

ОБ ОПТИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ ФОРМЫ ЖЕСТКИХ ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЕЙ В РАСТВОРАХ

I. ТЕОРИЯ

B. H. Цветков

Как известно, эффект формы играет существенную (а иногда и решающую) роль в динамическом двойном лучепреломлении растворов полимеров.

Он определяет ряд явлений и закономерностей, обнаруженных при экспериментальном изучении эффекта Максвелла в растворах линейных макромолекул. Сюда относятся: зависимость двойного лучепреломления от показателя преломления [1—8] и качества [17] растворителя, от молекулярного веса полимера [8—13], от его концентрации в растворе [10, 14] и от градиента скорости потока [15, 16].

Все указанные явления находят не только качественное, но и количественное объяснение с помощью теории [18, 19], базирующейся на предположении, что оптическая анизотропия макромолекулы в растворе определяется не только анизотропией поляризуемости составляющих ее сегментов (сегментная или внутренняя анизотропия [20]), но также зависит и от геометрической формы молекулярного клубка (эффект формы). При этом молекулярный клубок в растворе моделируется [4] эллипсоидальной частицей, имеющей показатель преломления n_ω , отличающийся от показателя преломления растворителя n_s

$$n_\omega^2 = n_s^2 + \frac{n_k^2 - n_s^2}{\omega}. \quad (1)$$

Здесь n_k — показатель преломления сухого полимера, величина $\omega = (V/m)\rho$ (ρ — плотность сухого полимера, m — масса молекулы) показывает, во сколько раз объем V , занимаемый моделирующей частицей в растворе, больше объема макромолекулы m/ρ в сухом полимере. Эта модель, как сказано выше, приводит к теоретическим результатам, хорошо согласующимся с экспериментальными данными, полученными при изучении эффекта формы, в растворах полимеров с гибкими цепными молекулами. В частности, сопоставление теории с опытом приводит к значениям асимметрии формы недеформированного молекулярного клубка $\rho \approx 2$ (отношение главных геометрических осей), что находится в прекрасном согласии с величиной, предсказываемой статистической теорией [21] гауссовых цепей.

Однако экспериментальные данные, полученные при исследовании эффекта формы в растворах полимеров с жесткими цепями [22], значительно хуже соответствуют теории, использующей указанную оптическую модель. Хотя предсказываемая теорией параболическая зависимость эффекта формы от показателя преломления растворителя выполняется и в этом случае, однако экспериментально найденная величина двойного лучепреломления формы, например для этилцеллюлозы, оказывается на нескольких порядков выше теоретической (для гауссова клубка). Можно было бы

объяснить столь огромный эффект, моделируя не только оптические, но и гидродинамические свойства молекулы этилцеллюлозы эллипсоидальной частицей с асимметрией формы $p > 20$ [22]. Однако столь большая степень вытянутости макромолекулы совершенно несовместима не только с моделью гауссового клубка, но также находится в резком противоречии и с моделью персистентной цепи [23] и, следовательно, должна быть отвергнута. Таким образом, причина «аномально» большой величины эффекта формы жестких цепей в рамках указанной модели остается невыясненной.

Поэтому оптическая модель макромолекулы требует дальнейшего обсуждения.

Оптическое дальнодействие и средняя анизотропия поля в молекуле. Рассмотрим насколько подробнее использованную нами модель [4, 18].

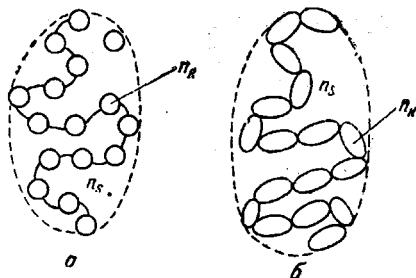
Цепная молекула в растворе имеет конформацию статистически свернутой нити, размещаясь внутри объема эллипсоидальной формы, большая часть которого заполнена растворителем (рис. а и б). Совершенно независимо от гидродинамических свойств такой цепи (большее или меньшее гидродинамическое взаимодействие) она характеризуется определенным оптическим взаимодействием (дальнодействием) ее частей. Это взаимодействие выражается в том, что поле световой волны в определенной точке молекулярного клубка возмущено локальными полями, созданными всеми остальными частями цепи, при их поляризации в поле световой волны [24].

Если оптическая плотность (средняя поляризуемость единицы объема) молекулярной цепи не отличается от оптической плотности растворителя, то оптическое дальнодействие в цепи в первом приближении не проявляется, поскольку вся среда бесконечного пространства, окружающего любой рассматриваемый элемент цепи, в этом случае поляризуется однородно и (в первом приближении) изотропно.

Если же оптические плотности молекулярной цепи (т. е. n_k^2) и растворителя (т. е. n_s^2) различаются, то оптическое взаимодействие будет тем больше, чем больше разность $n_k^2 - n_s^2$, а характер суммарного возмущающего поля будет определяться взаимным пространственным расположением взаимодействующих частей цепи, т. е. ее конформацией.

Наиболее просто оптическое дальнодействие в цепи может быть учтено, если предположить, что масса макромолекулы равномерно «размазана» по объему V молекулярного клубка, со средней оптической плотностью n_{ω}^2 , определяемой уравнением (1), и принять (в соответствии с данными статистической теории гауссовых цепей [21]), что средняя форма молекулярного клубка аппроксимируется вытянутым эллипсоидом вращения.

В таком случае суммирование возмущающих действий со стороны всех элементов объема клубка (которые можно рассматривать как простые диполи) сводится к задаче о поляризации диэлектрического эллипсоида (с оптической плотностью n_{ω}^2) в однородной среде (с оптической плотностью n_s^2) в однородном поле. Эта задача решается методами макроскопической электростатики [25, 26]. Решение показывает, что эллипсоид в однородном поле поляризуется однородно и анизотропно. При этом избыточная поляризуемость (над поляризуемостью растворителя в том же объеме) частицы с осевой симметрией характеризуется двумя главными ее значениями [27]



Оптическая модель молекулы:

а — без локальной анизотропии, б — с локальной анизотропией поляризующего поля

γ_1 и $\gamma_2 = \gamma_3$, определяемыми равенством (2):

$$\gamma_i = \frac{n_\omega^2 - n_s^2}{4\pi + \frac{n_\omega^2 - n_s^2}{n_s^2} L_i} \cdot V. \quad (2)$$

Два коэффициента L_i ($i = 1, 2$) являются функциями осевого отношения p эллипсоида и при изменении p от 1 до ∞ меняются в пределах: L_1 от $4\pi/3$ до 0; $L_2 = L_3$ от $4\pi/3$ до 2π , тогда как сумма $L_1 + 2L_2 = 4\pi$ при всех значениях p . Поэтому при $n_\omega \neq n_s$ независимо от знака $n_\omega^2 - n_s^2$ при $p > 1$ всегда имеет место неравенство $\gamma_1 > \gamma_2 = \gamma_3$.

Таким образом, оптическое дальнодействие в цепной молекуле приводит к анизотропии поляризующего поля внутри молекулярного клубка, однородной по его объему и положительной по знаку. Так как эта анизотропия непосредственно зависит от формы молекулярного клубка (всей цепи), то ее принято называть эффектом формы клубка.

Равенства (1) и (2) в первом приближении дают для средней избыточной поляризуемости макромолекулы:

$$\tilde{\gamma} = \frac{3}{4\pi} \cdot \frac{M}{\rho N_A} \cdot \frac{(n_k^2 - n_s^2) \cdot n_s^2}{n_\omega^2 + 2n_s^2}, \quad (3)$$

где M — молекулярный вес полимера и N_A — число Авогадро. Для разности двух главных поляризуемостей макромолекулы, соответствующей эффекту формы, (1) и (2) в том же приближении дают (после введения Лоренцова множителя $(n^2 + 2)^2/(n_s^2 + 2)^2/9$, учитывающего отличие истинного поля, действующего на сегмент от среднего поля в растворе)

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_f = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s^2 \rho N_A} \right)^2 \frac{M^2}{V} \cdot (L_2 - L_1) = \theta_f (L_2 - L_1). \quad (4)$$

Чепич [28, 29], вычислил оптическое дальнодействие в цепи, учитывая гауссово распределение масс в клубке и используя тензор взаимодействия, примененный ранее Кирквидом [24]. При этом цепь разбивалась на сегменты, моделировавшиеся изотропными шарами (см. рисунок *a*), с поляризуемостью, определяемой по (3).

Койяма [30] повторил вычисления Чепича, используя модель субцепей [31, 32]. При этом (3) применялось не к отдельному сегменту, а к одной субцепи. В обоих случаях окончательный результат практически не отличается от (4), что лишний раз показывает адекватность нашей модели оптическим свойствам гауссовой цепи.

Оптическое близкодействие и локальная анизотропия поля в молекуле. В рассмотренном оптическом дальнодействии учитываются взаимные влияния участков цепи, значительно удаленных один от другого и определенным образом распределенных по объему макромолекулы. Поэтому возникающая при этом анизотропия поляризующего поля является средней по этому объему.

При этом сами взаимодействующие участки (элементы объема, сегменты или субцепи) рассматриваются как простые диполи, сферические по форме и поляризующиеся изотропно (рисунок *a*). Между тем, практическое микростроение молекулярной цепи далеко от такой упрощающей картины. Соседние мономерные звенья расположены относительно друг друга в определенном линейном порядке и их взаимодействие при поляризации не может быть сферически симметричным. Такое асимметричное близкодействие в цепи должно приводить к появлению локальной анизотропии

поляризующего поля, подобно тому как асимметрия формы всей цепи приводит к появлению средней анизотропии поля.

В литературе известны [33—35] попытки учета анизотропии внутреннего поля, окружающего малую молекулу, применением метода Лоренца. При этом сферическая полость Лоренца заменяется эллипсоидальной. Однако для макроскопически изотропных систем (жидкостей) такая операция имеет чисто формальное значение, так как вопрос о зависимости размеров и эксцентричности эллипса от параметров молекулярной структуры остается совершенно открытым. Кроме того, известно, что применение этого метода к линейным макромолекулам в растворе приводит к результатам, противоречащим экспериментальным данным [2].

Нам представляется физически более оправданным другой подход, аналогичный тому, который применялся при рассмотрении дальнодействия в цепи. Действительно, любой участок молекулярной цепи мы можем рассматривать как состоящий из элементарных частиц, объемная поляризуемость которых отличается от поляризуемости окружающего растворителя (если $n_k \neq n_s$). Суммарное поле, создаваемое этими частицами, определяется их взаимным расположением в пространстве, т. е. конфигурацией рассматриваемого участка цепи. Но модельной единицей, в которой сохраняется линейный порядок во взаимном расположении частей молекулы, служит статистический сегмент Куна (или персистентная длина Порода [36]). Поэтому естественно принять, что отрезком цепи, форма которого определяет локальную анизотропию поля, является сегмент. Форму сегмента, очевидно, можно моделировать эллипсом вращения (рисунок б), асимметрия которого зависит от микростроения молекулярной цепи и увеличивается с ее жесткостью. Таким образом, локальная анизотропия поля, вызванная асимметрией формы сегмента (эффект формы сегмента), может быть учтена совершенно тем же путем, как это было сделано для средней анизотропии поля молекулы.

Применяя формулы (1) и (2) к сегменту, мы получим для разности двух главных поляризуемостей сегмента, вызванной эффектом его формы:

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_f = \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s \rho N_A} \right)^2 \cdot \frac{M_s^2}{V_s} (L_2 - L_1)_s. \quad (5)$$

Здесь M_s и V_s — соответственно молекулярный вес и объем сегмента, $(L_2 - L_1)_s$ — известная функция его осевого отношения p_s . Если принять, что «плотность» сегмента равна плотности сухого полимера ρ , то для сегментной анизотропии формы получим

$$(\alpha_1 - \alpha_2)_f = \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \cdot \frac{M_g \cdot S}{\rho N_A} (L_2 - L_1)_s, \quad (6)$$

где M_g — молекулярный вес мономера, S — число мономерных звеньев в сегменте.

Анизотропное распределение сегментов по направлениям их осей внутри гауссового клубка приводит к оптической анизотропии всей молекулы (внутренняя анизотропия). Величина последней определяется разностью главных поляризуемостей молекулы $(\gamma_1 - \gamma_2)_e$, которая в среде растворителя с показателем преломления n_s , равна [20]:

$$(\gamma_1 - \gamma_2)_e = \theta_e \cdot \frac{h^2}{\bar{h}^2} = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{3}{5} \cdot (\alpha_1 - \alpha_2) \cdot \frac{h^2}{\bar{h}^2}, \quad (7)$$

где h — расстояние между концами цепи, \bar{h}^2 — средний квадрат этой величины, $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — полная разность поляризуемостей сегмента, являющаяся суммой двух величин:

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1 - \alpha_2)_e + (\alpha_1 - \alpha_2)_f. \quad (8)$$

Здесь $(a_1 - a_2)_e$ — разность главных поляризуемостей сегмента, вызванная анизотропией составляющих его атомных групп и связей (внутренняя анизотропия сегмента), $(a_1 - a_2)_f$ — анизотропия формы сегмента, определяемая уравнением (6).

Таким образом, полная разность поляризуемостей макромолекулы в растворе $\gamma_1 - \gamma_2$ является суммой трех слагаемых: внутренней сегментной анизотропии, сегментной анизотропии формы и анизотропии формы клубка:

$$\gamma_1 - \gamma_2 = \frac{3}{5} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{h^2}{h^2} [(a_1 - a_2)_e + (a_1 - a_2)_f] + (\gamma_1 - \gamma_2)_f. \quad (9)$$

При этом $(a_1 - a_2)_f$ и $(\gamma_1 - \gamma_2)_f$ определяются соответственно равенствами (6) и (4).

Двойное лучепреломление в потоке. Используя описанную оптическую модель макромолекулы и применяя функцию распределения гауссовых цепей в ламинарном потоке, полученную В. Куном и Х. Куном [37], можно вычислить величину Δn динамического двойного лучепреломления как функцию градиента скорости g . При этом оказывается [19]

$$\left(\frac{\Delta n}{c} \right)_{c \rightarrow 0} \cdot \frac{3n_s}{4\pi} \cdot \frac{M}{N_A} = \theta_e \cdot \beta \sqrt{1 + \beta^2} + 2,28 \theta_f \varphi(\beta). \quad (10)$$

Здесь $\beta = M [\eta] \eta_0 g / RT$; η_0 — вязкость растворителя, $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора (при нулевом напряжении сдвига), c — его концентрация, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, $\varphi(\beta)$ — табулированная [19] функция параметра β . θ_f и θ_e определяются равенствами (4) и (7). При малых напряжениях сдвига $\varphi(\beta) \rightarrow \beta$ и (10) дает:

$$\left(\frac{\Delta n}{c} \right)_{c \rightarrow 0, \beta \rightarrow 0} = \frac{4\pi}{3n_s} \frac{N_A}{M} (\theta_e + 2,28 \theta_f) \beta. \quad (11)$$

Так как для гауссового клубка $M/V = \Phi/0,36 [\eta]$, где Φ — коэффициент Флори, то, используя (4), (6), (7) и (10), получим для характеристической величины двойного лучепреломления $[n] = (\Delta n/g\eta_0 c)_{c \rightarrow 0, g \rightarrow 0}$

$$[n] = [n]_e + [n]_{fs} + [n]_f, \quad (12)$$

где $[n]_e$ — двойное лучепреломление, вызванное внутренней сегментной анизотропией (эффект внутренней анизотропии), $[n]_{fs}$ — двойное лучепреломление, вызванное сегментной анизотропией формы (эффект формы сегмента), $[n]_f$ — двойное лучепреломление, вызванное анизотропией формы клубка (эффект формы клубка)

$$[n]_e = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot [\eta] \cdot (a_1 - a_2)_e \quad (13)$$

$$[n]_{fs} = \frac{4\pi}{45kT} \cdot \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} \cdot [\eta] \cdot \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{4\pi n_s} \right)^2 \frac{M_g}{\rho N_A} \cdot S \cdot (L_2 - L_1)_s \quad (14)$$

$$[n]_f = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \cdot \frac{0,53}{\pi \rho^2 R T} \cdot \frac{\Phi}{N_A} \cdot \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3} \cdot M. \quad (15)$$

Полученное выражение отличается от использовавшихся в прежних работах наличием члена $[n]_{fs}$ — сегментного эффекта формы.

Так же, как и эффект формы клубка, $[n]_{fs}$ содержит множителем величину $(n_k^2 - n_s^2)^2$ и, следовательно, изменяется по параболическому закону с изменением показателя преломления растворителя. Кроме того, $[n]_{fs}$ пропорционален $[\eta]$, $S = (L_2 - L_1)_s$ — величинам, возрастающим

при увеличении длины сегмента, т. е. жесткости цепи. Поэтому можно ожидать, что сегментная анизотропия формы будет проявляться тем более, чем жестче построена цепь. Для предельного случая палочкообразной частицы (число мономеров S в сегменте равно степени полимеризации молекулы), $[n]_s$ пропорционально $[\eta] M$ (тогда как $[n]$, пропорционально M) и практически весь эффект формы определяется формулой (14).

Относительная роль трех указанных в (12) составляющих двойного лучепреломления в последующем будет иллюстрирована рассмотрением экспериментальных данных, полученных для конкретных систем полимер—растворитель.

Выводы

Существующие теории эффекта формы в динамическом двойном лучепреломлении растворов полимеров, учитывая среднюю анизотропию поляризующего поля в молекулярном клубке, не принимали во внимание локальной анизотропии поля, вызываемой асимметрией формы сегмента.

В работе показано, что при учете локальной анизотропии поля можно получить выражение для величины двойного лучепреломления в потоке раствора полимера, состоящее из трех членов: эффекта внутренней анизотропии молекулы, эффекта формы молекулярного клубка и сегментного эффекта формы.

Из полученных формул следует, что роль сегментного эффекта формы в суммарном двойном лучепреломлении возрастает с увеличением жесткости молекулярной цепи.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
16 XI 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. R. S i g n e r, Z.phys. Chem., (A) 150, 257, 1930.
2. C. S a d g o n, J. phys. et radium, 8, 481, 1937.
3. В. Н. Цветков, А. И. Петрова, Ж. техн. физ., 14, 289, 1944.
4. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Ж. эксперим. и теор. физ., 15, 351, 1945.
5. В. Н. Цветков, А. И. Петрова, Ж. физ. химии, 23, 368, 1949.
6. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Л. И. Мухина, Ж. эксперим. и теор. физ., 30, 649, 1956.
7. В. Н. Цветков, J. Polymer Sci., 23, 151, 1957.
8. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Ж. техн. физ., 29, 885, 1959.
9. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 25, 447, 1955.
10. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 29, 213, 1959.
11. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 1, 857, 1959.
12. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Н. Н. Бойцова, Высокомолек. соед., 2, 1001, 1960.
13. В. Н. Цветков, Н. Н. Бойцова, А. Е. Грищенко, Вестник ЛГУ, № 4, 59, 1962.
14. Э. В. Фрисман, Э. И. Архипова, Ж. техн. физ., 29, 198, 1959.
15. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 106, 42, 1956.
16. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., 2, 646, 1960.
17. В. Н. Цветков, С. Я. Любина, Высокомолек. соед., 2, 75, 1960.
18. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
19. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1958.
20. W. K u h n, F. G r ü n, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
21. W. K u h n, H. K u h n, P. B u c h n e r, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
22. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., 2, 809, 1960.
23. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
24. J. G. K i r k w o o d, J. Chem. Phys., 4, 592, 1936.
25. J. C. M a x w e l l, Treatise on Electricity a. Magnetism, Oxford, 1873.
26. D. A. С т р а т т о н, Теория электромагнетизма, М., 1948.
27. R. G a n s, Lichterstreuung. Handb. Experimental physik, 19, 363, Leipzig, 1928.
28. M. С о р и с, J. Polymer Sci., 20, 593, 1956.
29. M. С о р и с, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
30. R. Коуатма, J. Phys. Soc., Japan, 16, 1366, 1961.
31. P. E. R o u s e, J. Chem. Phys., 21, 1272, 1953.

32. B. H. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
 33. C. V. Raman, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc., (A), **117**, 589, 1928.
 34. K. S. Sundararajan, Z. Kristallogr., **93**, 238, 1936.
 35. M. Ф. Вукс, Оптика и спектроскопия, **2**, 494, 1949.
 36. G. Progod, Monatsh. Chem., **80**, 251, 1949.
 37. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **26**, 1395, 1943.
-

THE OPTICAL EFFECT OF THE SHAPE OF RIGID POLYMER CHAINS IN SOLUTIONS. I. THEORY

V. N. Tsvetkov

S u m m a r y

It has been shown that in studying the form effect in flow birefringence of polymer solutions account should be taken not only of the average (by volume of the molecular coil) anisotropy of the polarizing field (coil form effect), but also of the local field anisotropy due to asymmetrical shape of each segment of the chain (segmental form effect). By means of a simple method one can obtain an expression for flow birefringence caused by the segmental form effect. It follows from the expression that this effect becomes more important as the rigidity of the chain increases.