

ГИДРОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

V. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ПОЛУЖЕСТКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ*

Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын

Введение

В теориях гидродинамических свойств растворов полимеров необходимо учесть жесткость и конечности реальных полимерных цепей [1]. В работе [1] эти факторы были учтены в теории константы поступательного трения макромолекул F . В настоящей работе предлагается теория характеристической вязкости полужестких макромолекул.

Вывод уравнения для характеристической вязкости полужестких макромолекул

Для характеристической вязкости полимеров Петерлин [2—4] предложил общее уравнение:

$$[\eta] = \frac{N_A \bar{R}^2 n \xi}{6M \eta_0 \left[1 + \frac{4\xi}{9\pi \eta_0 n^2} \sum_{l=1}^{n/2} \sum_{p=1}^n (n-2p) \overline{(1/r_{pl})} \right]}, \quad (1)$$

где N_A — число Авогадро, \bar{R}^2 — средний квадрат радиуса инерции цепи, n — число мономерных единиц в ней, $M = nM_0$ — молекулярный вес полимера, ξ — коэффициент трения мономерной единицы, η_0 — вязкость растворителя, r_{pl} — расстояние между p -й и l -й мономерными единицами, а усреднение производится по всем конформациям цепи. Хотя вывод этого уравнения не строг, но в случае бесконечно гибкой (гауссовой) цепи оно практически совпадает [5] с уравнением, к которому приводит теория Кирквуда — Райзмана [6] — наиболее строгая из имеющихся. В случае гидродинамически непроницаемых макромолекул в хороших растворителях это уравнение также дает удовлетворительные результаты. В самом деле, полагая [7] $\overline{(1/r_{pl})} = \sqrt{6/\pi} |t-p|^{-(1+\epsilon)/2} b^{-1}$, где $0 < \epsilon < 1/3$ [8], и учитя, что в этом случае $\bar{R}^2 = b^2 n^{1+\epsilon} / 6 \{1 + (5\epsilon/6) + (\epsilon^2/5)\}$ [9], получаем из уравнения (1) при $n \rightarrow \infty$:

$$\Phi = \frac{[\eta] M}{(6\bar{R}^2)^{1/2}} = \Phi_0 \frac{(3 - \sqrt{2})(1 - \epsilon)[1 - (\epsilon/3)][1 - (\epsilon/5)] \sqrt{1 + (5\epsilon/6) + (\epsilon^2/6)}}{[(3 - \epsilon) - 2^{1-\epsilon} (1 - \epsilon)] 2^{1/2}} \approx \Phi_0 (1 - 1.93\epsilon + 0.09\epsilon^2), \quad (2)$$

$$\Phi_0 = N_A \left(\frac{\pi}{3} \right)^{1/2} \frac{45}{64(3 - \sqrt{2})} \approx 2.86 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}, \quad (3)$$

* Сообщение IV см. [1].

что хорошо согласуется с уравнением $\Phi = 2,86 \cdot 10^{23} (1 - 2,63 \varepsilon + 2,86 \varepsilon^2)$, полученным путем обобщения [7,10] теорий Кирквуда — Райзмана [6] и Зимма [11].

Наконец, подставляя в уравнение (1) выражение $(1/r_{pl}) = (b|t-p|)^{-1}$, справедливое для палкообразной молекулы, получаем (при $\ln n \gg 1$) для $[\eta]$ величину

$$[\eta] = \frac{\pi N_A L^2 b}{16 M_0 \ln n}, \quad L = nb, \quad (4)$$

в $4/3$ раза меньшую величины, следующей из теории Райзмана — Кирквуда [12], но зато лучше согласующуюся с величиной $[\eta] = 4\pi N_A L^2 b / 90 M_0 \ln n$, следующей из более строгих теорий [13, 14], учитывающих ориентацию палочек в потоке.

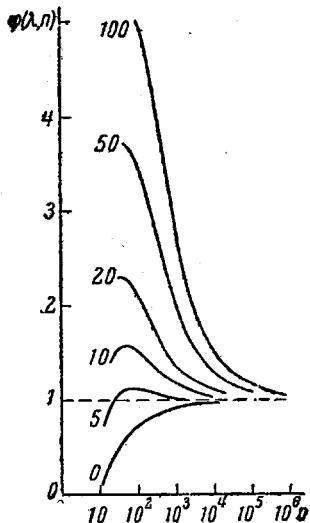


Рис. 1. Зависимость функции $\varphi(\lambda, n)$ от n .
Цифры на кривых означают λ .

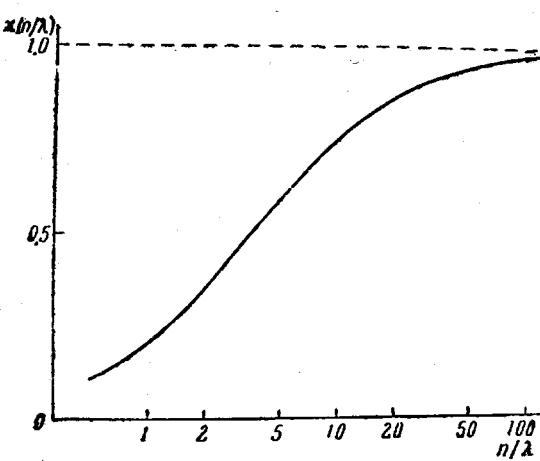


Рис. 2. Зависимость функции $\chi(n/\lambda)$ от n/λ

Все изложенное указывает на применимость уравнения (1) в широком классе моделей. Расчеты же по нему относительно просты.

Для описания конформационных свойств цепи воспользуемся моделью «червеобразной цепи» [15], для которой (см. [1])

$$\left(\frac{1}{r_{pl}} \right) = \frac{\psi(x)}{\sqrt{2}a \sqrt{x-1 + \exp(-x)}}, \quad (5)$$

где $x = |t-p|/\lambda$, $\lambda = a/b$ — длина корреляции, a характеризует жесткость цепи, а функция $\psi(x)$ медленно растет от 1 при $x=0$ до 1,382 при $x \rightarrow \infty$ [1]. Подставляя уравнение (5) в уравнение (1), получаем:

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

$$\Phi = \frac{\Phi_0}{\left[\varphi(\lambda, n) + \frac{45}{32} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{1}{3 - \sqrt{2}} \frac{b}{r_0} \sqrt{\frac{\lambda}{n}} \right] \chi^{1/2}(n/\lambda)}, \quad (7)$$

где $r_0 = \xi / 6\pi\eta_0$ — гидродинамический радиус мономерного звена,

$$\chi\left(\frac{n}{\lambda}\right) = \frac{3\bar{R}^2}{b^2\lambda n} = 1 - \frac{3}{(n/\lambda)^3} \left[\left(\frac{n}{\lambda}\right)^2 - 2\left(\frac{n}{\lambda} - 1 + e^{-n/\lambda}\right) \right], \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \Phi(\lambda, n) = & \sqrt{\frac{\pi}{3}} \cdot \frac{15}{4(3 - \sqrt{2})} \cdot \frac{1}{\sqrt{\lambda n^{5/2}}} \left\{ \sum_{k=1}^{n-1} \frac{(k^2 + k - nk - 2n)\psi(k/\lambda)}{\sqrt{(k/\lambda) - 1 + \exp(-k/\lambda)}} + \right. \\ & \left. + \sum_{k=1}^{\frac{n}{2}-1} \frac{[(n^2/2) - 2k^2 + n]\psi(k/\lambda)}{\sqrt{(k/\lambda) - 1 + \exp(-k/\lambda)}} \right\}. \end{aligned} \quad (9)$$

При $n \gg 1$ и любых (фиксированных) λ $\Phi(\lambda, n) \rightarrow 1$, $\chi(n/\lambda) \rightarrow 1$ и формула (7) переходит в соответствующую формулу для гауссова клубка [2—4]. Функция $\Phi(\lambda, n)$ вычислена нами по формуле (9) путем численного суммирования при $k \leq 10$ и интегрирования при $k > 10$. Результаты вычислений представлены на рис. 1. Функция $\chi(n/\lambda)$ представлена на рис. 2.

Обсуждение результатов

На рис. 1 видно, что функция $\Phi(\lambda, n)$ ведет себя так же, как фигурирующая в работе [1] функция $f(\lambda, n)$, т. е. что конечность цепи понижает $\Phi(\lambda, n)$ (см. кривую $\lambda = 0$), а жесткость увеличивает $\Phi(\lambda, n)$ по сравнению с единицей. При $\lambda \approx 4$, что соответствует жесткости большинства так называемых гибких полимеров — см., например, обзор [16], —

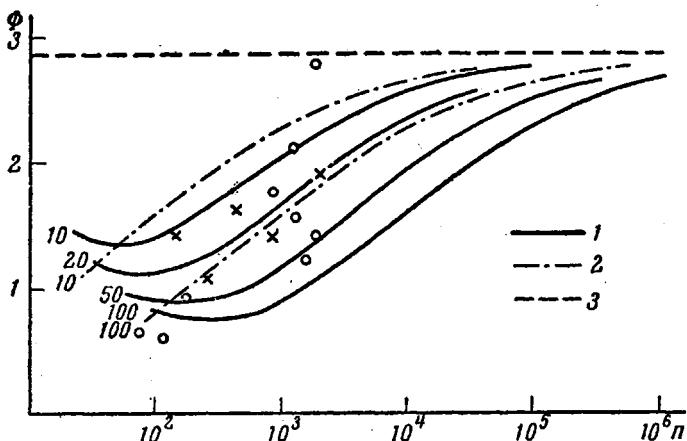


Рис. 3. Зависимость коэффициента Флори Φ от n при $r_0 = b/2$:

1 — по предполагаемой теории, 2 — по теории Петерлина [2—4] (цифры на кривых означают λ); 3 — асимптотическое значение $\Phi = \Phi_0$. Экспериментальные точки: крестики — триинитроцеллюлоза в этил-акетате [16], кружки — ДНК в водном 0,2 M растворе NaCl [18—25].

влияние обоих факторов на $\Phi(\lambda, n)$ компенсируется, т. е. $[\eta]$ соответствующих полимеров подчиняется уравнению Петерлина [2—4] (или совпадающему с ним уравнению Кирквуда — Райзмана [6]) вплоть до очень низких n (~ 20). Этим объясняется, в частности, отмеченный в работе [17] факт, согласно которому при одинаковом числе статистических сегментов короткие молекулы поливиниловых цепей подчиняются уравнению Кирквуда — Райзмана заметно лучше, чем длинные молекулы целлюлозы.

На рис. 3 видно, что жесткость цепи, так же как и гидродинамическая проницаемость для растворителя, понижает коэффициент Флори Φ по сравнению с его значением для гауссовой непротекаемой цепи.

Поведение величины

$$\frac{\Phi^{1/2}}{P} = \frac{\eta_0 (|\eta| M)^{1/2}}{F} = \frac{\Phi_0^{1/2}}{P_0} \cdot \frac{\left[f(\lambda, n) + \frac{\sqrt{3\pi}}{8} \frac{b}{r_0} \sqrt{\frac{\lambda}{n}} \right] \chi^{1/2}(n/\lambda)}{\left[\Phi(\lambda, n) + \frac{45}{32} \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \cdot \frac{1}{3 - \sqrt{2}} \cdot \frac{b}{r_0} \sqrt{\frac{\lambda}{n}} \right]^{1/2}} \quad (10)$$

при очень малых n/λ может сильно отличаться от погедения, предсказываемого теорией Петерлина. В самом деле, при $\phi(\lambda, n) = f(\lambda, n) = \chi(n/\lambda) = 1$ и $n/\lambda \ll 1$ $\Phi^{1/2} P^{-1} \sim (n/\lambda)^{-1/2}$, тогда как из формулы (10) следует, что при $\lambda \gg n$ $\Phi^{1/2} P^{-1} \sim (\ln n)^{1/2}$. Однако при разумных значениях r_0 обе теории предсказывают незначительное отклонение величины $\Phi^{1/2} P^{-1}$ от ее предельного значения для гауссовых цепей $\Phi_0^{1/2} P_0^{-1} = 1,29 \cdot 10^7$ — см. рис. 4.

Из формул (6) — (8) можно получить уравнение

$$2^{1/2} \Phi_0 \frac{b^3}{M_0} \cdot \frac{n}{|\eta|} \chi\left(\frac{n}{\lambda}\right) = \sqrt{\frac{2\pi}{3}} \frac{45}{32(3 - \sqrt{2})} \cdot \frac{b}{\lambda r_0} + \frac{1}{\lambda^{1/2}} \cdot \Phi(\lambda, n) n^{1/2}. \quad (11)$$

В случае гидродинамически непроницаемых молекул, т. е. тогда, когда первый член в правой части (11) мал по сравнению со вторым,

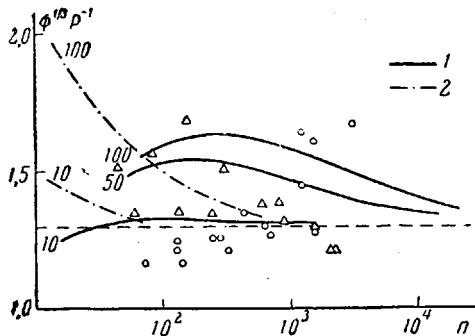


Рис. 4. Зависимость величины $\Phi^{1/2} P^{-1}$ от n при $r_0 = b/2$:
1 — по предлагаемой теории, 2 — по теории Петерлина. Экспериментальные точки: кружки — ДНК в 0,2 М растворе NaCl [18—25], треугольники — триптироцеллюлоза в ацетоне [28]

из уравнения (11) следует, что $|\eta| \sim n^{1/2} \chi(n/\lambda) / \Phi(\lambda, n)$, т. е. (см. рис. 1 и 2) у жестких (большое λ) макромолекул показатель a в уравнении $|\eta| \sim M^a$ может превышать 0,5 не только вследствие гидродинамической проницаемости для растворителя, но и вследствие одной лишь жесткости, причем как за счет чисто геометрического фактора $\chi(n/\lambda)$, так и за счет гидродинамического фактора $[\phi(\lambda, n)]^{-1}$.

Из работы [1] следует, что в этих случаях константа поступательного трения $F \sim n^{1/2} / f(\lambda, n)$, т. е. показатель степени b в уравнении $F \sim M^b$, может превышать 0,5, помимо гидродинамической проницаемости для растворителя только за счет гидродинамического фактора $[f(\lambda, n)]^{-1}$. Это различие объясняется тем, что $F \sim R_e$, а $|\eta| \sim R^2 R'_e / M$, где R_e и R'_e — соответственно гидродинамические радиусы макромолекулы для поступательного и врацательного трения.

Сравнение с опытом

В соответствии с уравнением (11) мы применили следующий метод обработки экспериментальных данных. Задавшись каким-то исходным значением $\lambda(\lambda_{\text{исх}})$, откладываем величину $2^{1/2} \Phi_0 (b^3/M_0) \cdot (n/|\eta|) \chi(n/\lambda_{\text{исх}})$ как функцию величины $\Phi(\lambda_{\text{исх}}, n) n^{1/2}$; из наклона прямой, проходящей через эти точки методом наименьших квадратов, определяем

ляем конечное значение λ ($\lambda_{\text{кон}}$). Очевидно (см. рис. 1 и 2), что с увеличением $\lambda_{\text{исх}}$ точки такого графика смещаются вправо и вниз и тем больше, чем меньше n , т. е. $\lambda_{\text{кон}}$ монотонно убывает с ростом $\lambda_{\text{исх}}$. Определив методом проб несколько точек кривой, выражающей зависимость $\lambda_{\text{кон}}$ от $\lambda_{\text{исх}}$, найдем правильное λ из пересечения этой кривой с прямой $\lambda_{\text{кон}} = \lambda_{\text{исх}}$. В наших случаях было достаточно для определения λ 3—4 проб. После этого r_0 определяется из начальной ординаты зависимости $2^{3/2}\Phi_0(b^3/M_0)(n/[\eta])\chi(n/\lambda)$ от $\varphi(\lambda, n)n^{1/2}$.

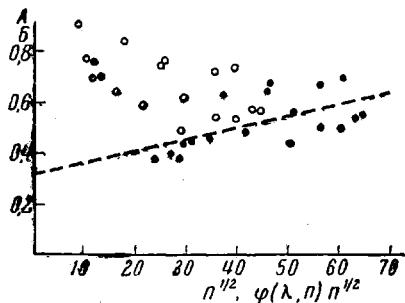


Рис. 5

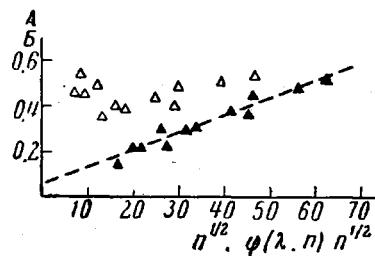


Рис. 6

Рис. 5. Вязкость ДНК в 0,2 M растворе NaCl [18—25]
 \circ — $2^{3/2}\Phi_0(b^3/M_0)(n/[\eta])(A)$, как функция $n^{1/2}$; ● — $2^{3/2}\Phi_0(b^3/M_0)(n/[\eta])\chi(n/(\lambda))(B)$, как функция $\varphi(\lambda, n)n^{1/2}$; пунктир — прямая, проведенная через сплошные кружки методом наименьших квадратов

Рис. 6. Вязкость тринитроцеллюлозы в ацетоне [28]
 Δ — $2^{3/2}\Phi_0(b^3/M_0)(n/[\eta])(A)$, как функция $n^{1/2}$; ▲ — $2^{3/2}\Phi_0(b^3/M_0)(n/[\eta])\chi(n/(\lambda))(B)$, как функция $\varphi(\lambda, n)n^{1/2}$, пунктир — прямая, проведенная через сплошные треугольники методом наименьших квадратов

В работах [18—25] изучалась вязкость дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК) различного происхождения в водном 0,2 M растворе NaCl, причем молекулярные веса образцов определялись одним из абсолютных методов. Приняв, что двойная спираль ДНК представляет собой плотно упакованную линейную последовательность бусинок, т. е. $b = 22 \text{ \AA}$ (толщине спирали) и соответственно $M_0 \approx 4000$, а $n = L/b$, мы отложили на рис. 5 величину $2^{3/2}\Phi_0(b^3/M_0)(n/[\eta])$ как функцию $n^{1/2}$ (светлые кружки). Легко видеть, что найти разумные значения λ из наклона этой зависимости, а r_0 — из ее начальной ординаты [3] в данном случае невозможно. Изложенным выше методом мы нашли $\lambda = 32$, $r_0 \approx 3 \text{ \AA}$. В таблице сравниваются размеры молекул, вычисленные для части образцов ДНК по формуле (8) при $\lambda = 32$, с размерами, определенными из светорассеяния в [18—20] и [24, 25] и вычисленными в работе [25] из вязкости по теории Бринкмена — Дебая — Бюхе [26—17]. Мы видим, что предлагаемая теория позволяет получать из вязкости размеры макромолекул, близкие к полученным из светорассеяния. Малость величины r_0 можно отнести за счет разброса экспериментальных данных.

Аналогичная ситуация (рис. 6) имеет место при обработке данных Майерхофа [28] по вязкости тринитроцеллюлозы с $M_0 = 294$ в ацетоне (молекулярные веса фракций определялись из диффузии и седиментации): метод Петерлина [3] и в этом случае неприменим, а изложенным выше методом получаем величину $\lambda = 26$, близкую к следующей из светорассеяния величине 22,5 [29], и разумное значение $r_0 = 5 \text{ \AA}$. Заметим, что размеры молекул, определенные в работе [28] по теории [26, 27], описываются формулой (8) при $\lambda = 43 \pm 4$.

Радиусы инерции молекул ДНК

$M \cdot 10^{-4}$	Радиусы инерции, Å			Литера- турная ссылка	$M \cdot 10^{-4}$	Радиусы инерции, Å			Литера- турная ссылка
	из свето- рассея-ния	из [n] по предлага- емой тео- рии	из [n] по теории [26, 27]			из свето- рассея-ния	из [n] по предлага- емой тео- рии	из [n] по теории [26, 27]	
7,7	3000	3100	4500	[19, 20]	0,45	540	550	450	[18]
7,4	2500	3020	3900	[18]	0,30	380	400	310	[18]
5,0	2000	2460	3300	[24]	6,3	2800	2770	3800	[24]
3,4	1700	2000	—	[18]	5,0	2000	2460	2700	[25]
0,70	650	753	650	[18]					

Экспериментальные значения Φ , нанесенные на рис. 3, лежат заметно ниже Φ_0 , а значения $\Phi^{1/2}P^{-1}$, нанесенные на рис. 4, — несколько выше $\Phi_0^{1/2}P_0^{-1}$ в качественном согласии с предлагаемой теорией. Точного согласия ожидать нельзя, так как истинные значения r_0 , конечно, могут отличаться от $b/2$, а также вследствие большого разброса экспериментальных данных и отсутствия оценки в работах [18—25] полидисперсности, сильно влияющей на Φ .

Необходимо отметить, что в работе Петерлина [30] проведены численные расчеты характеристической вязкости по уравнению (1) (а также численные расчеты константы седиментации) для макромолекул (при n от 2 до 100) со свободным вращением и различными значениями валентных углов, что также эффективно учитывает жесткость цепи. Полученные в этой работе результаты согласуются с нашими. Предложенный нами метод обработки экспериментальных данных по полужестким макромолекулам, а также выводы, относящиеся к поведению коэффициентов Φ , P и $\Phi^{1/2}P^{-1}$ и к макромолекулам с $\lambda \approx 4$, в работе [30] отсутствуют.

Выводы

1. Существующие теории характеристической вязкости полимеров, учитывающие связь сегментов в цепь, относятся к абсолютно гибким молекулам, содержащим очень большое число мономерных единиц. В настоящей работе предложена теория, учитывающая жесткость и конечность реальных полимерных цепей. Теория основана на общей теории Петерлина характеристической вязкости макромолекул и на модели червеобразной цепи.

2. Теория Петерлина действительно может считаться общей, так как ее выводы количественно совпадают с выводами наиболее строгих из существующих теорий характеристической вязкости для самых различных моделей: абсолютно гибких гауссовых цепей, гибких непроницаемых для растворителя цепей в хороших растворителях и палкообразных молекул.

3. Коэффициент Флори Φ у полужестких макромолекул, не проницаемых для растворителя, заметно меньше, чем $\Phi_0 = 2,86 \cdot 10^{23}$.

4. Величина $\Phi^{1/2}P^{-1}$ у полужестких макромолекул практически не отличается от $\Phi_0^{1/2}P_0^{-1} = 1,29 \cdot 10^7$ (слегка превышая $\Phi_0^{1/2}P_0^{-1}$) вплоть до очень низких степеней полимеризации.

5. Предложен метод обработки экспериментальных данных по характеристической вязкости жестких макромолекул.

6. Предлагаемая в настоящей работе теория характеристической вязкости жестких макромолекул, будучи применена к обработке экспериментальных данных, относящихся к тринитроцеллюзозе и к дезоксирибонуклеиновой кислоте, приводит к разумным значениям гидродинамического радиуса мономера и к размерам макромолекул, хорошо согласующимся с полученными из светорассеяния.

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 1863, 1961.
2. A. Peterlin, International Congress, Les grosses molécules en solution (Paris, 1948).
3. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 5, 473, 1950.
4. A. Peterlin, J. Chem. Phys., 33, 1799, 1960.
5. J. Riseman, F. R. Eirich, J. Polymer Sci., 5, 633, 1950.
6. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
8. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 3, 1673, 1961.
9. A. Peterlin, J. Chem. Phys., 23, 2464, 1955.
10. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
11. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 231, 1956.
12. J. Riseman, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 18, 512, 1950.
13. J. G. Kirkwood, P. L. Aege, J. Chem. Phys., 19, 281, 1951.
14. R. Simha, J. Phys. Chem., 44, 25, 1940.
15. O. Kratky, G. Porod, Recueil trav. chim., 68, 1106, 1949.
16. О. Б. Птицын, Усп. физ. наук, 69, 371, 1959.
17. M. L. Hunt, S. Newmann, H. A. Scheraga, P. J. Flory, J. Phys. Chem., 60, 1278, 1956.
18. P. Doty, B. Bunce-McGill, S. A. Rice, Proc. Nat. Acad. Sci., U. S. A., 44, 432, 1958.
19. K. V. Shooter, J. A. V. Butler, Trans. Faraday Soc., 52, 734, 1956.
20. S. A. Rice, P. Doty, J. Amer. Chem. Soc., 79, 3937, 1957.
21. Y. Kawade, I. Watanabe, Biochim. et biophys. acta, 19, 513, 1956.
22. K. Iso, I. Watanabe, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 78, 1268, 1957.
23. L. F. Cavalieri, B. H. Rosenberg, J. Amer. Chem. Soc., 81, 5136, 1959.
24. E. P. Geiduschek, A. Holtzer, Advances Biol. and Med. Phys., 6, 431, 1958.
25. J. Eigner, Thesis, Harvard University, Cambridge, Massachusetts, 1960.
26. H. C. Brinkman, Appl. Scient. Res., A1, 27, 1947.
27. P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
28. G. Meyerhoff, J. Polymer. Sci., 29, 399, 1958.
29. A. Münter, H. Dineer, Symposium über Makromoleküle in Wiesbaden, Kurzmitteilungen, Sektion II, Vortrag II A2, Verlag Chemie, 1959.
30. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 8, 173, 1952.

HYDRODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS.
V. INTRINSIC VISCOSITY OF SEMI-RIGID MACROMOLECULES

Yu. E. Eizner, O. B. Ptitsyn

Summary

The intrinsic viscosity of partially coiled macromolecules has been calculated with the aid of Peterlin's theory and the wormlike chain model. The applicability of Peterlin's theory to various chain models has been shown. In the case of semi-rigid macromolecules impermeable to the solvent, the Flory coefficient Φ has been shown to be appreciably less than $\Phi_0 = 2.86 \cdot 10^{23}$ and the quantity $\Phi^{1/2} P^{-1}$ to practically coincide with the value $\Phi_0^{1/2} P_0^{-1} = 1.29 \cdot 10^7$ up to very low degrees of polymerization. On the basis of the theory developed a method has been proposed for the treatment of experimental data on the intrinsic viscosity of rigid macromolecules. The use of the theory in the treatment of experimental data on rigid polymers has led to values for the sizes of the macromolecules, approaching those obtained from light scattering determinations.