

УДК 678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ОПТИЧЕСКОЕ
И ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛ
В РАСТВОРЕ**

Э. В. Фрисман, Сюй Мао

Динамическое двойное лучепреломление разбавленных растворов сравнительно хорошо изучено в области малых напряжений сдвига и почти не изучено при больших напряжениях сдвига. Между тем такие исследования могли бы дать весьма ценные сведения об оптическом и гидродинамическом поведении макромолекул при их деформации и о кинетической гибкости цепей. Особенно интересным представляется изучение таких систем, двойное лучепреломление которых обусловлено не только собственной анизотропией макромолекул, зависящей от структуры цепи, но и анизотропией формы, вызванной асимметрией молекулярного эллипсоида [1].

При изучении подобной системы, содержащей молекулы с отрицательной собственной анизотропией (полистирол — диоксан), было обнаружено новое явление — инверсия знака величины двойного лучепреломления Δn с изменением градиента скорости потока g [2]. Инверсия знака Δn свидетельствует о различном изменении собственной анизотропии и анизотропии формы макромолекул при их деформации потоком и, следовательно, не может быть объяснена при помощи теорий, не учитывающих анизотропии формы [3—6]. Теория эффекта формы в области больших g для кинетически гибких гауссовых цепей развита в работе [7]. При этом использована модель макромолекулы [1] в виде эллипсоидальной макроскопической частицы, насыщенной растворителем, анизотропия которой вычисляется по формуле Максвелла [8, 9]. Теория дает выражение для зависимости величины двойного лучепреломления от g или параметра β , пропорционального g

$$\lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{c} \right) \frac{3n_s}{4\pi} \left(\frac{3}{n_s^2 + 2} \right)^2 \frac{M}{N_A} = \theta_i f(\beta) + \theta_f \Phi(\beta). \quad (1)$$

Здесь $\theta_i = 3/5 (a_1 - a_2)$ — собственная анизотропия макромолекулы, определяемая разностью поляризуемостей сегмента [10], θ_f — анизотропия формы [7], M — молекулярный вес полимера, n_s — показатель преломления растворителя.

Параметр β связан с экспериментально определяемыми величинами [4]

$$\beta = \frac{M}{RT} [\eta]_0 \eta_0 g, \quad (2)$$

где $[\eta]_0$ — характеристическая вязкость образца при $g = 0$, η_0 — вязкость растворителя.

В соответствии с теорией Куна и Куна [4] для гибких частиц $f(\beta) = \beta \sqrt{1 + \beta^2}$. Функция $\Phi(\beta)$ пропорциональна параметру β при его малых значениях, затем стремится к насыщению, величина которого равна 4,14.

Несколько иной подход к созданию теории эффекта формы при больших напряжениях сдвига осуществлен в работе Чопича [11]. Зависимость $\Delta n = f(\beta)$, полученную в этой теории для кинетически гибких частиц, также можно выразить уравнением [1]. Однако здесь $\Phi(\beta)$ не терпит насыщения, а возрастает несколько быстрее, чем β . При изменении β от 0 до ∞ коэффициент пропорциональности изменяется от 1 до 1,33. Функция $f(\beta)$ имеет одинаковый вид в обеих теориях.

Отсутствие достаточных экспериментальных данных не позволило до настоящего времени проверить изложенные теории и тем более сделать выбор между ними.

Имеющиеся эксперименты плохо описываются теорией. В работе [12] это объясняют наличием внутренней вязкости у изучаемых макромолекул и использованием значений $[\eta]$ при $g \neq 0$ для определения β . В работе [13] авторы приписывают расхождение с теорией негауссовой клубка.

В настоящей работе изучалось динамическое двойное лучепреломление растворов полимеров в широкой области сдвиговых напряжений и проведен подробный анализ изложенных теорий [7, 11].

При малых β ($g \rightarrow 0$) уравнения (1) и (2) позволяют получить выражение [1, 7]

$$\frac{[n]}{[\eta]} \cdot \frac{27n_s}{4\pi} \frac{kT}{(n_s^2 + 2)^2} = \theta_i + \theta_f. \quad (3)$$

Подстановка значений θ_i и θ_f приводит к соотношению, справедливому для гауссовых клубков [7]

$$\frac{[n]}{[\eta]_0} \frac{45n_s kT}{4\pi (n_s^2 + 2)^2} = \alpha_1 - \alpha_2 + B(n_k - n_s)^2 \frac{M}{[\eta]_0}, \quad (4)$$

где

$$B = \frac{5,94}{\pi^2} \frac{\Phi}{N_A^2 \rho^2} \frac{(n_k + n_s)^2}{n_s^2 (n_s^2 + 2)^2}.$$

Здесь Φ — постоянная Флори, n_k — показатель преломления полимера, ρ — плотность полимера.

Опыт показывает, что уравнения (3), (4) хорошо описывают оптическое поведение макромолекул при малых напряжениях сдвига. Значения θ_i (или $\alpha_1 - \alpha_2$), определяемые из зависимости $[n]/[\eta]$ от $M/[\eta]$ и из данных для растворов, в которых эффект формы равен нулю ($n_k = n_s$), совпадают [12—17].

Образцы

Изучаемыми образцами служили высокомолекулярные фракции полистирола полученные дробным осаждением. Большое внимание было уделено определению молекулярного веса фракций, фигурирующего во всех уравнениях.

Для четырех фракций молекулярные веса были найдены из углового распределения интенсивности света, рассеянного их растворами в толуоле [18, 19]. Используя величины $[\eta]_0$, измеренные для этих фракций в диоксане (при $g = 0$), а также характеристические вязкости шести сравнительно низкомолекулярных фракций в диоксане [14] и их молекулярные веса, определенные по $[\eta]$ в толуоле [20], мы нашли зависимость $[\eta] = f(M)$ для фракций полистирола в диоксане:

$$[\eta]_0 = 2,48 \cdot 10^{-4} M^{0,65}, \quad (5)$$

справедливую для интервала молекулярных весов $(0,12—17,4) \cdot 10^6$. Уравнение (5) служило для определения молекулярных весов тех фракций, для которых светорассеяние не изучалось.

Метод исследования

Для изучения динамического двойного лучепреломления применялась оптическая установка, описанная ранее [21]. Компенсатором служила слюдяная пластина $0,0205 \lambda$. Использованный нами динамооптиметр с внешним ротором [22] имел рабочую длину $l = 10,2 \text{ см}$, средний радиус ротора $R = 3,47 \text{ см}$, зазор между статором и ротором $\Delta R = 0,0565 \text{ см}$.

Измерение величины и ориентации двойного лучепреломления осуществлялось способом, отличным от применявшегося ранее. Значение Δn определялось в любых двух положениях оптической системы, отличающихся на 45° . Разности фаз в этих положениях

$$\delta_1 = \delta \sin 2\eta_1, \quad \delta_2 = \delta \sin 2\eta_2,$$

где δ — полная разность фаз, возникающая в растворе при данной скорости вращения ротора, η_1 и η_2 — углы, образуемые главным сечением раствором и главным сечением поляризатора в двух положениях системы. Так как $2\eta_1 = 90^\circ - 2\eta_2$, то по значениям δ_1 и δ_2 можно вычислить $\delta : \delta^2 = \delta_1^2 + \delta_2^2$.

Легко видеть, что:

$$\eta_1 = \frac{1}{2} \arcsin \frac{\delta_1}{\delta}, \quad \eta_2 = \frac{1}{2} \arcsin \frac{\delta_2}{\delta}.$$

Угол ориентации можно определить дополнительным измерением Δn в одном из двух положений при другом направлении вращения ротора. При этом $\delta_1 = \delta \sin 2\eta'_1$. Следовательно, $\eta'_1 = 1/2 \arcsin \delta'_1 / \delta$. Полуразность $(\eta_1 - \eta'_1)/2$ дает величину a при данной скорости вращения ротора.

Описанный метод играет весьма важную роль для определения угла ориентации a , который измеряется со значительно меньшей степенью точности, чем величина Δn , и представляет особый интерес при изучении аномальной зависимости $a = f(g)$. Получаемые при этом результаты не зависят от натяжений в стеклах прибора, играющих существенную роль при вращении оптической системы относительно динамооптиметра. Высокая точность определения Δn делает несущественным то обстоятельство, что при этом способе измеряется не полная разность фаз.

Изучение градиентной зависимости вязкости осуществлялось в вискозиметре Убеллоде [23]. Движение жидкости в вискозиметре происходит только за счет перепада давления в двух моностатах, соединенных с концами вискозиметра и термостатируемых вместе с последним. Для нашего вискозиметра средний градиент скорости $g = 6,76 \cdot 10^4 / t$. При всех скоростях течения можно было пренебречь поправками на кинетическую энергию.

Экспериментальные данные

Исследована зависимость динамического двойного лучепреломления и вязкости от градиента скорости для растворов шести фракций полистирола в диоксане.

Рис. 1. Зависимость $\Delta n = f(g)$ для растворов 1-й фракции полистирола в диоксане с ($\eta/100 \text{ см}^3$): 1 — 0,195; 2 — 0,15; 3 — 0,101; 4 — 0,075; 5 — 0,049; 6 — 0,024

Характер зависимости $\Delta n = f(g)$, качественно одинаковый для всех изученных нами растворов пяти высокомолекулярных фракций, показан

Таблица 1
Оптическая анизотропия и асимметрия молекул полистирола по экспериментальным данным, полученным в условиях $g \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow 0$)

Фракция №	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \cdot 10^3 \text{ см}^3 / \text{г}$	$[\eta] \cdot 10^7$	$\theta_f \cdot 10^{16}$	$\theta_i \cdot 10^{16}$	P
I	17,0	13,1	31,0	271	-91	2,29
II	10,0	8,9	16,0	228	-91	2,29
III	7,0	7,0	10,0	199	-91	2,28
V	4,8	5,5	7,0	187	-91	2,33
ПА	3,4	4,4	3,57	152	-91	2,27
XV	1,3	2,4	0,77	115	-91	2,30

на рис. 1. Для 15-й фракции наблюдается лишь инверсия знака Δn с изменением концентрации раствора [24]. Изученная нами зависимость $\eta_{sp}/c = f(g)$ для ряда концентраций позволила определить характеристические вязкости $[\eta]$ фракций полистирола в диоксане, приведенные в табл. 1. Только для 15-й фракции не обнаружено зависимости $[\eta]$ от g .

Обсуждение результатов

А. Малые напряжения сдвига. Анализ показал, что экспериментальные результаты, полученные в условиях $g \rightarrow 0$, хорошо описываются теорией, учитывающей эффект формы [1, 12], и согласуются с данными прежних работ [14, 15]. Поэтому мы рассмотрим лишь те величины, которые нам понадобятся при обсуждении динамического двойного лучепреломления в области больших сдвиговых напряжений. В табл. 1 приведены динамооптические постоянные, полученные экстраполяцией величин $(\Delta n/gc\eta_0)_{g \rightarrow 0}$ к нулевым концентрациям. В соответствии с уравнением (4), график рис. 2 изображается прямой. Отрезок, отсекаемый на оси ординат, дает: $\alpha_1 - \alpha_2 = -152 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$, что совпадает с полученным ранее значением [14, 15].

Зная $\theta_i = 3/5$ ($\alpha_1 - \alpha_2 = -91 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$), воспользовавшись уравнением (3), мы определили θ_f для изученных нами фракций (табл. 1).

Величины θ_i и θ_f нам понадобятся и в дальнейшем.

Приведем лишь значения некоторых параметров, полученных по экспериментальным данным настоящей работы. Известно, что величины θ_f содержат фактор формы [1], который связан с отношением полуосей P молекулярного эллипсоида [25]. Экспериментальное значение P (табл. 1) весьма близко к значению, предсказанному статистической теорией для гауссовых клубков [26]. Наклон прямой рис. 2 дает $\Phi = 2,25 \cdot 10^{23}$.

Таким образом, теория динамического двойного лучепреломления в условиях $g \rightarrow 0$ [1, 12] хорошо описывает экспериментальные результаты для изученной нами системы в очень широкой области молекулярных весов [14] ($0,12 - 17,4 \cdot 10^6$).

Б. Большие напряжения сдвига. Для сравнения экспериментальных данных с теорией мы определили величины $\lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/c)$ и изобразили их в зависимости от β (рис. 3). Значение g_0 (или β_0), соответствующее инверсии Δn при бесконечном разбавлении раствора, определяли по отрезку на оси ординат, отсекаемому кривой зависимости $g_0 = f(c)$ (рис. 4). Здесь g_0 — градиент скорости, при котором двойное лучепреломление раствора конечной концентрации меняет знак.

Качественный ход кривых рис. 3 соответствует теоретически ожидаемому [7, 11]. С ростом молекулярного веса возрастает начальный наклон кривой и значение β_0 . Это вытекает из обеих теорий [7, 11], несмотря на различие в выражении $\Phi(\beta)$. Заметим, что большее β_0 для меньшего M , полученное в работе [12] при исследовании двух фракций полистирола в диоксане, по-видимому, является следствием использования $[\eta]_g$ вместо $[\eta]_0$ при определении параметра β . Об этом свидетельствуют одинаковые значения g_0 , полученные здесь и в работе [12] для фракций совпадающего молекулярного веса.

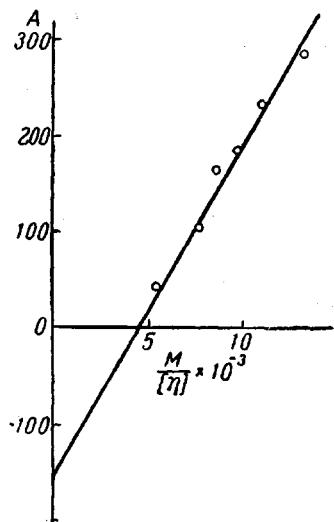


Рис. 2. Зависимость $A' [n] / [\eta] = f(M / [\eta])$; $A = A' [n] / [\eta] \cdot 10^{25}$ для растворов полистирола в диоксане

Количественное рассмотрение мы осуществили сравнением θ_i и θ_f , вычисленных при помощи теории [7] и полученных в условиях $\beta \rightarrow 0$ [1].

Из уравнения (1) видно, что начальный наклон кривых рис. 3 равен

$$k_0 = \theta_i + \theta_f, \quad (6)$$

а в точке инверсии ($\Delta n = 0$):

$$\frac{\theta_f}{\theta_i} = - \frac{\beta_0 \sqrt{1 + \beta_0^2}}{\Phi(\beta_0)}. \quad (7)$$

Величины θ_i и θ_f , вычисленные по уравнениям (6) и (7) (2-й столбец табл. 2), значительно ниже, чем приведенные в табл. 1. Особенно зани-

Таблица 2

Оптическая анизотропия молекул полистирола, вычисленная при помощи двух теорий [7, 11] по экспериментальным данным в области больших β

Фракция №	$\theta_i \cdot 10^{25}$	$\theta_f \cdot 10^{25}$	β_0 найдено	β вычислено	$\theta_i \cdot 10^{25}$	$\theta_f \cdot 10^{25}$
I	-3,1	185	15,1	2,35	-16	198
II	-4,0	143	11,5	2,01	-18	157
III	-3,3	115	11,3	1,77	-15	127
V	-4,3	99	9,1	1,65	-16	111
ПА	-4,8	64	6,8	1,30	-14	73

женной оказалась величина θ_i , которая более чем в двадцать раз отличается от полученной в условиях $\beta \rightarrow 0$. Анализ показывает, что k_0 имеет разумное значение. Остается предположить, что соотношение функций $f(\beta)$ и $\Phi(\beta)$ плохо описывает поведение реальных макромолекул в потоке при больших β . Об этом свидетельствуют также значения β_0 , вычисленные по θ_i и θ_f , взятым из табл. 1, и по теоретическим значениям $f(\beta)$ и $\Phi(\beta)$.

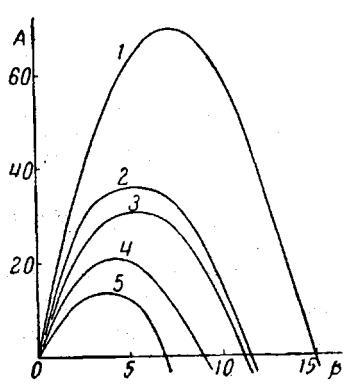


Рис. 3

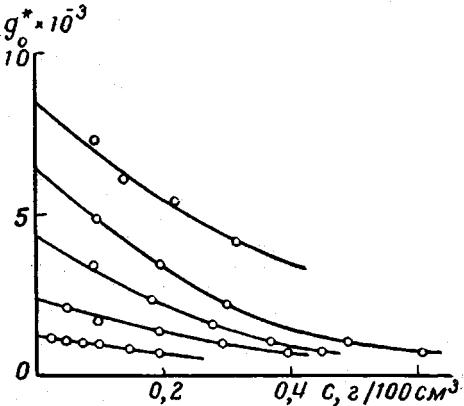


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $A'' (\Delta n/c)_{c \rightarrow 0} = f(\beta)$; $A = A'' (\Delta n/c)_{c \rightarrow 0} \cdot 10^{24}$ для растворов полистирола в диоксане:

1 — фракция I, 2 — фракция II, 3 — фракция III, 4 — фракция V, 5 — фракция ПА

$$(A'') = \frac{3n_s}{4\pi} \left(\frac{3}{n_s + 2} \right)^2 \frac{M}{N_A}$$

Рис. 4. Зависимость $g_0^* = f(c)$ для растворов разных фракций полистирола в диоксане

Сравнение экспериментальных и вычисленных величин β_0 , приведенных в третьем и четвертом столбцах табл. 2, показывает, что согласно теории инверсия знака Δn должна происходить при значительно меньших β , чем это наблюдается на опыте. Использование функции $\Phi(\beta)$ из другой теории [11] дает несколько большие значения θ_i и θ_f (5-й столбец табл. 2). Однако расхождение с данными табл. 1 все еще остается очень существенным.

Все изложенное показывает, что молекула полистирола в растворе оказывается значительно менее деформируемой, чем это следует из теории, развитой для абсолютно гибких частиц. Это может быть обусловлено как недостатками теории, так и наличием внутренней вязкости у молекул полистирола. Во всяком случае $f(\beta)$ и $\Phi(\beta)$ неудовлетворительно описывают оптическое поведение изученных нами растворов в области больших β . Из экспериментальных данных для системы полистирол — диоксан, в которой θ_i и θ_f играют очень существенную роль, нельзя решить, какая из двух функций $f(\beta)$ или $\Phi(\beta)$ наибольшим образом отклоняется от реально необходимой. Нельзя также пока сделать выбор между функциями $\Phi(\beta)$, предложенными в двух теориях [7, 11].

Для решения этих вопросов представляется весьма полезным подобрать такие системы, которые позволили бы изучить $f(\beta)$ и $\Phi(\beta)$ в отдельности. Подобные сведения для разбавленных растворов в области больших β отсутствуют в настоящее время.

Проведенные нами исследования в этом направлении изложены в работе [27].

В заключение выражаем благодарность Ю. Я. Готлибу за интересную дискуссию по излагаемым вопросам.

Выводы

1. Изучено динамическое двойное лучепреломление растворов высокомолекулярных фракций полистирола в диоксане в широкой области сдвиговых напряжений. Во всех исследованных растворах наблюдалась инверсия знака Δn с градиентом скорости g .

2. Определены характеристические вязкости этих фракций при $g = 0$.

3. Экспериментальные результаты, полученные в области больших сдвиговых напряжений, описываются лишь качественно теориями, развитыми для гибких частиц [7, 11]. Изученные молекулы оказываются значительно менее деформируемыми, чем это предсказывает теория. Это может быть обусловлено как недостатками теории, так и наличием внутренней вязкости у молекул полистирола. Существенный вклад в понимание этого вопроса могут внести экспериментальные зависимости $\lim_{c \rightarrow 0} (\Delta n/c) = f(\beta)$ (в области больших β), полученные для системы с $\theta_i \gg \theta_f$ и $\theta_i \ll \theta_f$. Подобные исследования изложены в работе [27].

4. В условиях $g \rightarrow 0$ экспериментальные данные хорошо описываются теорией [1, 12] в очень широком интервале молекулярных весов.

Физический институт
Ленинградского государственного
университета

Поступила в редакцию
7 VII 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
2. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 106, 42, 1956.
3. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 26, 1395, 1943.
4. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, 28, 1533, 1945.
5. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
6. R. Cerg, J. Polymer Sci., 23, 125, 1957.
7. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., 28, 1428, 1958.
8. Т. С. Maxwell, Treat on electr. a. Magnet., 1873.
9. A. Peterlin, H. Stuart, Z. Phys., 112, 1, 1939.
10. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
11. M. Čopíč, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
12. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 29, 212, 1959.
13. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Высокомолек. соед., 2, 646, 1960.
14. Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, Ж. техн. физ., 29, 198, 1959.
15. Э. В. Фрисман, Т. И. Гармонова, В. Е. Бычкова, Ж. техн. физ., 29, 207, 1959.
16. В. Н. Цветков, И. Н. Штениникова, Ж. техн. физ., 29, 885, 1959.

17. Э. В. Фрисман, Н. К. Яновская, В. П. Бутов, Высокомолек. соед., 4, 560, 1962.
 18. Б. Н. Зимм, J. Chem. Phys., 16, 1096, 1099, 1948.
 19. Б. Н. Цветков, В. С. Сказка. Оптика и спектроскопия, 7, 808, 1959.
 20. Р. Оутер, С. Сагг, Б. Н. Зимм, J. Chem. Phys., 18, 830, 1950.
 21. Э. В. Фрисман, Б. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 23, 690, 1952.
 22. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 3, 276, 1961.
 23. О. В. Калистов, Ж. техн. физ., 29, 70, 1959.
 24. Э. В. Фрисман, Э. Н. Архипова, Докл. АН СССР, 115, 491, 1957.
 25. А. Peterlin, Н. А. Stuart, Z. Phys., 112, 1, 129, 1939.
 26. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buschne, Ergebni. exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
 27. Э. В. Фрисман, Сюй Мао, Высокомолек. соед., 6, 41, 1964.
-

EFFECT OF DEFORMATION ON THE OPTICAL AND HYDRODYNAMIC BEHAVIOR OF MACROMOLECULES IN SOLUTION.

E. V. Frisman, Syui Mao

Summary

The flow birefringence of high molecular polystyrene fractions in dioxane has been investigated over a large range of shearing stresses. Inversion of the sign of the flow birefringence Δn with increase in velocity gradient g which was observed with all the solutions investigated is due to changes in the intrinsic anisotropy and the anisotropy of shape of the macromolecules on their deformation by the flow. The theory developed for flexible chains only qualitatively describes the data obtained in this work. The molecules were found to be much less deformable than that demanded by the theory. This can be due either to shortcomings of the theory or to the existence of intrinsic viscosity in the polystyrene macromolecules. For a better understanding of this question one must obtain data separately on the deformation dependence of the intrinsic anisotropy and of the anisotropy of shape. The results of such a study are to be described in the second part of this work.