

УДК 678.01:53

## ГИДРОДИНАМИКА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

### VII. ВЛИЯНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ ДАЛЬНЕГО ПОРЯДКА НА ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКУЮ ВЯЗКОСТЬ ЛИНЕЙНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ ВБЛИЗИ θ-ТОЧКИ

*Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын*

В последнее время рядом авторов было учтено влияние внутримолекулярных взаимодействий дальнего порядка на характеристическую вязкость  $[\eta]$  линейных гибких макромолекул [1—9]. Общим результатом этих работ явилось установление того факта, что с улучшением растворителя, т. е. с ростом коэффициента набухания макромолекулы  $\alpha$ , коэффициент Флори в уравнении

$$[\eta] = \Phi \frac{(6\bar{R}^2)^{1/2}}{M} \quad (1)$$

( $R$  — радиус инерции макромолекулы,  $M$  — молекулярный вес) уменьшается. Влияние внутримолекулярных взаимодействий дальнего порядка на конформацию макромолекулы учитывалось в работах [1—9] различными, но во всех случаях приближенными способами. Настоящая работа посвящена расчету этого влияния, основанному на строгой теории взаимодействий дальнего порядка, справедливой для случая, когда эти взаимодействия малы (см. обзоры [10, 11]).

Наиболее точным был бы результат, полученный при помощи теории  $[\eta]$  Кирквуда — Райзмана [12]. Однако для этого нужно решить последовательность из двух интегральных уравнений [13], что при недостаточной точности существующих приближенных методов решения уравнений типа Кирквуда — Райзмана (см. [1]) свело бы на нет все преимущества исходных, более строгих уравнений. Поэтому мы воспользовались формулой Петерлина [14—16]

$$\Phi = \frac{\pi N_A n^3}{16 (6\bar{R}^2)^{1/2} \sum_{t=1}^{n/2} \sum_{p=1}^n (n-2p)(1/r_{pt})} \quad (2)$$

( $N_A$  — число Авогадро,  $r_{pt}$  — расстояние между  $p$ -м и  $t$ -м сегментами), не строгой, но дающей результаты, практически совпадающие [17, 18] с результатами более строгих теорий. В частности, одинаковые предположения о характере набухания макромолекулы в хорошем растворителе как в рамках теории Петерлина, так и в рамках теорий Кирквуда — Райзмана и Зимма [19], приводят [4, 5, 18] к практически совпадающим результатам [18].

В формулу (2) следует подставить выражения для  $\bar{R}^2$  [20]:

$$\bar{R}^2 = \frac{b^2 n}{6} \left( 1 + \frac{134}{105} z + \dots \right), \quad (3)$$

где  $n$  — число сегментов в цепи,  $b$  — расстояние между соседними сегментами,  $z = \left(\frac{3}{2}\pi\right)^{3/2} v \sqrt{n} / b^3$ , а  $v$  — эффективный исключенный объем сегмента, и для  $(1/r_{pt})$  [21]:

$$\left(\frac{1}{r_{pt}}\right) = \sqrt{\frac{6}{\pi}} \frac{1}{b\sqrt{t-p}} \left\{ 1 - z \sqrt{\frac{t-p}{n}} \right\}. \quad (4)$$

$$\sum_{j=2}^n \sum_{i=1}^{j-1} \left[ \frac{1}{(j-i)\sqrt{C}} - \frac{1}{(j-i)^{3/2}\sqrt{i-p}} \right] + \dots \} (p < t),$$

где  $C = (t-p)(j-i) - C_{12}^2$ , а величины  $C_{12}$  для шести возможных последовательностей сегментов  $i, j, p$  и  $t$  вдоль цепи: 1)  $p < t < i < j$ ; 2)  $i < j < p < t$ ; 3)  $p < i < t < j$ ; 4)  $i < p < j < t$ ; 5)  $p < i < j < t$ ; 6)  $i < p < t < j$  равны:  $C_{12}^{(1)} = C_{12}^{(2)} = 0$ ,  $C_{12}^{(3)} = t - i$ ;  $C_{12}^{(4)} = j - p$ ;  $C_{12}^{(5)} = j - i$ ;  $C_{12}^{(6)} = t - p$ .

После интегрирования получаем

$$(1/r_{pt}) = [(6/\pi)^{1/2} / (b|t-p|^{1/2})] \cdot \{1 - z|x-y|^{1/2} I(x, y) + \dots\},$$

$$\text{где } x = (2p/n) - 1, \quad y = (2t/n) - 1,$$

$$I(x, y) = \sqrt{2} \left[ G_1(\xi - \eta) - G_2\left(\frac{1-\xi}{\xi-\eta}\right) - G_2\left(\frac{1+\eta}{\xi-\eta}\right) \right],$$

$$G_1(\lambda) = \frac{\pi}{2} (\ln 16 - 1) + \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\lambda}} - \sqrt{\frac{2-\lambda}{\lambda}} + \frac{2}{\lambda} \arctg \sqrt{\frac{2-\lambda}{\lambda}},$$

$$G_2(\lambda) = \sqrt{\lambda} + (1+\lambda) \arctg \sqrt{\lambda} + \int_1^\infty \frac{\arctg \sqrt{\lambda\tau^2 + \tau - 1}}{\tau} d\tau, \quad (5)$$

$$\xi = \max(x, y), \quad \eta = \min(x, y).$$

Таким образом,

$$\Phi = \frac{(\pi^{3/2} N_A / 8\sqrt{3}) [1 - (67/105)z]}{\int_{-1}^0 dy \int_{-1}^{+1} \frac{(-x) dx}{|x-y|^{1/2}} - z \int_{-1}^0 dy \int_{-1}^{+1} (-x) I(x, y) dx}. \quad (6)$$

Элементарное интегрирование дает:

$$\int_{-1}^0 dy \int_{-1}^{+1} \frac{(-x) dx}{|x-y|^{1/2}} = \frac{8(3 - \sqrt{2})}{15}. \quad (7)$$

Функция  $I(x, y)$  была табулирована (см. таблицу) на электронной счетной машине «Гоар» \* и для второго интеграла в формуле (6) получено

$$\int_{-1}^0 dy \int_{-1}^{+1} (-x) I(x, y) dx = +0,14083. \quad (8)$$

Из формул (6) — (8) получаем:

$$\Phi = \Phi_0 (1 - c_n z + \dots),$$

$$c_n = \frac{67}{105} - 0,14083 \cdot \frac{15}{8(3 - \sqrt{2})} = 0,472. \quad (9)$$

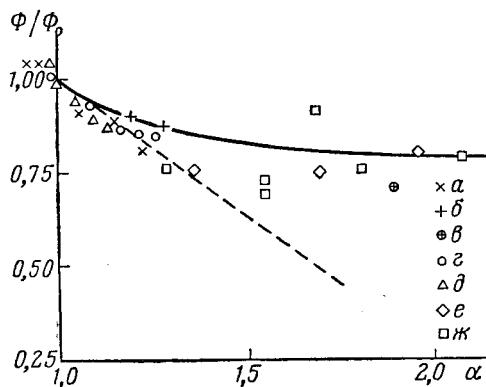
\* Вычисления производились в Вычислительном центре АН Армянской ССР сотрудницей Ц. М. Погосян, которой мы искренне признательны.

Значения функции  $I(x, y)/V^{\frac{1}{2}}$

$x \backslash y$	-1,0	-0,9	-0,8	-0,7	-0,6	-0,5	-0,4	-0,3	-0,2	-0,1
-0,95	0,6065665	0,9259781	0,8043210	0,7517601	0,7203174	0,6983790	0,6814675	0,6674301	0,6550716	0,6436496
-0,85	0,6055906	0,9948781	1,029373	0,9217736	0,8628458	0,8224718	0,7918094	0,7669099	0,7456416	0,7267038
-0,75	0,6041191	0,8787835	1,050828	1,065681	0,9712183	0,9149149	0,8739279	0,8413230	0,8138640	0,7897195
-0,65	0,6022050	0,8200881	0,9504838	1,076636	1,085055	0,9992357	0,9456344	0,9051346	0,8718961	0,8431392
-0,55	0,5998533	0,7818669	0,8927193	0,9869352	1,091707	1,097064	1,017048	0,9654653	0,9254214	0,8917511
-0,45	0,5970486	0,7538382	0,8517420	0,9320560	1,009071	1,101432	1,105018	1,028919	0,9786515	0,9387593
-0,35	0,5937615	0,7316273	0,8198033	0,8912824	0,9565703	1,023571	1,107967	1,110386	1,036837	0,9872423
-0,25	0,5899500	0,7129700	0,7933470	0,8582973	0,9163269	0,9727295	1,033292	1,112350	1,113915	1,041835
-0,15	0,5855595	0,6965354	0,7704000	0,8301188	0,8828765	0,9328069	0,9834388	1,039658	1,115124	1,116007
-0,05	0,5805200	0,6814596	0,7497251	0,8050337	0,8536003	0,8988778	0,9434777	0,9901720	1,043423	1,116585
+0,05	0,5747439	0,6671286	0,7304667	0,7819218	0,8269550	0,8685524	0,9088338	0,9497461	0,9937019	1,044974
0,15	0,5681200	0,6530639	0,7119770	0,7599686	0,8018928	0,8403854	0,8772531	0,9140231	0,9523208	0,9943910
0,25	0,5605059	0,6388538	0,6937162	0,7385177	0,7776109	0,8133531	0,8473283	0,8808102	0,9150339	0,9514697
0,35	0,5517170	0,6241051	0,6751862	0,7169802	0,7534161	0,7866208	0,8180071	0,8486763	0,8796354	0,9119749
0,45	0,5415078	0,6083993	0,6568753	0,6947642	0,7286312	0,7594061	0,7883620	0,8164720	0,8445924	0,8735953
0,55	0,5295420	0,5912429	0,6351964	0,6712029	0,7025077	0,7308670	0,7574339	0,7830789	0,8085486	0,8345727
0,65	0,5153380	0,5719910	0,6423980	0,6454519	0,6741087	0,6999656	0,7240678	0,7471967	0,7700114	0,7931378
0,75	0,4981614	0,5497052	0,5863992	0,6163047	0,6421030	0,6652378	0,6866499	0,7070373	0,7269805	0,7470193
0,85	0,4767634	0,5228098	0,5553970	0,5817567	0,6042837	0,6242596	0,6425145	0,6596577	0,6761871	0,6925557
0,95	0,4481943	0,4876152	0,5152650	0,5372935	0,5557342	0,5716682	0,5857866	0,5985825	0,6104414	0,6216941

Развитая ранее [4, 5] приближенная теория приводит к  $c_\eta = 1,73$ , т. е. сильно преувеличивает влияние взаимодействий дальнего порядка на  $\Phi$  вблизи  $\theta$ -точки. Близкие к точному результаты  $c_\eta = 0,363$  и  $[\eta]/[\eta]_0 = a^{2,18}$ , т. е.  $c_\eta = 0,52$  получены соответственно Курата и Ямакава [2, 3] и Бурхардом [8].

Можно попробовать экстраполировать формулу (9) на большие  $a = (\bar{R}^2 / \bar{R}_0^2)^{1/2}$ , воспользовавшись, по аналогии с формулой  $(\bar{h}^2 / \bar{h}_0^2)^{1/2} = 1 + 2z$  [22] ( $h$  — расстояние между концами цепи), формулами  $a^3 = 1 + (67/35)z$  и  $[\eta]/[\eta]_0 = 1 + Az$ , где  $A = (67/35) - 0,472 = 0,753$ . Получающееся при этом уравнение  $\Phi / \Phi_0 = 0,753 + 0,247/a^3$ , строго справедливое при  $a \approx 1$ , удовлетворительно описывает (см. рисунок) экспериментальные данные и при больших  $a$ .



Экспериментальные данные о зависимости  $\Phi / \Phi_0$  от  $\alpha$ :

а — полистирол ( $M_w = 3,20 \cdot 10^6$ ) в циклогексане при различных температурах [23]; б — то же ( $M_w = 4,00 \cdot 10^6$ ) [24]; в — полистирол ( $M_w = 4,00 \cdot 10^6$ ) в бензоле [24]; г — полиметилметакрилат ( $M_w = 4,6 \cdot 10^6$ ) в бутилхлориде при различных температурах [25]; д — то же ( $M_w = 1,1 \cdot 10^6$ ) [25]; е — полиметилметакрилат ( $M_w = 4,8 \cdot 10^6$ ) в различных растворителях [26]; ж — то же ( $M_w = 1,25 \cdot 10^6$ ) [27]. Пунктир — касательная к точной теоретической кривой в  $\theta$ -точке; сплошная линия — экстраполяционная формула  $\Phi/\Phi_0 = 0,753 + 0,247/a^3$

рут не только сильное отклонение от предсказаний нашей приближенной теории [4, 5], которая приводит к  $[\partial(\Phi / \Phi_0) / \partial a]_{a=1} \approx -2,7$ , но позволяют заметить и небольшое отклонение (в другую сторону) от теории [2, 3, 6, 7], согласно которой  $[\partial(\Phi / \Phi_0) / \partial a]_{a=1} \approx -0,57$ .

## Выходы

Для коэффициента Флори в уравнении для характеристической вязкости получено выражение  $\Phi = \Phi_0 (1 - 0,472 z + \dots)$ , справедливое вблизи  $\theta$ -точки. Экспериментальные данные подтверждают это уравнение.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
18 III 1963

## ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, А. Г. Пилипоян, Высокомолек. соед., 5, 1711, 1963.
- H. Yamakawa, M. Kurata, J. Phys. Soc. Japan, 13, 94, 1958.
- M. Kurata, H. Yamakawa, J. Chem. Phys., 29, 311, 1958.
- О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. физ. химии, 32, 2464, 1958.
- О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физ., 29, 1117, 1959.
- M. Kurata, H. Yamakawa, N. Utiyama, Makromolek. Chem., 34, 139, 1959.
- M. Kurata, W. H. Stockmayer, Int. Symp. Makromolek. Chem., Abstracts, Montreal, 1961, p. 28.
- W. Burchard, Z. phys. Chem. (N. F.), 33, 153, 1962.

9. M. Kurata, W. H. Stockmayer, *Fortschr. Hochpolym.-Forsch.*, **3**, 196, 1963.
  10. O. B. Птицын, Успехи физ. наук, **69**, 371, 1959.
  11. W. H. Stockmayer, *Makromolek. Chem.*, **35**, 54, 1960.
  12. J. G. Kirkwood, J. Riseman, *J. Chem. Phys.*, **16**, 565, 1948.
  13. Ю. Е. Эйзнер, Диссертация, ИВС АН СССР, 1962.
  14. A. Peterlin, Int. Congress, *Les grosses molécules en solution* (Paris), 1948.
  15. A. Peterlin, *J. Polymer Sci.*, **5**, 473, 1950.
  16. A. Peterlin, *J. Chem. Phys.*, **33**, 1799, 1960.
  17. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Докл. АН СССР, **142**, 134, 1962.
  18. Ю. Е. Эйзнер, О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **4**, 1725, 1962.
  19. B. H. Zimm, *J. Chem. Phys.*, **24**, 269, 1956.
  20. B. H. Zimm, W. H. Stockmayer, M. Fixman, *J. Chem. Phys.*, **21**, 1716, 1953.
  21. W. H. Stockmayer, A. C. Albrecht, *J. Chem. Phys.*, **32**, 215, 1958.
  22. О. Б. Птицын, Высокомолек. соед., **3**, 1673, 1961.
  23. W. R. Krigbaum, D. K. Carpenter, *J. Phys. Chem.*, **59**, 1166, 1955.
  24. D. McIntyre, A. Wims, L. C. Williams, L. Mandelkern, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1932, 1962.
  25. G. V. Schulz, R. Kirste, *Z. phys. Chem.*, **30**, 171, 1961.
  26. G. V. Schulz, H. Craubner, *Z. Elektrochem.*, **63**, 301, 1959.
  27. H. Cantow, O. Bodmann, *Z. phys. Chem. (N. F.)*, **3**, 65, 1955.
- 

## HYDRODYNAMICS OF POLYMER SOLUTIONS

### VII. THE EFFECT OF LONG RANGE INTERACTION ON THE INTRINSIC VISCOSITY OF MACROMOLECULES NEAR THE $\theta$ -POINT

**Yu. E. Eizner, O. B. Ptitsyn**

#### Summary

The effect of long range intramolecular interaction on the intrinsic viscosity  $[\eta]$  of linear macromolecules near the  $\theta$ -point has been calculated. The calculation is based on Peterlin's general theory for  $[\eta]$  of molecules of arbitrary structure and on exact expressions for the radius of inertia of the macromolecule and the inverse distance between any two segments of the chain. The equation  $\Phi = \Phi_0 (1 - 0.472 z + \dots)$  has been obtained for the Flory coefficient, which is confirmed by experimental data. Extrapolation of this result for large  $a$ -values leads to the curve  $\Phi / \Phi_0 = 0.753 + 0.247 / a^3$  in satisfactory agreement with experiment.