  кривой зависимости  $P^{-1}(\theta)$  от  $\mu^2 \sim \sin^2(\theta/2)$  равны

$$S_0 = \frac{\bar{R}^1}{3}; \quad S_\infty = \frac{\bar{R}_0^2}{2}. \quad (31)$$

Таким образом,

$$\frac{S_0}{S_\infty} = \frac{2}{3} \alpha^2, \quad (32)$$

где  $\alpha^2 = \bar{R}^2 / \bar{R}_0^2 = 1 + 134/105z + \dots$  — увеличение размеров макромолекулы по сравнению с идеальным растворителем (см. уравнение (21)).

Мы видим, что начальный наклон зависимости  $P^{-1}$  от  $\mu^2$  определяется истинными размерами цепи в идеальном растворителе, а асимптота — размерами цепи в идеальном растворителе. Аналогичная ситуация имеет место для разветвленных цепей, где начальный наклон определяется размерами разветвленной цепи, а асимптота — размерами линейной цепи того же молекулярного веса [19]. Это объясняется тем, что факторы, влияющие главным образом на расстояния между далекими звеньями цепи (объемные эффекты и разветвленность), не сказываются на асимптоте кривой  $P^{-1}$  от  $\sin^2(\theta/2)$ , как это видно из структуры уравнения (2) [1], [7].

Уравнения (31) и (32) показывают, что при одинаковом начальном наклоне асимптота кривой  $P^{-1}(\theta)$  в хорошем растворителе идет ниже, чем асимптота в плохом растворителе. Сопоставление этого результата с уравнениями (22) и (23) приводит к выводу, что при одинаковых размерах цепи (т. е. одинаковом начальном наклоне) кривая  $P^{-1}(\theta)$  в хорошем растворителе при малых  $\theta$  идет несколько выше, а при больших  $\theta$  — заметно ниже, чем в плохом растворителе.

Уравнение (32) было ранее получено одним из нас приближенным методом (см. уравнение (46) работы [1]). При этом было показано, что величина  $S_0/S_x$ , где  $S_x = dP^{-1}/d\mu^2$ , весьма медленно стремится к  $(2/3)\alpha^2$  при  $x \rightarrow \infty$ . При конечных, но весьма больших  $x$

$$\frac{S_0}{S_x} = \frac{2}{3} \Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, z\right), \quad (33)$$

где

$$\Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, z\right) \approx 1 + \frac{134}{105} z - \frac{2,36}{x^{1/2}} z. \quad (34)$$

Таким образом, при реально достижимых значениях  $x$ , не превышающих нескольких десятков, кривая зависимости  $P^{-1}$  от  $\mu^2$  еще далека от асимптоты и имеет наклон, больший асимптотического, т. е. загибающийся вниз.

Из уравнений (22) и (30) точной теории также получаем уравнение (33), в котором

$$\Phi\left(\frac{R}{\lambda'}, z\right) \approx 1 + \frac{134}{105} z - \frac{A}{2x^{1/2}} z. \quad (35)$$

Точная оценка величины  $A$  требует вычисления интегралов  $I_3, I_4, I_5$ , которое является затруднительным. Главная часть  $A$ , обусловленная интегралом  $I_6$ , равна 3,54.

### Влияние объемных эффектов на константу трения макромолекулы

Константа поступательного трения обтекаемой растворителем макромолекулы  $F$ , связанная с коэффициентом поступательной диффузии и константой седиментации, имеет вид [20]

$$F = \frac{3\pi N^2 \eta_0}{\sum_{t>p} (1/r_{pt})}. \quad (36)$$

Для гауссовых цепей в идеальном растворителе, пользуясь уравнениями (4) и (5), получаем

$$F = P_0 6^{1/2} \overline{(R_0^2)^{1/2}} \eta_0, \quad (37)$$

где

$$P_0 = \frac{(3\pi)^{1/2}}{2^{1/4}} = 5,11. \quad (38)$$

Обычно аналогичным уравнением (с заменой  $\overline{R_0^2}$  на  $\overline{R^2}$ ) пользуются и для неидеальных растворителей, что по изложенным выше соображениям нельзя считать законным.

Строгое выражение для  $(1/r_{pt})$  с учетом объемных эффектов (справедливое, когда последние малы) получено Ямакава и Курата [12] методом, аналогичным изложенному в [14]. В наших обозначениях это выражение имеет вид ( $t > p$ ):

$$\begin{aligned} \left(\frac{1}{r_{pt}}\right) = & \left(\frac{6}{\pi}\right)^{1/2} \frac{1}{a} \left\{ \varphi_1(p, t) - \frac{z}{V_N} \left[ 4 \sum_{s=1}^{\infty} \frac{C_s \cdot s}{(s+1/2)(s^2-1/4)} + \right. \right. \\ & + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{C_s}{s+1/2} \sum_{q=0}^{2s} \frac{(-)^{q+1}}{s-q+1/2} \binom{2s}{q} (\varphi_2(p, t) + \varphi_3(p, t)) + \\ & \left. \left. + \sum_{s=1}^{\infty} \frac{C_s}{s^2-1/4} (\varphi_4(p, t) + \varphi_5(p, t) + \varphi_6(p, t)) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (39)$$

где  $\binom{2s}{q}$  — число сочетаний из  $2s$  по  $q$ ,

$$C_s = \frac{(2s)!}{2^{2s} (s!)^2}, \quad (40)$$

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(p, t) &= (t - p)^{1/2}, \\
 \varphi_2(p, t) &= (t - p)^{-s-1/2} p^q t^{s-q+1/2} - (t - p)^{-s-1/2} p^{s+1/2}, \\
 \varphi_3(p, t) &= (t - p)^{-s-1/2} (N - p)^{s-q+1/2} (N - t)^q - (t - p)^{-s-1/2} (N - t)^{s+1/2}, \\
 \varphi_4(p, t) &= N^{-s+1/2} (t - p)^{s-1/2}, \\
 \varphi_5(p, t) &= -(N - p)^{-s+1/2} (t - p)^{s-1/2}, \\
 \varphi_6(p, t) &= -t^{-s+1/2} (t - p)^{s-1/2}.
 \end{aligned} \tag{41}$$

Подставляя уравнения (40) и (41) в уравнение (36), заменяя суммирование интегрированием и пользуясь тем, что

$$\int_1^N dt \int_0^{t-1} \varphi_2(p, t) dp = \int_1^N dt \int_0^{t-1} \varphi_3(p, t) dp,$$

получаем:

$$\begin{aligned}
 S = \sum_{t=1}^N \sum_{p=0}^{t-1} \left( \frac{1}{r_{pt}} \right) &= \frac{4}{3} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \frac{N^{1/2}}{a} \left\{ 1 - \frac{3}{2} z \left[ \sum_{s=1}^{\infty} \frac{C_s}{s^2 - 1/4} \left( \frac{s}{s + 1/2} - \frac{1}{2s + 3} \right) - \right. \right. \\
 &\quad \left. \left. - \sum_{s=1}^{\infty} \frac{C_s}{s + 1/2} I_s \right] \right\}, \tag{42}
 \end{aligned}$$

где

$$\begin{aligned}
 I_s &= \sum_{q=0}^{2s} \frac{(-1)^{q+1}}{s - q + 1/2} \binom{2s}{q} \int_0^1 dy \int_0^y (y - x)^{-s-1/2} [x^{s+1/2} - x^q y^{s-q+1/2}] dx = \\
 &= \int_0^1 d\vartheta \int_0^{1-\vartheta} \left( \frac{u}{\vartheta} \right)^{-s-1/2} \left\{ \sum_{q=0}^{2s} \frac{(-1)^{q+1}}{s - q + 1/2} \binom{2s}{q} \left[ 1 - \left( 1 + \frac{u}{\vartheta} \right)^{s-q+1/2} \right] \right\} du. \tag{43}
 \end{aligned}$$

Расходящиеся части интегралов в правой части уравнения (43), как будет видно из дальнейшего, компенсируют друг друга.

Пользуясь тем, что

$$\frac{1 - \left( 1 + \frac{u}{\vartheta} \right)^{s-q+1/2}}{s - q + 1/2} = - \int_0^{\frac{u}{\vartheta}} (1 + \tau)^{s-q-1/2} d\tau,$$

и проводя суммирование, получаем:

$$I_s = \int_0^1 d\vartheta \int_0^{1-\vartheta} \left( \frac{u}{\vartheta} \right)^{-s-1/2} du \int_0^{\frac{u}{\vartheta}} \tau^{2s} (1 + \tau)^{-s-1/2} d\tau. \tag{44}$$

Вводя вместо  $u$  новую переменную  $t = u/\vartheta$ , меняя порядок интегрирования и выполняя интегрирование по  $\vartheta$ , имеем:

$$I_s = \frac{1}{2} \int_0^\infty \frac{t^{-s-1/2} dt}{(1+t)^2} \int_0^t \tau^{2s} (1 + \tau)^{-s-1/2} d\tau. \tag{45}$$

Перейдем теперь к вычислению рядов, входящих в правую часть уравнения (42).

Численные расчеты дают:

$$\sum_{s=1}^{15} \frac{C_s}{s^2 - 1/4} \left( \frac{s}{s + 1/2} - \frac{1}{2s + 3} \right) = 0,446, \quad (46)$$

$$\sum_{s=16}^{\infty} \frac{C_s}{s^2 - 1/4} \left( \frac{s}{s + 1/2} - \frac{1}{2s + 3} \right) \cong \frac{2}{V\pi} \sum_{s=16}^{\infty} \frac{1}{s^{1/2}} = 0,006.$$

Интегралы  $I_s$  для  $s = 1, 2$  и  $3$  вычисляются непосредственно:  $I_1 = 0,100$ ;  $I_2 = 0,046$ ;  $I_3 = 0,027$ . Остальные интегралы  $I_s$  оцениваются сверху:

$$I_s < \frac{1}{4s}.$$

В результате численных расчетов имеем:

$$\sum_{s=1}^3 \frac{C_s}{s + 1/2} I_s = 0,043, \quad (47)$$

$$\sum_{s=4}^{\infty} \frac{C_s}{s + 1/2} I_s < \frac{1}{4V\pi} \sum_{s=4}^{\infty} \frac{4}{s^{1/2}} \cong 0,014.$$

Подставляя уравнения (46) и (47) в уравнение (42), получаем:

$$S = \frac{4}{3} \left( \frac{6}{\pi} \right)^{1/2} \frac{N^{1/2}}{a} [1 - (0,603 \pm 0,010)z]. \quad (48)$$

Уравнения (48) и (37) дают:

$$F = P_0 \cdot 6^{1/2} (\bar{R}_0^2)^{1/2} \eta_0 [1 + (0,603 \pm 0,010)z], \quad (49)$$

где  $P_0$  по-прежнему определяется уравнением (38). Переходя от  $\bar{R}_0^2$  к  $R^2$  при помощи уравнения (20), окончательно получаем:

$$F = P \cdot 6^{1/2} (\bar{R}^2)^{1/2} \eta_0, \quad (50)$$

где

$$P = P_0 [1 - (0,035 \pm 0,010)z]. \quad (51)$$

Уравнение (51) показывает, что объемные эффекты приводят к некоторым отклонениям от пропорциональности между  $F$  и  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , т. е. к тому, что  $P$  оказывается слегка зависящим от  $z$  (т. е. от качества растворителя). Аналогичный результат был получен ранее Петерлином [10, 11] и нами [3] на основании приближенных расчетов; он следует также из приближенных вычислений Ямакава и Курата [12, 13]. Следует, однако, подчеркнуть, что указанный эффект крайне мал, т. е. практически можно считать константу трения пропорциональной размечрам макромолекулы.

Уравнение Петерлина [10, 11] основано на приближенном выражении для  $(1/r_{p,t})$ , полученным из точного выражения для  $(1/r_{0,N})$  путем замены в последнем  $N$  на  $|t-p|$ . Оно может быть представлено в виде:

$$P = P_0 (1 - 0,31 z). \quad (52)$$

В работе [3] мы получили приближенное уравнение для  $P$ , исходя из точного выражения для  $r_{p,t}^2$ , но считая функцию  $f(r_{p,t})$  гауссовой (аналогичное приближение сделано в [12], [13]):

$$P = P_0 (1 - 0,22 z). \quad (53)$$

Различие между приближенным уравнением (53) и точным уравнением (51) связано с тем, что объемные эффекты приводят не только к неизотропному раздуванию клубка, но и к обострению максимума функции распределения для  $r_{p,t}$  [21], [14]. Этот последний эффект, как легко видеть, приводит к увеличению  $P$ , частично компенсируя таким образом уменьшение  $P$  из-за неизотропного раздувания клубка. Пользуясь для  $r_{p,t}^2$  приближенным уравнением (1) и по-прежнему считая функцию  $f(r_{p,t})$  гауссовой, мы получили [3]:

$$P = P_0(1 - z/4), \quad (54)$$

откуда при малых  $z$

$$P = P_0(1 - 0,16z). \quad (55)$$

Наконец, из предложенного одним из нас [14] приближенного выражения для  $f(r_{p,t})$  следует, что

$$P = P_0(1 - 0,10z). \quad (56)$$

Мы видим, что приближенные теории (особенно уравнения (55) и (56)) также приводят к слабой зависимости  $P$  от  $z$  (по сравнению с зависимостью  $(R^2)^{1/2}$  от  $z$ ). Точная теория приводит к еще более слабой зависимости. Таким образом, сделанный нами в работе [3] вывод о том, что в пределах погрешности опыта константа трения макромолекулы пропорциональна ее размерам, подтверждается результатами точной теории.

### О влиянии объемных эффектов на характеристическую вязкость

Влияние объемных эффектов на характеристическую вязкость  $[\eta]$  было рассмотрено нами ранее [2,3] на основе приближенного уравнения (1). Из результатов этих работ (не ограниченных случаем малых  $z$ ) следует, в частности, что при  $z \ll 1$  фактор Флори  $\Phi$  в уравнении

$$[\eta] = \Phi \cdot 6^{1/2} \frac{(R^2)^{1/2}}{M} \quad (57)$$

( $M$  — молекулярный вес) следующим образом зависит от  $z$ :

$$\Phi \cong 2,86 \cdot 10^{23} (1 - 1,75z). \quad (58)$$

Сравнение уравнения (58) с полученным в том же приближении уравнением (55) показывает, что влияние объемных эффектов на  $\Phi$  на порядок больше, чем их влияние на  $P$ .

Уравнение (58) учитывает влияние неизотропного раздувания цепи на гидродинамическое взаимодействие между сегментами молекулы. Что касается влияния неизотропного раздувания на распределение сегментов относительно центра тяжести, то это влияние пренебрежимо мало. Последнее обстоятельство доказано в работе [3] путем численного решения интегрального уравнения Кирквуда—Райзмана [5] с точным учетом влияния объемных эффектов на распределение сегментов.

Влияние объемных эффектов на  $\Phi$  было рассмотрено недавно также в работе Ямакава и Курата [12, 13]. Полученный ими результат имеет вид

$$\Phi = 3,62 \cdot 10^{23} (1 - 0,363z). \quad (59)$$

Коэффициент при  $z$  в уравнении (59) складывается из величин 0,141 и 0,222, связанных соответственно с влиянием неизотропного раздувания цепи на распределение сегментов относительно центра тяжести и на гидродинамическое взаимодействие сегментов. Таким образом, результат Ямакава и Курата также показывает, что влияние неизотропного раздувания на распределение сегментов относительно центра тяжести мало.

Вместе с тем, согласно этим авторам, и все влияние объемных эффектов сравнительно мало. В этой связи необходимо отметить, что влияние неизотропного раздувания цепи на гидродинамическое взаимодействиеsegmentов учтено в работе [12, 13] весьма грубым образом. Кроме того, Ямакава и Курата решали интегральное уравнение Кирквуда-Райзмана неверным [22] методом, первоначально использованным в работе [5], а не строгим методом Ауэра и Гарднера [23], который был использован нами.

Метод, которым пользовались Ямакава и Курата, дает при  $z=0 \Phi=3,62 \cdot 10^{23}$ , вместо правильного значения  $\Phi=2,86 \cdot 10^{23}$  [24], [3]. Как показали наши расчеты, применение этого метода к нашему приближению, осно-

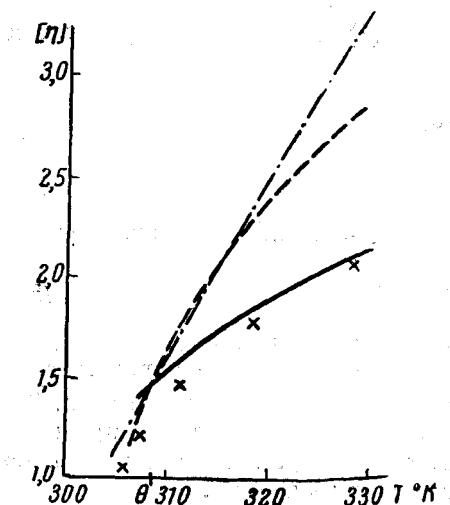


Рис. 2. Зависимость  $[\eta]$  от температуры для раствора полистирола в циклогексане

$\times$  — экспериментальные данные [25]; — — — теория Флори-Фокса [26]; — — — теория Ямакавы-Курата [12], [13]; — — — теория авторов [2], [3]

ванному на уравнении (1), дало бы в уравнении (58) коэффициент при  $z$ , равный 0,95, вместо 1,75.

Необходимо подчеркнуть, что уравнение Ямакава и Курата (59) не способно объяснить наблюдающееся на опыте значительное уменьшение  $\Phi$  с улучшением растворителя, количественно описываемое нашей теорией [3]. Иллюстрацией этого служит рис. 2, где приведены экспериментальные данные по зависимости  $[\eta]$  раствора полистирола в циклогексане от температуры [25] и теоретические зависимости, следующие из теорий Флори-Фокса [26] ( $\Phi=\text{const}$ ), Ямакава-Курата (уравнение (59)) и нашей [2, 3]. Во всех случаях  $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$  (в работе [13]).  $\Phi_0$  выбиралось так, чтобы получить согласие с опытом в идеальном растворителе ( $T=\theta$ ). Приведенное в работе [13] формальное обобщение уравнения (59) на случай больших  $z$  и сравнение этого обобщенного уравнения с опытом не имеют физического смысла, так как уравнение (59) существенно базируется на предположении о малости  $z$ .

### Выводы

Из изложенного следует, что обычные методы определения размеров макромолекул по  $P(\theta)$ ,  $F$  и  $[\eta]$ , основанные соответственно на уравнениях (6), (50) (с  $P=\text{const}$ ) и (57) (с  $\Phi=\text{const}$ ) применимы, строго говоря, лишь к плохим растворителям. Для хороших растворителей необходимо пользоваться предложенными нами ранее [1, 2, 3] приближенными теориями  $P(\theta)$ ,  $F$  и  $[\eta]$  (точные уравнения (14) и (51), полученные в настоящей работе, справедливы лишь для случая, когда объемные эффекты малы). Результаты настоящей работы, вместе с результатами работ [1—3], показывают, что объемные эффекты практически не искажают соотношения между  $F$  и  $(\bar{R}^2)^{1/2}$ , так что уравнение (50) с  $P=5,11$  справедливо с достаточной степенью точности и в хороших растворителях. Напротив, соотношения между  $P(\theta)$  и  $[\eta]$ , с одной стороны, и  $\bar{R}^2$  — с другой искажаются весьма значительно<sup>1</sup>. Правда, начальный наклон кривой  $P^{-1}(\theta)$

<sup>1</sup> Для  $P(\theta)$  указанный эффект существует в основном для очень высокомолекулярных образцов [27].

дает нам значение  $\bar{R}^2$  независимо от каких-либо теорий, но измерение начального наклона для очень высокомолекулярных образцов практически невозможно.

Необходимость использования приближенных теорий, учитывающих влияние объемных эффектов, для определения размеров макромолекул в хороших растворителях из вязкости и светорассеяния снижает, разумеется, достоверность полученных таким путем результатов. Однако поскольку эти теории, по-видимому, находятся в хорошем количественном согласии с опытом [3], [27], [28], их использование в указанных целях представляется законным.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 XII 1958

#### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, 31, 1091, 1957.
2. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958. Четвертая Всесоюзная конференция по коллоидной химии. Тбилиси, май 1958. Тезисы докладов, стр. 236, 1958.
3. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, № 9, 1959.
4. P. Debye, J. Phys. Coll. Chem., 51, 18, 1947.
5. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
6. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
7. О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 29, 75, 1959.
8. A. Peterlin, J. Chem. Phys., 23, 2464, 1955.
9. H. Benoit, C. r. Acad. sci., 245, 2244, 1957.
10. A. Peterlin, J. Colloid Sci., 10, 587, 1955.
11. A. Peterlin, Bull. scient. conseil. acad. RPFY, 2, 98, 1956.
12. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 94, 1958.
13. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
14. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 1, 715, 1959.
15. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 78, 1958.
16. M. Kurata, H. Yamakawa, E. Tegamoto, J. Chem. Phys., 28, 785, 1958.
17. B. Zimm, W. Stockmayer, M. Fixman, J. Chem. Phys., 21, 1716, 1953.
18. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656, 1955.
19. H. Benoit, J. Polymer Sci., 11, 507, 1953; C. r. Acad. sci., 240, 533, 1955.
20. J. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
21. М. В. Волькенштейн, О. Б. Птицын, Докл. АН СССР, 86, 493, 1952.
22. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 22, 1626, 1954.
23. A. Auerg, C. Gardner, J. Chem. Phys., 23, 1545, 1955.
24. P. Auerg, C. Gardner, J. Chem. Phys., 23, 1546, 1955.
25. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., 59, 1166, 1955.
26. P. Flory, Principles of polymer chemistry. N. Y. 1953, Ch. XIV.
27. Б. Е. Эскин, Высокомолек. соед. 1, 138, 1959.
28. C. Louchech, G. Weill, H. Benoit, J. chim. phys., 55, 540, 1958.

#### HYDRODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS. III. INFLUENCE OF VOLUME EFFECTS ON LIGHT SCATTERING AND ON THE FRICTION COEFFICIENT OF MACROMOLECULES IN SOLUTION

O. B. Piitsyn, Yu. E. Eizner

#### Summary

A strict theory of the influence of volume effects on the light scattering and the translational friction coefficient of macromolecules in solution has been developed for the case when the volume effects are small. The results obtained are in agreement with those of the approximate theory previously proposed by the authors (not confined to small volume effects). Volume effects exert practically no influence on the relation between the translational friction coefficient and the molecular dimensions but markedly alter the dimensional dependences of the angular asymmetry of scattered light and of the intrinsic viscosity.