

УДК 678.01 : 53

К ТЕОРИИ ОПТИЧЕСКОЙ АНИЗОТРОПИИ КОРОТКИХ
ИЛИ ЖЕСТКИХ ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ
ДЛЯ ПЕРСИСТЕНТНОЙ МОДЕЛИ ЦЕПИ

Ю. Я. Гомлиб

Теория оптической анизотропии цепных макромолекул, предложенная впервые Куном и Грюном [1] для свободно сочлененных цепей и обобщенная в работах [2—5] для цепей с заторможенным внутренним вращением, применима лишь для случая достаточно длинных гибких «гауссовых» макромолекул. Для «гауссовых» молекулярных цепей собственная анизотропия в молекулярных осях ΔA оказывается независящей от степени полимеризации

$$\Delta A = \left(\frac{3}{5}\right) \Delta \alpha, \quad (1)$$

где $\Delta \alpha$ — разность главных поляризумостей «оптического» сегмента. Уравнение (1) справедливо и для «гауссовых» цепей с заторможенным внутренним вращением; в этом случае $\Delta \alpha$ является функцией от вида заторможенности внутреннего вращения и от поляризумостей мономерных единиц и определяет анизотропию эффективного оптического «сегмента» (т. е. сегмента свободно сочлененной цепи, моделирующей оптическое поведение реальной цепочки).

Для достаточно жестких (ДНК, полисахариды, целлюлоза) или достаточно коротких цепей «гауссова» статистика для распределения расстояний между концами цепи и результаты теорий [1—5] оказываются неприменимыми. Для таких цепей оптическая анизотропия будет зависеть от коэффициента полимеризации (контурной длины).

Цветков [6] предложил рассматривать оптическую анизотропию (а также асимметрию формы) полужестких цепей на основе модели «персистентной» цепи, применявшейся ранее для вычисления размеров и среднеквадратичного радиуса инерции. Однако в [6] средняя оптическая анизотропия персистентной цепи вычислена в системе отсчета, связанной с первым сегментом цепи (точнее по отношению к касательной к началу червеобразной цепи). Переход к средней оптической анизотропии в естественных молекулярных осях, когда главная ось совпадает с вектором длины цепочки \vec{h} , произведен приближенным образом.

Основная трудность вычисления анизотропии в молекулярных осях ΔA заключается в том, что квадраты косинусов углов между осями звеньев и осью цепи являются очень сложными функциями от квадратов косинусов углов между звеньями и определение ΔA не может быть сведено к усреднению простых функций от взаимных ориентаций звеньев.

В настоящей работе предлагается теория оптической анизотропии в естественных молекулярных осях для полужесткой цепи на основе персистентной модели, что позволит обосновать результаты приближенного

перехода к естественным молекулярным осям, полученные в [6], и укажет на пределы применимости вышеупомянутых приближений.

Модель персистентной цепи может быть получена из цепочки со свободным вращением с валентным углом $\pi - \alpha$, длиной звена l и числом звеньев N путем предельного перехода $a \rightarrow 0$, $l \rightarrow 0$ и $N \rightarrow \infty$ при сохранении постоянной контурной длины L персистентной цепи

$$L = \lim_{l \rightarrow 0; N \rightarrow \infty} lN \quad (I')$$

и корреляции между ориентацией первого и конечного элементов участка цепи с длиной s в виде

$$\overline{\cos \theta_s} = \exp \left[-\frac{s}{a} \right], \quad (2)$$

где θ_s — угол между касательными в начале и конце отрезка цепи; a — длина корреляции или персистентная длина.

Для цепей со свободным вращением при $\alpha \rightarrow 0$ и $N_s \rightarrow \infty$ средний косинус угла между первым и N_s -ым звеньями

$$\overline{\cos \theta_s} = \lim (\cos \alpha)^{N_s} \cong \exp \left[-s \lim \frac{1}{2} \alpha^2 / l \right], \quad (3)$$

где

$$s = \lim_{l \rightarrow 0; N_s \rightarrow \infty} N_s l .$$

Сравнение (3) и (2) дает

$$a = \lim_{l \rightarrow 0, \alpha \rightarrow 0} \left(l \frac{1}{2} / \alpha^2 \right). \quad (4)$$

Средняя анизотропия $\overline{\Delta A}$ персистентной цепи будет получена из выражения для ΔA цепочки со свободным вращением при помощи предельных переходов (1) — (4). Для цепи, состоящей из N звеньев с аксиально-симметричным тензором поляризуемости каждого звена (ср. [3])

$$\Delta A = \frac{3}{2} \Delta \beta N \left[\frac{\Sigma_{zz}}{N} - \frac{1}{3} \right], \quad (5)$$

где $\Delta \beta = \beta_{\parallel} - \beta_{\perp}$ — анизотропия звена, а

$$\Sigma_{zz} = \sum_{k=1}^N \overline{\cos^2(\vec{z}_k, \vec{h})} \quad (6)$$

\vec{z}_k — единичный вектор вдоль k -ой связи.

В [2,3] показано, что для гибких «гауссовых» цепей

$$\overline{\cos^2(\vec{z}_k, \vec{h})} - \frac{1}{3} = \left\{ [\overline{(\vec{z}_k, \vec{h})^2} / \bar{h}^2] - \frac{1}{3} \right\} \cdot \psi, \quad (7)$$

где

$$\psi = (\bar{h}^2)^2 / \bar{h}^4 \quad (8)$$

Приближение (7) соответствует тому, что вместо истинного среднего $\overline{\cos^2 v(h)} = 1/3$ вводится взвешенное среднее $\overline{(\cos^2 \theta(h) - 1/3)(h^2/\bar{h}^2)}$ с весом (h^2/\bar{h}^2) . Усреднение величины (\vec{z}_k, \vec{h}) (где $h = l \sum \vec{z}_k$) сводится к усреднению средних квадратов углов между ориентациями различных звеньев цепи. Для очень жестких цепей соотношение (7) выполняется тождественно, так как при этом

$$\psi \rightarrow 1, \quad a \cos^2(\vec{z}_k, \vec{h}) \cong \overline{(\vec{z}_k, \vec{h})^2 / \bar{h}^2} \rightarrow 1. \quad (9)$$

Поэтому мы используем соотношение (8) для всего интервала изменения жесткости цепи, хотя при промежуточных значениях жесткости это приближение может привести к незначительным погрешностям.

Как следует из работы [3], для случая свободного внутреннего вращения в цепи

$$\begin{aligned} (1/l^2) \sum_{k=1}^N (\vec{z}_k, \vec{h})^2 &= \sum_{k=1}^N \sum_{i=1}^k N_{33}^{(k-i)} + \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{i=k+1}^N N_{33}^{(i-k)} + \\ &+ 2 \sum_{r=2}^N \sum_{p=1}^{r-1} \sum_{k=1}^p N_{33}^{(p-k)} (\bar{A}^{r-p})_{33} + 2 \sum_{r=3}^N \sum_{k=2}^{r-1} \sum_{p=1}^{k-1} (\bar{A}^{k-p})_{33} (\bar{A}^{r-k})_{33} + \\ &+ 2 \sum_{k=2}^N \sum_{r=2}^k \sum_{p=1}^{r-1} (\bar{A}^{r-p})_{33} N_{33}^{(k-r)} \end{aligned} \quad (10)$$

где $(\bar{A}^{k-p})_{33}$ — элементы «33» для матрицы средних косинусов углов между ортами систем координат, связанных с k -ым и p -ым звенями, а $N^{(k-r)}$ — матрица, определяющая квадратичные функции косинусов. Для случая свободного вращения можно получить

$$N_{33}^{(n)} = (2/3) \lambda^n + (1/3), \quad (\bar{A}^n)_{33} = \mu^n, \quad (11)$$

где

$$\lambda = \cos \alpha, \quad \mu = (1/2)(3 \cos^2 \alpha - 1). \quad (12)$$

Суммирование (10) при использовании соотношений (11) и (12) и последующий предельный переход при условиях (1) и (4), из которых в частности, следует, что

$$\lim [l/(1-\mu)] = 3 \lim [l/(1-\lambda)] = 2 \lim [l/(\mu-\lambda)] = a \quad (13)$$

$$\lim \lambda^N = \exp \left[-\frac{3L}{a} \right] = \exp [-3x] \quad (14)$$

$$\lim \mu^N = \exp \left[-\frac{L}{a} \right] = \exp [-x] \quad (15)$$

$$\lim N(1-\mu) = \frac{1}{3} \lim N(1-\lambda) = \frac{1}{2} \lim N(\mu-\lambda) = \frac{L}{a} = x \quad (16)$$

приводит к

$$\frac{3}{N} \sum_{k=1}^N (\vec{z}_k, \vec{h})^2 = a^2 [2x + (14/3) - (104/9)x - (4/9x)e^{-3x} + 6e^{-x} + (12/x)e^{-x}]. \quad (17)$$

Величины \bar{h}^2 и \bar{h}^4 для персистентной модели известны (ср. [7, 8])

$$\bar{h}^2 = 2a^2(x - 1 + e^{-x}) \quad (18)$$

$$\bar{h}^4 = 4a^4 [(5/3)x^2 - (52/9)x + (214/27) - 2(4+x)e^{-x} + (2/27)e^{-3x}]. \quad (19)$$

Из (8), (17), (18), (19) получаем

$$\frac{\Delta A}{\Delta A_{\max}(L)} = \frac{15x - 26 + (9x + 27)e^{-x} - e^{-3x}}{9x(x - 1 + e^{-x})} \cdot \psi(x), \quad (20)$$

где

$$\Delta A_{\max} = N \Delta \beta \quad (21)$$

максимальная «контуранная» анизотропия вытянутой цепи.

Для гауссовой цепи, т. е. при $x \rightarrow \infty$ из 20 можно получить

$$(\Delta A_{\infty} / \Delta A_{\max}) = (1/x) = (a/L) \quad (22)$$

Если ввести анизотропию β , отнесенную к единице контурной длины цепи (ср. [6]), то $\Delta A_{\max} = L\beta$

и

$$\Delta A_{\infty} = \beta a. \quad (23)$$

Сопоставление «гауссовой» персистентной цепи со свободносочлененными цепями, состоящими из $z_{\text{геом}}$ и $z_{\text{опт}}$ сегментов, соответственно, эквивалентными ей в геометрическом и оптическом отношениях (ср., например, [9]),

$$h_{\max} = z_{\text{геом}} b = L \quad \Delta A_{\max} = z_{\text{опт}} \cdot \Delta \alpha = L \beta \quad (24)$$

$$\bar{h}^2 = z_{\text{геом}} b^2 = 2aL \quad \Delta A = ({}^3/{}_5) \Delta \alpha = \alpha \beta$$

позволяет определить как длину геометрического сегмента,

$$b = 2a \quad (25)$$

так и длину «оптического» сегмента

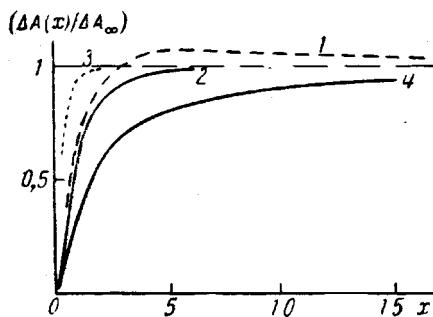
$$b_{\text{опт}} = [\Delta A_{\max} / z_{\text{опт}}] = \frac{5}{3} a, \quad (26)$$

а также числа мономерных единиц ($s_{\text{геом}}$ и $s_{\text{опт}}$) в геометрическом и оптическом сегментах соответственно

$$s_{\text{геом}} = (z / z_{\text{геом}}) \quad (27)$$

$$s_{\text{опт}} = (z / z_{\text{опт}}). \quad (28)$$

Из (25) — (28) следует, что для



персистентной модели «гауссовой» цепи числа мономерных единиц в оптическом и геометрическом сегментах близки друг к другу (и не зависят от длины корреляции a)

$$(s_{\text{геом}} / s_{\text{опт}}) = (b_{\text{геом}} / b_{\text{опт}}) = ({}^6/{}_5), \quad (29)$$

что находится в соответствии с данными для других реалистических моделей полимерных цепей (см. [9]). Приближенное равенство оптического и геометрического сегментов позволяет вычислить среднюю оптическую анизотропию макромолекул на основе данных об оптической анизотропии мономерной единицы и средних размеров в идеальном растворителе [9].

Исследование соотношения (20) показывает, что при увеличении жесткости цепочки с заданной контурной длиной L (т. е. с ростом длины корреляции a) ΔA , как и следовало ожидать, монотонно возрастает, приближаясь асимптотически к предельному значению

$$\Delta A_{\max}(L) = L \beta.$$

Большой интерес представляет рассмотрение зависимости ΔA от длины цепочки (т. е. от коэффициента полимеризации) при заданной жесткости a . Величина ΔA цепочек определяется произведением двух факторов: 1) числа звеньев цепочки (или длиной L) и 2) степени ориентации каждого элемента цепи по отношению к вектору \mathbf{h} , т. е. величиной $\cos^2 \theta - 1/3$ (поскольку ΔA вычисляется в молекулярных осях).

При увеличении первого фактора, т. е. длины цепи, второй фактор уменьшается, т. е. распределение звеньев (при заданном h) становится все более изотропным.

Анализ величины $[\Delta A(L, a) / \Delta A_{\infty}(a)]$ как функции от x , где ΔA_{∞} — «персистентная» анизотропия бесконечно длинной цепи (ср. (23)) приводит к зависимости, изображенной на рисунке. При L , малых сравнительно с a , влияние роста числа звеньев сильнее, чем дезориентация звеньев, но уже при $x \sim 5$ тенденция к изотропному распределению перекрывает эффект увеличения числа звеньев; в пределе $\cos^2 \theta - 1/3$ убывает как раз

обратно пропорционально длине (или числу звеньев), так что анизотропия стремится к пределу ΔA_∞ . Убывание анизотропии при увеличении длины цепочки для достаточно длинных, сравнительно с персистентной длиной, цепей соответствует результатам, полученным в [1] для длинных свободно сочлененных цепей с конечным числом звеньев z , согласно которым (ср. (1))

$$\frac{\Delta A(z)}{\Delta A(\infty)} = 1 + \frac{4}{7z} + \sum_{l=2}^{\infty} \frac{c_l}{z^l}, \text{ и } \Delta A_\infty = \frac{3}{5} \Delta \alpha, \quad (30)$$

т. е. $\Delta A(z)$ оказывается монотонно убывающей с z величиной (так как все коэффициенты $c_l > 0$).

Вывод об убывании ΔA с ростом числа звеньев для свободно сочлененной цепи справедлив, конечно, для достаточно больших z . Для $z = 1$ $\Delta A = \Delta \alpha$, а для $z = 2$ можно показать, что $\Delta A = (1/2) \Delta \alpha$, т. е. средняя анизотропия сначала убывает с ростом z , затем растет, достигая максимума несколько большего, чем $\Delta A_\infty = 3/5 \Delta \alpha$, а затем при $z \geq 2$ убывает в соответствии с (30).

Сравним полученные результаты с результатами, полученными в [6]. Легко показать, что персистентная анизотропия в осях первого элемента (формула (20) из [6])

$$\Delta b_\infty = (1/3) \beta \alpha = (1/3) \Delta A_\infty.$$

в 3 раза меньше персистентной анизотропии в осях цепи. Зависимость для анизотропий в осях первого элемента [$\Delta b(L, a) / \Delta b_\infty(a)$] от x , описываемая формулой (21) из [6]

$$\Delta b(L, a) = \Delta b_\infty(a) [1 - e^{-(L\beta/\Delta b_\infty)}] \quad (31)$$

заметно отличается от зависимостей [$\Delta A(L, a) / \Delta A_\infty(a)$] (см. рис. 1). При переходе к осям цепочек автор [6] делает предположение, что соотношение между $\Delta A(L)$, ΔA_∞ и $\Delta A_{\max} = L\beta$ такое же, как и между соответствующими величинами в осях первого элемента. Тогда (31) переходит в выражение (32), эквивалентное 22 из [6]

$$\Delta A(L, a) = \Delta A_\infty (1 - e^{-(\Delta A_{\max}(L)/\Delta A_\infty)}) \quad (32)$$

или

$$\Delta A = (3/5) (1 - e^{-5z/3s}), \quad (33)$$

где $\Delta \alpha$ — анизотропия сегмента, $\Delta A_{\max} = (z/s) \Delta \alpha$; z — степень полимеризации, s — число мономерных единиц в сегменте (ср. (27)).

Зависимость ($\Delta A(L, a) / \Delta A_\infty$) от $x = L/a$ при учете (22) (см. рис. 1), полученная в [6] на основе вышеизложенных предположений о связи величин ΔA и Δb , уже хорошо совпадает с зависимостью, полученной нами при малых $x \lesssim 2-3$. При больших x приближенная теория [6] дает монотонный рост ($\Delta A(L) / \Delta A_\infty$), тогда как развитая нами теория дает максимум $\sim 1,07$ при $x \sim 6$ с последующим медленным убыванием до единицы.

Экспериментальное обнаружение подобных различий в настоящее время представляется затруднительным вследствие малости самого эффекта ($\sim 10\%$). Кроме того, что, может быть, даже более существенно, ввиду отсутствия теории поведения полужестких частиц в потоке, вычисление ΔA из экспериментальных данных может быть проведено в настоящее время либо на основе теории для гибких гауссовых цепей, либо при помощи теории жестких ориентирующихся частиц. Подобное определение ΔA , конечно, является неточным.

Сравнение с экспериментальными данными для растворов нормальных алифатических спиртов, а также для фракций полистирола и поли- α -метилстирола с малым молекулярным весом, приводит, естественно, к тем же выводам, что и в [6], т. е. более короткие молекулярные цепи, оказываются эффективно более жесткими, чем длинные поливиниловые цепи сходного строения.

Автор пользуется случаем принести искреннюю благодарность В. Н. Цветкову за интерес, проявленный им к данной работе, и за цennую дискуссию.

Выводы

1. Средняя оптическая анизотропия ΔA полужесткой полимерной цепи в молекулярных осях, связанных с вектором длины цепи \vec{h} , может быть получена на основе модели персистентной цепи при помощи соответствующего предельного перехода из выражения для анизотропии цепочки с фиксированным валентным углом и свободным вращением. ΔA оказывается функцией от анизотропии единицы длины β , персистентной длины a и контурной длины L цепи.

2. Вычисление персистентной анизотропии цепи в молекулярных осях $\Delta A_\infty = \beta a$ позволяет вычислить длину «оптического» сегмента гауссовой персистентной цепи, которая оказывается весьма близкой к длине «геометрического» сегмента (различие в $5/6$ раз).

3. Зависимость средней анизотропии цепочки от ее контурной длины (или молекулярного веса) при заданной жесткости (персистентной длине) представляется кривой с максимумом, приближающейся к определенному значению ΔA_∞ со стороны больших значений ΔA .

4. При малых $x = (L/a)$ ($x \lesssim 2 \div 3$) полученная зависимость $\Delta A(x)$ практически совпадает с зависимостью, полученной ранее в теории Цветкова при помощи приближенного перехода от анизотропии в осях первого элемента к анизотропии в молекулярных осях. Сравнение с экспериментальными данными, отвечающими малым x , приводит к выводам, аналогичным сделанным Цветковым, т. е. что эффективная жесткость для коротких цепей оказывается выше, чем для длинных цепей.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24 I 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
2. Ю. Я. Готлиб, М. В. Волькенштейн, Э. К. Бютнер, Докл. АН СССР, 99, 935, 1954.
3. Ю. Я. Готлиб, Ж. техн. физики, 27, 707, 1957.
4. Т. М. Бирштейн, Ж. техн. физики, 28, 813, 1958.
5. Т. М. Бирштейн, Высокомолек. соед., 1, 748, 1959.
6. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 4, 894, 1962.
7. G. Pograd. Monatsh. 80, 251, 1949.
8. S. Hermans, R. Ullman, Physica, 18, 951, 1952.
9. Т. М. Бирштейн, М. В. Волькенштейн, Ю. Я. Готлиб, О. Е. Птицын, Высокомолек. соед., 4, 670, 1962.

ON THE THEORY OF THE OPTICAL ANISOTROPY OF SHORT (OR STIFF) CHAIN MACROMOLECULES FOR THE PERSISTENT CHAIN MODEL

Yu. Ya. Gotlib

Summary

The mean optical anisotropy ΔA in molecular axes connected with the chain length vector h for semistiff polymer chains was calculated with the aid of the persistent chain model. A is a function of the unit length anisotropy β , persistence length a and contour length L . The length of the optical segment for a long (gaussian) persistent chain differs from that of the geometrical segment by a factor of $5/6$. The function $\Delta A(L)$ for a given stiffness a is depicted by a curve with a maximum, the curve tending asymptotically to its limiting value ΔA_∞ from higher ΔA 's. For $(L/a) = x \sim 2 \div 3$ the relation obtained for $\Delta A(x)$ practically coincides with that derived previously by Tsvetkov by means of an approximation connecting the anisotropy in the first element axes with the anisotropy in the molecular axes. Comparison with the experimental data leads to the same conclusions as those made by Tsvetkov namely that the effective stiffness of the short chains appears to be greater than that of the long chains.