

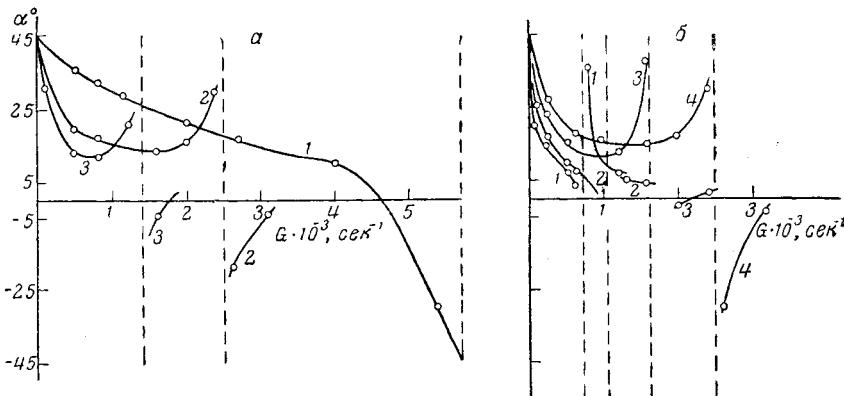
УДК 678.01:53

К ТЕОРИИ АНОМАЛЬНЫХ УГЛОВ В ДИНАМИЧЕСКОМ ДВОЙНОМ
ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

Ю. Я. Гомлиб, Ю. Е. Светлов

Исследования градиентной зависимости угла гашения растворов полимеров с отрицательной собственной анизотропией, проведенные в работах Фрисман, Цветкова, Сюй Мао, Штенниковой [1—4], привели к обнаружению двух типов «аномальных» углов (см. рисунок, *a* и *b*).

В работе [5] было показано, что аномальная градиентная зависимость угла ориентации α может быть связана как с полидисперсностью формы макромолекул, так и с полидисперсностью по молекулярным весам. В тео-



Зависимость угла ориентации от градиента скорости: *a* — для фракций полистирола в диоксане:

1 — $M = 3.4 \cdot 10^6$, $c = 0.2$ г/100 мл; 2 — $M = 6.9 \cdot 10^6$, $c = 0.185$ г/100 мл; 3 — $M = 10 \cdot 10^6$, $c = 0.197$ г/100 мл [1—3];

b — для растворов фракции полистирола $M = 69 \cdot 10^6$ в диоксане:

1 — $c = 0.455$; 2 — $c = 0.375$; 3 — $c = 0.281$; 4 — $c = 0.185$ (с — концентрация, г/100 мл) [3].

ретической работе Чопича [6] было установлено для гантельной модели цепи [7], что аномальные углы могут наблюдаться у кинетически жестких гауссовых цепей и отсутствуют у абсолютно гибких цепей. Следует заметить, что результаты, полученные в [6] для жестких цепей, относятся только к случаю малых градиентов, поэтому в [6] рассмотрена возможность появления аномальных углов за счет изменения разности показателей преломления растворителя и растворенных макромолекул $n^2 - n_0^2$.

Различие в углах ориентации положительного эффекта формы $\Delta\gamma_f$ и отрицательного эффекта собственной анизотропии $\Delta\gamma_s$, приводящее

к появлению аномальной зависимости α от G или $(n^2 - n_0^2)$, как раз и возникает вследствие разной степени ориентации коротких и длинных цепей, обладающих различным соотношением $\Delta\gamma_f$ и $\Delta\gamma_s$. Напомним, что угол ориентации для жестких молекул убывает с ростом времени вращательной диффузии τ , причем более длинным цепям соответствует большее τ .

Как показано в [6, 7, 13], в рассматриваемом случае функции распределения длин цепочек не обладают плоскостью симметрии, тогда как для абсолютно гибких гантелей функция распределения симметрична относительно плоскости наивероятнейшей ориентации частиц в потоке. Другими словами, одним из условий различной ориентации эффектов формы и собственной анизотропии является отсутствие симметрии у функции распределения и вышеупомянутая различная зависимость эффектов $\Delta\gamma_s$ и $\Delta\gamma_f$ от длины цепочки.

Позднее Кояма показал [8], что аномальная зависимость от $(n^2 - n_0^2)$ при малых G может быть получена и для абсолютно гибких цепей при учете сегментного строения макромолекулы. Расчет был проведен на молекулярной модели, предложенной Каргиным и Слонимским [9] (см. также [10]).

В настоящей работе будут рассмотрены как градиентная зависимость α для абсолютно гибкой протекаемой многосегментной цепи, так и зависимость α от молекулярного веса и $(n^2 - n_0^2)$, справедливая в достаточно широком диапазоне изменения G .

Анизотропия формы

Известно, что макромолекула, состоящая даже из оптически изотропных сегментов, со средним показателем преломления, отличающимся от показателя преломления раствора, обладает анизотропией формы. Эта анизотропия связана с отклонением формы макромолекулы от сферической. Анизотропия формы макромолекулы определяется взаимодействием диполей, индуцируемых полем световой волны. Усредненный тензор поляризуемости макромолекулы имеет вид:

$$A = A_1 + A_2, \quad (1)$$

где A_1 — тензор собственной анизотропии [11], а A_2 — усредненный тензор анизотропии формы

$$A_2 = \sum_{i \neq k} \langle \alpha_i \langle T_{ik} \rangle \alpha_k \rangle + \sum_{i \neq k \neq l} \langle \alpha_i \langle T_{ik} \rangle \alpha_k \rangle \langle \alpha_k \langle T_{kl} \rangle \alpha_l \rangle + \dots \quad (2)$$

α_i — тензор поляризуемости i -го сегмента, $\langle T_{ik} \rangle$ — средний тензор диполь-дипольного взаимодействия i -го и k -го диполей (см. [6, 8]). В дальнейшем мы будем рассматривать только первый член в (2), поскольку оценка второго члена, проведенная нами при помощи гантельной модели Куна, показывает, что при не очень малых молекулярных весах ($M \gtrsim 0,5 \cdot 10^6$) и при всех экспериментально достижимых градиентах его вклад пренебрежимо мал. Для усреднения $T_{ik}(\vec{r}_{ik})$ была получена парная функция распределения $f(\vec{r}_{ik})$:

$$f(\vec{r}_{ik}) = c_{ik} \exp \{-\mu_{ik} [r_{ik}^2 - 2\delta_{ik}x_{ik}y_{ik} - \beta_{ik}x_{ik}^2 - \gamma_{ik}y_{ik}^2]\} \quad (3)$$

Величины c_{ik} , μ_{ik} и др., являющиеся сложными функциями градиента, можно определить из условия нормировки, и используя средние значения $\langle r_{ik}^2 \rangle$, $\langle x_{ik}^2 \rangle$ и др. Эти средние были точно вычислены нами для случая свободно протекаемой цепочки. (В (3) поток направлен по оси x , а градиент потока — по оси y .) Функция, приведенная в [8], является разложением (3) в области малых градиентов.

Опуская промежуточные громоздкие вычисления, приведем окончательные результаты для среднего тензора анизотропии формы

$$\langle A_{2xx} - A_{2yy} \rangle = \frac{8}{3} BN^{1/2} \psi_1(\beta) \quad (4)$$

$$\langle A_{2xy} \rangle = \frac{8}{3} BN^{1/2} \psi_2(\beta) \quad (5)$$

$$B = \frac{3}{4} (2\pi)^{-1/2} n_0^{-2} \left(\frac{9M}{4\pi\rho N_A N} \right)^2 \left[\frac{n^2 - n_0^2}{(n^2 + 2)(n_0^2 + 2)} \right]^2 \quad (6)$$

$$\beta = Gl_0^2 \zeta N^2 / 36kT.$$

Здесь n_0^2 — показатель преломления растворителя, n^2 — показатель преломления сухого полимера, l_0^2 — средняя квадратичная длина сегмента, ζ — коэффициент трения, ρ — плотность сухого полимера, N_A — число Авогадро, N — число сегментов цепи. Используя результат [11] для характеристической вязкости свободно протекаемой молекулы, можно показать, что

$$\beta = M[\eta] \eta G / RT \quad (7)$$

η — вязкость растворителя.

Функции $\psi_1(\beta)$ и $\psi_2(\beta)$ протабулированы и результаты приведены ниже:

β	0	0,5	1	3	5	7	10	20
$\psi_1(\beta)$	0	0,221	0,810	4,123	7,364	11,061	16,453	34,572
$\psi_2(\beta)$	0	0,243	0,915	5,134	9,702	14,794	22,607	48,839
$a(\beta)/\theta$	1,584	1,474	1,350	0,763	0,492	0,377	0,273	0,143
$b(\beta)/\theta$	1,361	1,296	1,220	0,760	0,517	0,403	0,301	0,163
$a(\beta)/b(\beta)$	1,163	1,136	1,106	1,004	0,949	0,935	0,910	0,885

Угол гашения

Угол гашения α определяется известным соотношением [11]:

$$\tan 2\alpha = \frac{2 \langle A_{1xy} + A_{2xy} \rangle}{\langle A_{1xx} - A_{1yy} + A_{2xx} - A_{2yy} \rangle}. \quad (8)$$

Используя (4), (5) и результат [11] для среднего тензора собственной анизотропии, получаем:

$$\tan 2\alpha = \frac{2,5}{\beta} \frac{1 + b(\beta)}{1 + a(\beta)} \quad (9)$$

$$a(\beta) = \frac{5}{3} \theta \psi_1(\beta) \beta^{-2}, \quad b(\beta) = \frac{4}{3} \theta \psi_2(\beta) \beta^{-2} \quad (10)$$

$$\theta = \frac{15 \cdot 3^{3/2}}{2\sqrt{2\pi}} n_0^{-2} \left(\frac{9M}{4\pi\rho N_A N} \right)^2 \left[\frac{n^2 - n_0^2}{(n^2 + 2)(n_0^2 + 2)} \right]^2 \frac{N^{1/2}}{(l_0^2)^{3/2}} (\alpha_1 - \alpha_2)^{-1} \quad (11)$$

$(\alpha_1 - \alpha_2)$ — анизотропия статистического сегмента цепи.

Из (9) видно, что $\alpha = 45^\circ$ (т. е. $\tan 2\alpha = \pm\infty$) не только в тривиальном случае $\beta \rightarrow 0$, но и при некотором $\beta = \beta_0$, при котором

$$a(\beta_0) = -1 \quad [a(\beta_0) / b(\beta_0)] \neq 1. \quad (12)$$

Цифровыми данными, представленными выше, показаны зависимости функций $a(\beta)/\theta$ и $b(\beta)/\theta$ от β . Легко видеть ($\theta \sim M^{1/2}$), что существует такой минимальный молекулярный вес M_{min} и соответственно θ_{min} , для которого условие аномального угла (12) выполняется уже при нулевом градиенте $\beta_0 = 0$. Очевидно, что при $M < M_{min}$ первое уравнение (12)

вообще не разрепимо, т. е. аномальных углов нет. С дальнейшим ростом $M \beta_0(M)$ растет, а отношение $a(\beta_0) / b(\beta_0)$ убывает, как видно из цифровых данных. При некотором $M = M_c$ это отношение становится равным единице, а при дальнейшем возрастании M $a(\beta_0) / b(\beta_0)$ монотонно убывает. Величина отношения $a(\beta_0) / b(\beta_0)$ определяет тип аномалии. Если это отношение больше единицы, должна наблюдаться аномалия типа A (кривая 1 рисунка a), если же оно меньше единицы, то должна наблюдаться аномалия типа B (кривые 2, 3 рисунка a). Таким образом, при $M_{\min} < M < M_c$ имеет место аномалия типа A , а при $M > M_c$ — аномалия типа B .

При больших $\beta_0 \psi_1(\beta_0) \beta_0^{-2} = 1,7 \beta_0^{-1}$. Подставляя это соотношение в (12) и имея в виду (7), получим:

$$G_0 = 1,7 \cdot \frac{5}{3} \frac{RT}{M[\eta] \eta} \theta. \quad (13)$$

Поскольку $\theta \sim M^{1/2}$ и для свободно протекаемых макромолекул $[\eta] \sim M$, то $G_0 \sim M^{-3/2}$, в то время как $\beta_0(M)$ растет, как $M^{1/2}$.

Аналогично можно рассмотреть поведение угла гашения при изменении $(n^2 - n_0^2) = \Delta(n^2)$ для заданного M , причем изменение $\Delta(n^2)$ может происходить либо за счет изменения показателя преломления растворителя n_0^2 , либо вследствие изменения концентрации полимера в растворе; в этом случае n_0^2 имеет смысл показателя преломления раствора (ср. [2]). Из (11) видно, что зависимость θ от $\Delta(n^2)$ при заданном M аналогична зависимости θ от $M^{1/2}$ при фиксированном $\Delta(n^2)$. Поскольку при фиксированном M β (см. (7)) не зависит от $\Delta(n^2)$, то зависимость β_0 от $\Delta(n^2)$, определенная из (12), совпадает с зависимостью G_0 от $\Delta(n^2)$. Следовательно, существует минимальная разность показателей преломления $\Delta_{\min}(n^2) = g(M)$ такая, что при $\Delta(n^2) < \Delta_{\min}(n^2)$ аномальных углов не будет, т. е. при всех G эффект формы меньше эффекта собственной анизотропии. При увеличении $\Delta(n^2)$ до некоторого $\Delta_c(n^2)$ должна наблюдаться аномалия типа A (кривые 1, 2, рисунка б) и, наконец, при $\Delta(n^2) > \Delta_c(n^2)$ — аномалия типа B (кривые 3, 4, рисунка б).

Из полученных результатов следует, что углы ориентации эффекта формы a_f и эффекта собственной анизотропии a_s не равны друг другу и обладают различной градиентной зависимостью:

$$(\tan 2a_s / \tan 2a_f) = a(\beta) / b(\beta). \quad (14)$$

Анализ функции распределения $f(\vec{r})$ для многосегментной модели ($N \gg 1$) (ср. (3)) показывает, что она симметрична относительно плоскости наивероятнейшей ориентации частиц в потоке. В отличие от частиц, обладающих внутренней вязкостью, средний угол ориентации не зависит от длины цепи r . Можно показать, что в случае, когда одна из главных осей тензора поляризуемости каждого из эффектов совпадает с вектором \vec{r} и анизотропии обоих эффектов в молекулярных осях являются произвольными функциями (\vec{r}) , то для симметричной $f(\vec{r})$ углы ориентации обоих эффектов совпадают при всех G и

$$\tan 2a = 5/3\beta. \quad (15)$$

Для односегментной гантельной модели Куна — Чопича, когда эллипсоид тензора поляризуемости коаксиален с \vec{r}

$$\tan 2a_s = \tan 2a_f = 1/\beta. \quad (16)$$

Таким образом, для многосегментной модели главные оси тензоров поляризуемости обоих эффектов не совпадают с молекулярными осями, а составляют с \vec{r} некоторый угол. Средний угол ориентации, а следова-

тельно, и эффективное время релаксации каждого из эффектов отличается от среднего угла ориентации вектора \vec{r} и характеризуется, вообще говоря, другой градиентной зависимостью. Градиентная зависимость угла ориентации \vec{r} собственной анизотропии совпадает с градиентной зависимостью среднего угла ориентации \vec{r} , т. е. их эффективные времена релаксации отличаются численным множителем. Для эффекта формы градиентная зависимость угла ориентации другая и ближе к градиентной зависимости для цепей с внутренней жесткостью, т. е. деформируемость цепочки по отношению к эффекту формы оказывается меньшей, чем по отношению к эффекту собственной анизотропии (или к \vec{r}). Это можно понять, если учесть, что эффект собственной анизотропии определяется суммой квадратов деформаций коротких сегментов цепи, тогда как эффект формы включает в себя и изменения попарных расстояний между удаленными сегментами, что приводит к увеличению эффективного времени релаксации.

Сравнение с экспериментом

Предлагаемая теория относится к случаю малых концентраций полимера, когда можно пренебречь гидродинамическим взаимодействием и столкновениями между разными макромолекулами, а «оптическое» взаимодействие может быть сведено к замене показателя преломления растворителя на показатель преломления раствора, зависящий от концентрации полимера. Поэтому градиентную зависимость угла гашения при разных молекулярных весах следовало бы сравнивать с экспериментальными данными, экстраполированными к нулевой концентрации. Однако существующий экспериментальный материал не дает возможности провести такую экстраполяцию в широком интервале молекулярных весов, и мы ограничимся рассмотрением экспериментальных данных по $\alpha(G)$ при одной и той же малой концентрации.

На рисунке, *a* и *b* представлены экспериментальные данные [1—3]. Теория правильно описывает переход от одного типа аномалии к другому как при изменении молекулярного веса, так и при изменении концентрации. Теория, однако, не может претендовать на количественное согласие с экспериментом, так как она не учитывает непротекаемость макромолекул, влияние внутренней вязкости и градиентную зависимость тензора Озенна. Зависимость β_0 от M при $\Delta(n^2) = \text{const}$ в нашем случае ($\beta_0 \sim M^{1/2}$) оказалась ближе к экспериментальной ($\beta_0 \sim M$, [3, 4]), чем зависимость по теории [12] ($\beta_0 \sim M^{1/4}$).

В заключение нам хочется принести глубокую благодарность В. Н. Цветкову за постановку проблемы и за ценную дискуссию, Э. В. Фрисман за постоянный интерес к работе и помочь при обсуждении экспериментальных данных.

Выводы

1. Теория, развитая для сегментной модели макромолекулы с отрицательной собственной анизотропией, предсказывает существование двух типов аномальной градиентной зависимости угла гашения.

2. Переход от одного типа аномальной зависимости к другому происходит при изменении молекулярного веса или разностей показателей преломления сухого полимера и раствора, например, за счет изменения концентрации.

3. Теория находится в хорошем качественном согласии с имеющимися экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, **118**, 72, 1958.
 2. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., **29**, 212, 1959.
 3. Сюй Мао, Диссертация, ЛГУ им. А. А. Жданова, 1962.
 4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., **2**, 649, 1960.
 5. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Высокомолек. соед., **5**, 740, 1963.
 6. М. Сорић, J. Chem. Phys., **26**, 1382, 1957.
 7. W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. chim. acta, **28**, 1533, 1945.
 8. Р. Коуама, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 1366, 1961.
 9. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский, Докл. АН СССР, **62**, 239, 1948.
 10. P. E. Rouse, J. Chem. Phys., **21**, 1272, 1953.
 11. B. Zimm, J. Chem. Phys., **24**, 269, 1956.
 12. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, О. Б. Птицын, С. Я. Котляр, Ж. техн. физ., **28**, 1428, 1958.
 13. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakt. Naturwiss., **25**, 1, 1951.
-

ON THE THEORY OF ANOMALOUS ANGLES IN FLOW BIREFRINGENCE OF POLYMER SOLUTIONS

Yu. Ya. Gotlieb, Yu. E. Svetlov

S u m m a r y

The gradient dependence of the extinction angle has been examined for a polysegment macromolecule with negative intrinsic anisotropy. The theory predicts the existence of two types of anomalous dependence of the extinction angle. Passage from one type to the other takes place on change in molecular weight of the polymer or on change in the difference between the refractive indices of the polymer and solution (for instance on change in concentration of the polymer). The difference in the gradient dependence of both effects is due to a greater kinetic rigidity in the form effect on stretching of the molecules by the gradient. The theory is in good qualitative agreement with the experimental data.