

**К ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ
О ПОСТУПАТЕЛЬНОМ ТРЕНИИ ГИБКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ
В ХОРОШИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

С. И. Кленин, О. Б. Птицын

Как известно, обработка экспериментальных данных о диффузии и седиментации гибких макромолекул в растворе даже при помощи наиболее строгой теории Кирквуда — Райзмана [1] приводит к аномально низким значениям константы трения мономерной единицы цепи (см., например, [2, 3]). Получаемые обычно значения соответствуют гидродинамическому радиусу мономерной единицы порядка $10^{-1} - 10^{-2}$ Å, что лишено физического смысла. Вместе с тем размеры молекул, вычисленные по теории Кирквуда — Райзмана из данных о диффузии и седиментации, как правило, превышают размеры молекул, измеренные по светорассеянию, причем различия увеличиваются с улучшением растворителя (см., например, [4]).

В литературе высказывалась точка зрения [3], что эти аномалии связаны с неучетом объемных эффектов. В настоящей работе будет показано, что эти аномалии отсутствуют в θ-растворителе, т. е. действительно обусловлены объемными эффектами, и будет предложен метод интерпретации данных о диффузии и седиментации гибких макромолекул, учитывающий влияние объемных эффектов. Обработка этим методом экспериментальных данных для ряда изученных ранее систем показывает, что предложенный метод позволяет получить разумные значения гидродинамического радиуса мономерной единицы и в хороших растворителях. Одновременно размеры макромолекул, полученные из диффузии и седиментации этим методом, оказываются близкими к размерам, полученным из светорассеяния.

Общее уравнение для константы поступательного трения макромолекул в растворе, предложенное Кирквудом [5], имеет вид

$$F = \frac{n\xi}{1 + \frac{\xi}{6\pi\eta_0 n} \sum_{p,t=1}^n \frac{1}{(1/r_{pt})}}, \quad (1)$$

где n — число мономерных единиц в цепи, ξ — константа трения мономерной единицы, η_0 — вязкость растворителя, r_{pt} — расстояние между p -й и t -й мономерной единицами, а усреднение проводится по всем конформациям цепи. Подчеркнем, что уравнение (1) не содержит никаких-либо гипотез о конформационных свойствах цепей, и, в частности, одинаково справедливо как для гауссовых, так и для негауссовых цепей. Обычно используемое уравнение для F , полученное Кирквудом и Райзманом [1],

$$F = \frac{n\xi}{1 + \frac{8}{3\sqrt{6\pi^3}} \frac{\sqrt{n}\cdot\xi}{\eta_0 b}}, \quad (2)$$

представляет собой результат усреднения $1/r_{pt}$ в уравнении (1) в предположении о гауссовой функции распределения для расстояния между

любой парой мономерных единиц цепи:

$$\left(\frac{1}{r_{pt}}\right) = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{r_{pt}^2}} = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{|t-p|b}}, \quad (3)$$

где b — эффективная длина мономерной единицы, определяемая уравнением $b^2 = 6\bar{R}^2/n$ (\bar{R}^2 — средний квадрат радиуса инерции цепи).

Предположение о гауссовой функции распределения для любых r_{pt} недостаточно в двух отношениях. Во-первых, оно игнорирует жесткость коротких отрезков цепи (что для достаточно длинных и гибких цепей, по-видимому, не приводит к заметным погрешностям), а во-вторых, не учитывает объемных эффектов, приводящих к негауссовой функции распределения для расстояния между далекими сегментами цепи. Поэтому использование уравнения (2) законно лишь в θ -растворителях. В хороших растворителях влияние объемных эффектов может быть приближенно учтено уравнением

$$\bar{r}_{pt}^2 = a^2 |t - p| a^2 \approx a_0^2 |t - p|^{1+\epsilon} a^2, \quad (4)$$

неоднократно использованным ранее (см., например, [6—8]), при сохранении прежней связи между $(1/r_{pt})$ и \bar{r}_{pt}^2 . Здесь $\epsilon = (d \ln \bar{R}^2)/(d \ln n)$ и, согласно теории Флори [9], лежит между 0 и 0,20, а a определяется уравнением $a^2 = 6\bar{R}_\theta^2/n$.

С учетом сказанного выше получаем вместо уравнения (2)

$$F = \frac{n\xi}{1 + \frac{8}{3\sqrt{6\pi^3}} \frac{n^{(1-\epsilon)/2}\xi}{\eta_0 a_0 a (1 - 11\epsilon/12)}}. \quad (5)$$

При больших n уравнение (5) переходит в уравнение, полученное ранее [10]¹. Пользуясь уравнением (5) и отбрасывая в нем член $(1 - 11\epsilon/12)^2$, получаем для коэффициентов диффузии и седиментации макромолекулы:

$$D = \frac{kT}{F} = \frac{kT}{n\xi} + \frac{8}{3\sqrt{6\pi^3}} \cdot \frac{kT}{\eta_0 n^{(1+\epsilon)/2} a_0 a}. \quad (6)$$

$$S = \frac{M(1-\bar{v}\rho)}{FN_A} = \frac{M_0(1-\bar{v}\rho)}{N_A} \left[\frac{1}{\xi} + \frac{8}{3\sqrt{6\pi^3}} \cdot \frac{\frac{1-\epsilon}{n^2}}{\eta_0 a_0 a} \right] \quad (7)$$

(v — удельный объем полимера, ρ — плотность раствора, N_A — число Авогadro, M_0 — молекулярный вес мономерной единицы).

Обычный метод интерпретации данных о диффузии и седиментации при помощи теории Кирквуда — Райзмана состоит в построении графиков зависимостей Dn и $S_0 = S\eta_0/(1-\bar{v}\rho)$ от \sqrt{n} . Согласно уравнениям Кирквуда — Райзмана, в которые уравнения (6) и (7) переходят при $\epsilon = 0$ и $a_0 = 1$, оба эти графика должны быть прямыми линиями, причем отрезки, отсекаемые этими прямыми по оси ординат, позволяют определить коэффициент трения мономерной единицы ξ и, следовательно, ее гидродинамический радиус $r_0 = \xi/6\pi\eta_0$, а наклон прямых — эффективную длину мономерной единицы a . В действительности в хороших растворителях указанные кривые должны, как показывают уравнения (6) и (7), загибаться вниз. Если экспериментальные данные относятся к сравнительно ограниченному интервалу n , то проведенная через экспериментальные точки методом наименьших квадратов прямая линия будет отсекать на оси

¹ В работе [10] в результате расчетной ошибки вместо $11\epsilon/12$ стоит $\epsilon/4$.

² Строгая теория влияния объемных эффектов на F [11, 12] показывает, что вместе с множителем $(1 - 11\epsilon/12)$, следующего из уравнения (4), должен стоять множитель, значительно более близкий к единице. Поэтому наличие указанного множителя можно не учитывать.

ординат больший отрезок, чем истинная кривая, и иметь меньший наклон, чем средний наклон истинной кривой на данном участке. Это естественно приводит к заниженным значениям ξ (и r_0) и завышенным значениям $b^2 = 6\bar{R}^2/n$, причем полученные таким путем значения b , разумеется, не зависят от молекулярного веса.

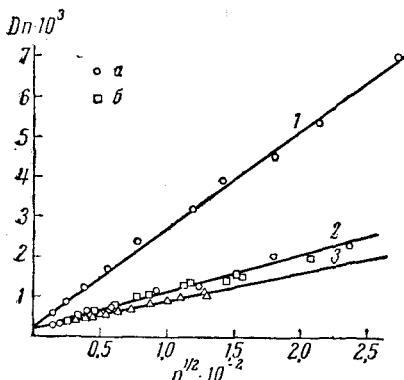


Рис. 1. Зависимость (Dn) от $n^{1/2}$
1 — ПММА в ацетоне [13]; 2 — ПММА
(a) и ПБМА (б) в хлороформе [16, 14];
3 — ПБФМА — в хлороформе [16]

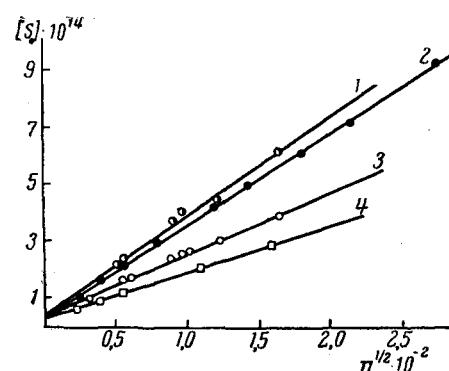


Рис. 2. Зависимость $[S_0] = S_{\eta 0}/(1 - \nu\rho)$ от $n^{1/2}$
1 — полистирол в МЭК [4]; 2 — ПММА в
ацетоне [13]; 3 — полистирол в хлороформе
[4]; 4 — полизобутилен в циклогекса-
не [15]

На рис. 1 и 2 приведены в качестве иллюстрации зависимости Dn и S_0 от \sqrt{n} для ряда исследованных ранее полимеров в хороших растворителях [4], [13—16]. Полученные этим путем значения r_0 и b приведены в 3 и 4 столбцах таблицы (в таблице вместо значений эффективной длины мономерной единицы $b^2 = 6\bar{R}^2/n$ приведены значения общепринятой величины — эффективной длины звена цепи $b_{\text{эф}}^2 = 6\bar{R}^2/N$, где $N = 2n$ — число звеньев в цепи; очевидно, что $b_{\text{эф}} = b/\sqrt{2}$). Мы видим, что значения r_0 во всех исследованных случаях действительно аномально низки, а значения b несколько превышают средние значения, полученные из светорассеяния.

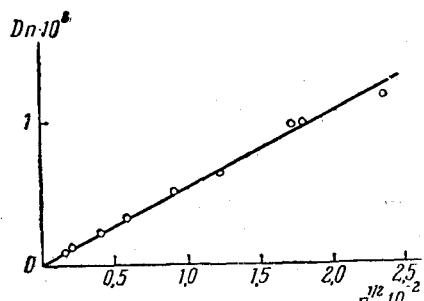


Рис. 3. Зависимость (Dn) от $n^{1/2}$
ПБМА в изопропаноле $t = 21,5^\circ$
(θ-растворитель) [14]

те в θ-точке, равной $21,5^\circ$. В этом случае объемные эффекты отсутствуют и поэтому значение r_0 (см. таблицу) имеет, как и следовало ожидать, разумную величину, а значение b совпадает со значением, полученным из светорассеяния.

Для получения из данных по D и S правильных значений r_0 и b следует, как видно из уравнений (6) и (7), откладывать графики зависимостей Dn и S_0 не от \sqrt{n} , а от $n^{(1-\varepsilon)/2}$, где величину ε можно определить либо из зависимости \bar{R}^2 от n , определенной по светорассеянию, либо из зависимостей D и S от n при больших n , когда первыми членами в правых частях уравнений (6) и (7) можно пренебречь. В этих координатах графики действительно должны представлять собой прямые линии, отсекающие на

Система	$M \cdot 10^{-4}$	$r_0(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$ свет
		из графиков (1)–(3)	из графиков (3)–(5)			
МППА в ацетоне ($\epsilon=0,16$)	7,44				6,8(S) 6,7 6,5 6,2 6,0 5,6 5,3 5,0 4,7 4,4	7,2(D) 7,0 6,8 6,5 6,3 6,0 5,9 5,5 5,3 4,9 4,6
	4,59					7,0 6,7 6,3 6,0
	3,21					5,5 5,3
	2,02					5,1
	1,42	0,05(D); 0,2(S)	7,0(D); 6,9(S)	>3,0(D); >2,5(S)		4,9
	0,61					4,8
	0,34					
	0,15					
	0,06					
	0,02					
ПММА в хлорофор- ме ($\epsilon=0,20$)	4,32				10,7	
	2,39				10,0	
	2,34				10,0	
	2,13				9,9	
	1,38				9,5	
	1,31	0,1	10,0	>2,0	9,4	
	0,75				8,9	
	0,61				8,8	
	0,38				8,4	
	0,24				7,9	
	0,19				7,8	
	0,11				7,4	
Полистирол в хлоро- форме ($\epsilon=0,16$)	0,07				7,0	
	2,8				10,1	8,9
	1,55				9,6	9,6
	1,06				9,3	8,1
	0,94	0,1	10,7	>2,0	9,2	—
	0,83				9,2	—
	0,37				8,5	7,6
	0,32				8,5	—
ПБМА в θ - раствори- теле ($\epsilon=0$)	0,12				7,8	—
	8,2					
	4,3					
	4,6					
	2,2					
	1,2					
	0,5					
	0,24					
ПБМА в хлорофор- ме ($\epsilon=0,20$)	0,06					
	0,04					
	8,0				11,0	
	4,6				10,4	
	2,2				9,6	
	1,2				9,5	
	0,5	0,1	10,0	>2,0	8,3	
	0,24				7,7	
ПБФМА в хлорофор- ме ($\epsilon=0,2$)	0,06				6,7	
	0,04				6,5	
	3,65				13,9	
	3,52				13,8	
	2,62				13,5	
	2,19				13,2	
	1,67				12,9	
	1,14	0,1	12,7	>2,0	12,4	
	0,86				12,0	
	0,63				11,7	
	0,53				11,5	
	0,43				11,2	

(Продолжение)

Система	$M \cdot 10^{-4}$	$r_0(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$r_0(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$ свет
		из графиков (1)–(3)	из графиков (3)–(5)			
ПБФМА в хлорофор- ме ($\epsilon=0,2$)	0,37	0,1	12,7	>2,0	11,1	—
	0,34				10,9	—
	0,165				10,2	—
	0,08				9,5	—
	0,06				9,2	—
Полистирол в МЭК ($\epsilon=0,11$)	2,8	0,1	7,0	>2,0	6,5	6,9
	1,55				6,3	7,6
	0,94				6,1	6,7
	0,83				6,1	6,3
	0,37				5,9	6,3
	0,32				5,8	6,5
Полистирол в θ -рас- творителе ($\epsilon=0$)	2,8	>2	5,5	—	—	5,5
	1,065					
	0,83					
	0,37					
Полиизо- бутилен в циклогек- сане ($\epsilon=0,14$)	1,42	0,2	7,3	>2	7,0 6,7 6,05 5,8 5,4	—
	0,67					
	0,17					
	0,867					
	0,31					

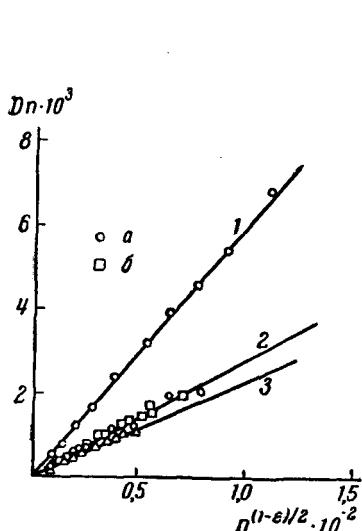


Рис. 4

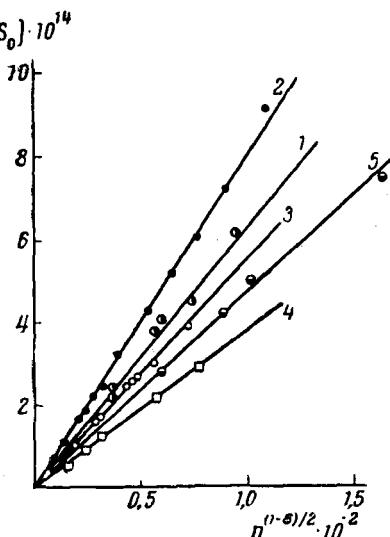
Рис. 4. Зависимость Dn от $n^{(1-\epsilon)/2}$ 1 — ПММА в ацетоне [13] ($\epsilon = 0,16$); 2 — ПММА (а) и ПБФМА (б) в хлороформе [14, 16] ($\epsilon = 0,20$); 3 — ПБФМА в хлороформе [16] ($\epsilon = 0,20$)Рис. 5. Зависимость $[S_0] = S\gamma_0/(1-v\rho)$ от $n^{(1-\epsilon)/2}$ 1 — полистирол в МЭК [4] ($\epsilon = 0,11$); 2 — ПММА в ацетоне [13] ($\epsilon = 0,16$); 3 — полистирол в хлороформе [4] ($\epsilon = 0,16$); 4 — полиизобутилен в циклогексане [15] ($\epsilon = 0,14$); 5 — полистирол в θ -растворителе ($\epsilon = 0,0$)

Рис. 5

оси ординат отрезки, обратно пропорциональные ξ . Наклоны этих прямых позволяют определить $\alpha_0 a$.Для иллюстрации предлагаемого метода определим при его помощи величины $r_0 = \xi/6\pi\eta_0$ и b для систем полимер — растворитель, приведенных на рис. 1 и 2. На рис. 4 и 5 приведены зависимости Dn и S_0 от $n^{(1-\epsilon)/2}$

для этих систем. В работах [4] и [13] ϵ определялось по светорассеянию, в работах [14, 15 и 16] — из зависимости D , S и характеристической вязкости от n для высокомолекулярных фракций. Полученные указанным выше путем значения r_0 и b приведены в 5 и 6 столбцах таблицы. Во всех случаях r_0 имеют разумный порядок величины, а b весьма близки к результатам, полученным из светорассеяния. Для полибутилметакрилата, для которого имеются данные, относящиеся как к хорошему, так и к θ -растворителю, значение r_0 , полученное предлагаемым методом в хорошем растворителе, совпадают со значением, полученным обычным методом в θ -растворителе. Следует подчеркнуть, что, ввиду отсутствия низкомолекулярных фракций, приведенные в таблице значения r_0 представляют собой лишь нижние оценки. Из рис. 3—5 видно, что приведенные на них графики не противоречат и в несколько раз большим значениям r_0 . Следует ожидать, что исследование низкомолекулярных фракций позволит с помощью предлагаемого метода надежно определить значения r_0 . Что касается значений b , то результаты настоящей работы показывают, что исследование диффузий и седиментации макромолекул позволяет определить их размеры практически с той же степенью точности, что и исследование рассеяния света.

В заключение отметим, что аналогичные соображения применимы и к интерпретации данных о характеристической вязкости.

Выходы

1. Обычная интерпретация данных о диффузии и седиментации гибких макромолекул в растворе при помощи теории Кирквуда — Райзмана приводит к аномально низким значениям гидродинамического радиуса мономерной единицы и к значениям размеров цепей, превышающим значения, полученные из светорассеяния.

2. Причина этих отклонений состоит в неучете объемных эффектов, что подтверждается отсутствием указанных отклонений в θ -растворителе.

3. Предложен новый метод интерпретации данных о диффузии и седиментации, учитывающий влияние объемных эффектов, который устраняет имевшиеся трудности.

4. Обработка данных для ряда полимеров при помощи предложенного метода приводит к разумным значениям гидродинамического радиуса мономерной единицы и к значениям размеров молекул, близким к значениям, полученным из светорассеяния.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
29 IX 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Kirkwood, J. Risemann, J. Chem. Phys., **16**, 565, 1948.
2. A. Peterlin, J. Colloid. Sci., **10**, 587, 1955.
3. A. Peterlin, Makromolek. Chem., **34**, 89, 1959.
4. J. Oth, V. Desreux, Bull. soc. chim. Belges, **66**, 303, 1957.
5. J. G. Kirkwood, J. Polymer Sci., **12**, 1, 1954.
6. A. Peterlin, J. Chem. Phys., **23**, 2464, 1955.
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, **31**, 1091, 1957.
8. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, **32**, 2464, 1958.
9. P. Flory, Principles of polymer chemistry, N. Y., 1953.
10. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, **29**, 1117, 1959.
11. W. Stockmayer, A. Albrecht, J. Polymer Sci., **32**, 215, 1958.
12. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **1**, 966, 1959.
13. G. Schulz, H. Cantoow, G. Meylehoff, J. Polymer Sci., **10**, 79, 1953.
14. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **29**, 1393, 1959.
15. L. Mandelkern, W. Krigbaum, H. Scheraga, P. Flory, J. Chem. Phys., **20**, 1392, 1952.
16. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, **28**, 1019, 1958.

**INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL DATA ON THE TRANSLATIONAL
FRICTION OF FLEXIBLE MOLECULES IN GOOD SOLVENTS*****S. I. Klenin, O. B. Ptitsyn*****S u m m a r y**

The usual interpretation of experimental data on the diffusion and sedimentation of flexible macromolecules in solution by means of the theory developed by Kirkwood and Riseman leads to abnormally low values of the hydrodynamic radius of the monomer unit and to higher values of the chain dimensions than those obtained from light scattering measurements. The reason for these deviations is neglect of the volume effects. This is confirmed by absence of the deviations in a θ -solvent. A new method of interpreting diffusion and sedimentation data has been proposed. The method, which takes into account the volume effects, leads to reasonable values for the hydrodynamic radii of the monomer units and for the chain dimensions.