

УДК 678.01 : 53

## ГИДРОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

VI. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКАЯ ВЯЗКОСТЬ ЧАСТИЧНО ПРОТЕКАЕМЫХ  
ГИБКИХ МАКРОМОЛЕКУЛ В ХОРОШИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ\**Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, А. Г. Пилипосян*

Наиболее строгая из существующих теория характеристической вязкости растворов полимеров [1] построена в предположении о гауссовой статистике клубка, т. е. без учета объемных эффектов. Последующие экспериментальные [2, 3] и теоретические [4—10] исследования показали, что в хороших растворителях соотношение между характеристической вязкостью и размерами гидродинамически проницаемых макромолекул заметно отличается от предсказываемого теорией Кирквуда — Райзмана [1].

Вместе с тем известно (см. [11, 12]), что обработка при помощи теории Кирквуда — Райзмана результатов гидродинамических измерений, относящихся к растворам макромолекул, проницаемых для растворителя, приводит к размерам молекул, превышающим измеренные по светорассеянию, и к аномально низким значениям константы трения мономерной единицы. Кленин и один из нас [13] показали, что в тех случаях, когда эти аномалии возникают при обработке данных о диффузии и седиментации гибких макромолекул, они связаны с неучетом объемных эффектов в теории константы поступательного трения; аномалии отсутствуют в  $\theta$ -растворителе и исчезают, если обрабатывать данные, относящиеся к хорошим растворителям, при помощи предложенного в [13] уравнения, учитывающего объемные эффекты.

В настоящей работе получены аналогичные результаты в применении к характеристической вязкости.

Уравнение для характеристической вязкости гибких макромолекул,  
проницаемых для растворителя

Теория характеристической вязкости гидродинамически проницаемых макромолекул в хороших растворителях была построена нами [7] путем использования в общей теории гидродинамических свойств макромолекул произвольного вида [1] уравнения [14, 15]

$$\overline{r_{pt}^2} = b^2 |t - p|^{1+\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $r_{pt}$  — расстояние между мономерными звенями  $p$  и  $t$  главной цепи,  $b$  — эффективная длина звена  $\varepsilon \geqslant 0$ , приближенно учитывающего неизотропность раздувания макромолекулы. Обобщая рассуждения работы

\* Сообщение V см. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 1725, 1962.

[7] на случай гидродинамической проницаемости макромолекул, получаем

$$[\eta] = \frac{\pi N_A \bar{R}^2 r_0}{M_0} \cdot F(\lambda), \quad \lambda = \sqrt{\frac{3}{\pi}} 2^{\varepsilon/2} \frac{r_0}{b} n^{(1-\varepsilon)/2}, \quad (2)$$

где  $N_A$  — число Авогадро,  $\bar{R}^2$  — средний квадрат радиуса инерции клубка,  $r_0$  — эффективный гидродинамический радиус мономерной единицы,  $M = M_0 / n$  — ее молекулярный вес,  $n$  — коэффициент полимеризации,

$F(\lambda) = \int_{-1}^{+1} \varphi(x, x) dx$ , а  $\varphi(x, y)$  — решение интегрального уравнения

$$\frac{1}{8} [3(x^2 + y^2) - 6|x - y| + 2] = \varphi(x, y) + \lambda \int_{-1}^{+1} \frac{\varphi(t, y) dt}{|x - t|^{(1+\varepsilon)/2}}. \quad (3)$$

Уравнение (3) было решено нами численно методом Гаусса [16] по шестнадцати точкам на электронной счетной машине Гоар с предваритель-

Результаты численного решения уравнения (2)

$\varepsilon$	$\lambda$	$F(\lambda)$	$g$	$\varepsilon$	$\lambda$	$F(\lambda)$	$g$
0,00	1	0,422	1,37	0,20	1	0,313	2,20
	4	0,158	1,33		4	0,104	2,15
	10	0,0705	1,32		10	0,0446	2,14
	20	0,0367	1,31		$\infty$	$0,468/\lambda$ (0,515/ $\lambda$ )	2,14
	$\infty$	$0,766/\lambda$ (0,886/ $\lambda$ )	1,30		0,35	1 0,239	3,18
	1	0,367	1,72	0,10	4	0,0732	3,16
	4	0,129	1,69		10	0,0307	3,16
	10	0,0563	1,68		20	0,0156	3,16
	20	0,0290	1,67		$\infty$	$0,317/\lambda$ (0,338/ $\lambda$ )	3,15
	$\infty$	$0,600/\lambda$ (0,674/ $\lambda$ )	1,67				

П р и м е ч а н и е:  $g = [\lambda F(\lambda)]^{-1} - \lambda^{-1}$ ; в скобках приведены результаты точного решения [7] уравнения (2) при  $\lambda = \infty$ .

ным выделением [17] особенности подынтегральной функции\*. Результаты вычислений представлены в таблице.

Из таблицы видно, что величина  $g$  в уравнении

$$\frac{1}{F(\lambda)} = 1 + g\lambda \quad (4)$$

практически от  $\lambda$  не зависит. Как уже отмечалось [18, 19], результаты неточного [20] аналитического метода [1] решения уравнения (3) при  $\varepsilon = 0$  также могут быть аппроксимированы уравнением (4). Результаты приближенных вычислений работы [21] также аппроксимируются уравнением (4), хотя величина  $g$  в обоих этих случаях менее постоянна\*\*. Постоянство этой величины следует также из предложенной Петерлином [23—25] теории характеристической вязкости полимеров, нестрогой, но учитываю-

\* Мы глубоко признателны Р. И. Осипову за составление программы, а также Р. А. Александрину и Т. М. Тер-Микаэляну за полезные советы.

\*\* Использованный нами численный метод, по-видимому, несколько точнее других, так как он приводит при  $\varepsilon = 0, \lambda = \infty$  к погрешности  $-13,6\%$  (при  $\varepsilon > 0$  эта погрешность меньше) по сравнению с точным [22, 27] значением, тогда как погрешность расчетов в [1] равна  $+26,5\%$ , а в работе [21]  $+17,5\%$ .

щей связь сегментов в цепь и приводящей к результатам, практически совпадающим [26, 27] с результатами строгих теорий.

Формулы (2), (4) можно записать с учетом уравнения [28]  $\bar{R}^2 = b^3 n^{1+\varepsilon} / 6 [1 + (5\varepsilon / 6) + (\varepsilon^2 / 6)]$  в виде (см. [4, 7])

$$B_\varepsilon \equiv \frac{\pi N_A}{6 \left(1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}\right)} \cdot \frac{n^{1+\varepsilon}}{M_0[\eta]} = \frac{1}{b^2 r_0} + \frac{\pi N_A \sqrt{1 + \frac{5\varepsilon}{6} + \frac{\varepsilon^2}{6}}}{6 \Phi b^3} \cdot n^{(1-\varepsilon)/2}, \quad (5)$$

$$\Phi = \Phi_0 (1 - 2,63\varepsilon + 2,68\varepsilon^2), \quad \Phi = 2,86 \cdot 10^{23}.$$

Из уравнения (5) следует, что можно находить эффективную длину мономерного звена  $b$  из наклона, а эффективный гидродинамический радиус его  $r_0$  — из начальной ординаты зависимости  $n^{1+\varepsilon} [\eta]$  от  $n^{1-\varepsilon/2}$ .

Из сказанного следует также, что интерпретация данных о характеристической вязкости при помощи теории Кирквуда—Райзмана эквивалентна применению предлагаемого нами метода, но при  $\varepsilon = 0$ . Очевидно, что в хорошем растворителе кривая зависимости  $B_0$  от  $\sqrt{n}$  будет загибаться вниз, а если экспериментальные данные относятся к сравнительно ограниченному интервалу  $n$ , то проведенная через экспериментальные точки методом наименьших квадратов прямая будет отсекать на оси ординат больший отрезок, чем истинная кривая, что приведет к заниженным значениям  $r_0$ . Применение же в уравнении (5)  $\Phi_0$  вместо  $\Phi$  приводит [7] к заниженным размерам макромолекул.

### Сравнение с опытом

На рис. 1 представлена зависимость  $B_0$  от  $\sqrt{n}$  для ряда полимеров в  $\theta$ -растворителях [29—31]. Точки ложатся на прямые, пересекающие ось ординат вблизи начала координат, что соответствует разумным значениям  $r_0 \sim 1 \text{ \AA}$  (точно определить эти величины при существующем разбросе

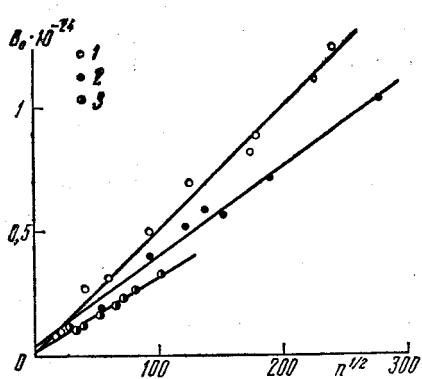


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $B_0$  от  $n^{1/2}$  в  $\theta$ -растворителях:

1 — полибутилметакрилат в изопропаноле,  $t = 24,5^\circ$  [29]; 2 — поли-2,5-дихлорстирол в смеси этилацетата с этанолом (15 : 1 по весу),  $t = 30,5^\circ$  [30]; 3 — поли- $\beta$ -винилнафтилин в смеси толуола с декалином (1 : 1,3 по весу),  $t = 30,2^\circ$  [31]

Рис. 2. Зависимость  $B_0$  от  $n^{1/2}$  для ПММА:

1 — в ацетоне [33]; 2 [33] и 3 [32] — в хлороформе

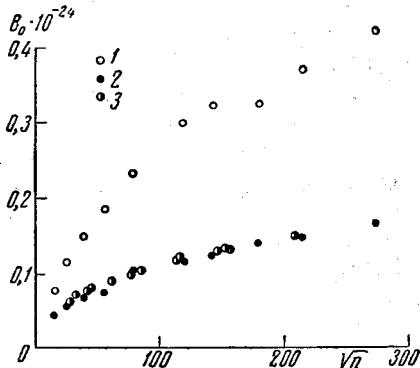


Рис. 2

экспериментальных данных нельзя). Следовательно, молекулы всех исследованных в работах [29—31] полимеров практически непротекаемы.

Для полиметилметакрилата [32, 33] данные о зависимости  $B_0$  от  $\sqrt{n}$  (рис. 2), охватывающие большой интервал молекулярных весов, демонстрируют явный загиб вниз. Определенная из касательных к этим кривым

в разных их точках величина  $b$  растет с ростом молекулярного веса от 7,7 до 11,4 Å в ацетоне и от 11 до 15,6 Å в хлороформе, а  $r_0$  убывает от 0,42 до 0,037 Å в ацетоне и от 0,2 до 0,05 Å в хлороформе. Рост  $b$  и убывание  $r_0$  с ростом молекулярного веса неоднократно отмечалось в литературе, и Петерлин [11, 12] связывал эти аномалии с объемными эффектами. Действительно, на рис. 3, где объемные эффекты учтены предлагаемым нами способом, аномалии отсутствуют и точки ложатся на прямые, проходящие вблизи начала координат.

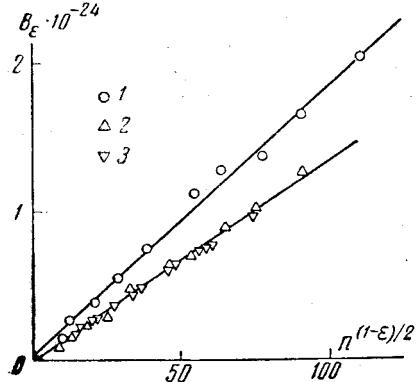


Рис. 3. Зависимость  $B_e$  от  $n^{(1-\epsilon)/2}$  для ПММА:

1 — в ацетоне [32] ( $\epsilon = 0,15$ ); 2 [33] и 3 [32] — в хлороформе ( $\epsilon = 0,19$ )

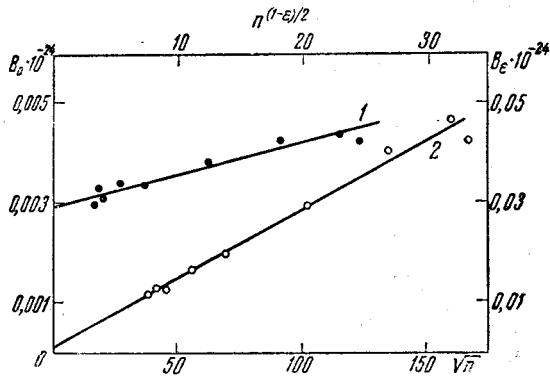


Рис. 4. Денатурированная ДНК в растворе с низкой ионной силой [34]:

1 — зависимость  $B_0$  от  $n^{1/2}$ ; 2 — зависимость  $B_e$  от  $n^{(1-\epsilon)/2}$  ( $\epsilon = 0,27$ )

Наиболее характерны экспериментальные данные [34], относящиеся к денатурированной дезоксирибонуклеиновой кислоте из *E. coli*. На рис. 4 представлены зависимости  $B_0$  от  $Vn$  и  $B_e$  от  $n^{(1-\epsilon)/2}$  для этого полимера ( $M_0 = 310$  [35]) в растворе с низкой ионной силой ( $0,012 M$ ), где полиэлектролитные эффекты велики ( $a_n = 0,91$ ). Слабая зависимость  $B_0$  от  $Vn$  при большой начальной ординате указывает на практически полную протекаемость макромолекул, причем  $r_0 = 0,007$  Å, тогда как учет объемных эффектов предлагаемым способом приводит к совершенно противоположному выводу о полной непротекаемости макромолекул при разумном значении  $r_0 \cong 4$  Å. Этот вывод хорошо согласуется с тем, что в  $0,2 M$  растворе  $\text{NaCl}$ , где полиэлектролитные эффекты почти полностью подавлены и  $a_n \cong 0,53$ , применение процедуры Кирквуда—Райзмана (допустимое в этом случае) к тем же образцам также свидетельствует о полной непротекаемости макромолекул (приводит к  $r_0 \cong 7$  Å).

### Обсуждение результатов

Рассмотренные как в этой работе, так и ранее [13] экспериментальные данные свидетельствуют о практически полной непротекаемости всех гибких макромолекул, в том числе и тех, которые на основании теории, не учитывающей объемных эффектов, ошибочно считались частично или даже полностью проницаемыми для растворителя. В самом деле, обработка экспериментальных данных как по теории Кирквуда—Райзмана в  $\theta$ -растворителях, так и по предлагаемой теории в хороших растворителях приводит к значениям  $r_0 \cong b/2$ , поэтому правая часть неравенства

$$n \gg [6\Phi b / \pi N_A \sqrt{1 + (5\epsilon/6) + (\epsilon^2/6)r_0}]^{2/(1-\epsilon)},$$

следующего из уравнения [7] для непротекаемых макромолекул, имеет порядок нескольких единиц. Частичную протекаемость могут демонстрировать только очень жесткие макромолекулы [26, 27, 36].

Таким образом, проблема определения размеров макромолекул в растворе по их характеристической вязкости и молекулярному весу целиком сводится к соответствующей проблеме для полностью непротекаемых макромолекул, уже рассмотренной нами ранее [7].

## Выводы

1. Получено уравнение для характеристической вязкости гибких макромолекул в хороших растворителях с учетом их гидродинамической проницаемости.

2. Обычная интерпретация данных о характеристической вязкости гибких макромолекул в хороших растворителях при помощи теории Кирквуда—Райзмана приводит к аномально низким значениям гидродинамического радиуса мономерной единицы, что соответствует частичной протекаемости макромолекул. Обработка этих же данных при помощи предлагаемой теории приводит к разумным значениям гидродинамического радиуса мономерной единицы, что соответствует практической непроницаемости для растворителя большинства макромолекул.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР  
Вычислительный Центр АН АрмССР

Поступила в редакцию  
26 IV 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **16**, 565, 1948.
2. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, J. Phys. Chem., **59**, 1166, 1955.
3. G. V. Schulz, R. Kirste, Z. phys. Chem. (BRD), **30**, 171, 1961.
4. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, **32**, 2464, 1958.
5. H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys., Soc. Japan, **13**, 94, 1958.
6. M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., **29**, 311, 1958.
7. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физ., **29**, 1117, 1959.
8. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., **1**, 966, 1959.
9. M. Kurata, H. Yamakawa, N. Utiuma, Makromolek. Chem., **34**, 139, 1959.
10. M. Kurata, W. H. Stockmayer, Int. Symp. Makromolek. Chem., Montreal, Canada, 22 July — 1 Aug., 1961.
11. A. Peterlin, J. Colloid. Sci., **10**, 587, 1955.
12. A. Peterlin, Makromolek. Chem., **34**, 89, 1959.
13. С. И. Кленин, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **3**, 912, 1961.
14. A. Peterlin, J. Chem. Phys., **23**, 2464, 1955.
15. О. Б. Птицын, Ж. физ. химии, **31**, 1091, 1957.
16. Л. В. Канторович, В. И. Крылов, Приближенные методы высшего анализа, гл. II, М.—Л., 1952.
17. Л. В. Канторович, Математич. сборник, **41**, 235, 1934.
18. J. N. Wilson, J. Chem. Phys., **17**, 217, 1949.
19. J. Riseman, R. F. Eirich, J. Polymer Sci., **5**, 633, 1950.
20. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **22**, 1626, 1954.
21. J. G. Kirkwood, R. W. Zwanzig, R. J. Plock, J. Chem. Phys., **23**, 213, 1955.
22. P. Auer, C. Gardner, J. Chem. Phys., **23**, 1546, 1955.
23. A. Peterlin, International Congress, Les grosses molécules en solution, Paris, 1948.
24. A. Peterlin, J. Polymer Sci., **5**, 473, 1950.
25. A. Peterlin, J. Chem. Phys., **33**, 1799, 1960.
26. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Докл. АН СССР, **142**, 134, 1962.
27. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **4**, 1725, 1962.
28. A. Peterlin, J. Chem. Phys., **23**, 2464, 1955.
29. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., **29**, 1393, 1959.
30. В. Е. Эскин, К. З. Гумаргалиева, Высокомолек. соед., **2**, 265, 1960.
31. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., **2**, 272, 1960.

32. В. Н. Цвеков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.  
33. G. V. Schulz, H. J. Cantow, G. Meyerhoff, J. Polymer Sci., 10, 79, 1953.  
34. J. Eigner, Thesis, Harvard University, Cambridge, Mass, USA, april, 1960.  
35. А. Н. Белоzerский, А. С. Спирин, Изв. АН СССР, сер. биол., 25, 64, 1960.  
36. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Высокомолек. соед., 3, 1863, 1961.

## HYDRODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS. VI. INTRINSIC VISCOSITY OF PARTIALLY PENETRABLE FLEXIBLE MACROMOLECULES IN GOOD SOLVENTS

*Yu. E. Eizner, O. B. Ptitsyn, A. G. Piliposyan*

### Summary

Volume effects have been accounted for in the Kirkwood—Riseman theory of the intrinsic viscosity of macromolecules and the corresponding integral equation has been solved on an electronic computer. Treatment of published experimental data in terms of the modified theory which accounts for both the hydrodynamic permeability of the macromolecules and volume effects, in contrast to Kirkwood—Riseman theory, not accounting for volume effects, leads to reasonable values for the hydrodynamic radius of the monomeric unit, and moreover provides evidence of the practically total impenetrability of all the flexible macromolecules, including those which, on the basis of the theory not accounting for the volume effects, were erroneously considered to be partially or even completely permeable to the solvent.