

УДК 678.01:53

О ГРАДИЕНТНОЙ ЗАВИСИМОСТИ УГЛА ГАШЕНИЯ
ПРИ ДИНАМИЧЕСКОМ ДВОЙНОМ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИИ
ДЛЯ МНОГОСЕГМЕНТНОЙ МОДЕЛИ ПОЛИМЕРНОЙ ЦЕПИ

Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов

«Аномальная» градиентная зависимость углов гашения растворов полимеров, обладающих отрицательной собственной анизотропией, может быть связана с различием средних углов ориентации для вкладов в двойное лучепреломление анизотропии формы — эффект макроформы и собственной анизотропии макромолекулы [1—4]. Согласно концепций, развитой в работах Цветкова, Фрисман, Штениковой [2, 4, 5], различие углов ориентации эффекта макроформы и эффекта собственной анизотропии макромолекулы объясняется влиянием полидисперсности формы макромолекул.

Напомним, что угол ориентации отсчитывается от направления потока, поэтому более сильной ориентации соответствует меньший угол ориентации и наоборот.

Средний угол ориентации анизотропии формы α_f оказывается больше среднего угла ориентации собственной анизотропии молекул α_s , поскольку макромолекулы более вытянутой формы, у которых эффект собственной анизотропии является преобладающим, сильнее ориентируются потоком (т. е. $\alpha_s < \alpha_f$), в силу чего при всех градиентах скорости потока

$$\delta = \frac{1}{2} (\alpha_f - \alpha_s) > 0. \quad (1)$$

Для угла гашения α было получено [4]:

$$\operatorname{tg} 2(\alpha - \alpha_0) = \frac{1-x}{1+x} \operatorname{tg} 2\delta, \quad (2)$$

где $\alpha_0 = 1/2(\alpha_f + \alpha_s)$; $x = (\Delta n_s / \Delta n_f)$, Δn_f , Δn_s — величины двойного лучепреломления формы и собственной анизотропии молекул соответственно. Из (2) при $\delta > 0$ следует аномальная градиентная зависимость $\alpha(G)$ с «отрицательной» инверсией знака α [4].

Расчеты, проведенные для простейшей гантельной (односегментной) модели макромолекулы, показывают, что $\delta(G) > 0$ лишь при наличии конечной внутренней вязкости цепи. (Случай абсолютно жестких гантелеiй рассмотрен в [6], а результаты расчета для гантелеiй с конечной внутренней вязкостью будут нами опубликованы позднее.) Таким образом, полидисперсность формы для гантельной модели должна быть стабилизована кинетической жесткостью цепи, ибо в противном случае при всех градиентах $\alpha_f = \alpha_s$.

Экспериментальные данные указывают также на существование аномальной градиентной зависимости $a(G)$ с «положительной» инверсией знака a , объясняемой в [4] возможной полидисперсностью растворенных макромолекул по молекулярным весам, которая приводит к соотношению $a_s > a_f$.

В [7] авторами было показано, что учет многосегментности макромолекулы позволяет получить оба типа аномальной градиентной зависимости угла гашения и при отсутствии внутренней вязкости. В настоящей работе проводится более детальное рассмотрение деформации и ориентации многосегментной цепи в потоке, объясняющее различие средних углов ориентации формы и собственной анизотропии молекул (a_f и a_s).

Углы ориентации в области малых градиентов ($\delta < 0$). Можно показать, что средний тензор поляризуемости макромолекулы в потоке представляется в форме, отвечающей известным соотношением Садрана [8] для двойного лучепреломления многокомпонентной системы:

$$\begin{aligned} \langle A_{xy} \rangle &= \sum_{k=1}^{N-1} \Delta n_{k, k+1}^{(s)} \sin 2\alpha_{k, k+1} + \sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \Delta n_{k, l}^{(f)} \sin 2\alpha_{k, l} \\ \langle A_{xx} - A_{yy} \rangle &= \sum_{k=1}^{N-1} \Delta n_{k, k+1}^{(s)} \cos 2\alpha_{k, k+1} + \sum_{\substack{k, l \\ k \neq l}} \Delta n_{k, l}^{(f)} \cos 2\alpha_{k, l}, \end{aligned} \quad (3)$$

где $\alpha_{k,l}$ — средние углы ориентации вектора, соединяющего k -й и l -й центры вязкого сопротивления многосегментной молекулы, $\Delta n_{k,k+1}^{(s)}$ — эффективная собственная анизотропия k -го сегмента, $\Delta n_{k, l}^{(f)}$ — эффективная анизотропия «формы», определяемая оптическим взаимодействием пары, состоящей из k -го и l -го диполей.

Аналитические выражения для $\Delta n_{k, l}^{(f,s)}$ и $\alpha_{k,l}$ получаются из сравнения с результатами теории [7]. $\Delta n_{k, k+1}^{(s)}$ монотонно растет с ростом градиента вследствие растяжения сегмента [9]. $\Delta n_{k, l}^{(f)}$ определяется средней анизотропией и величиной поля, создаваемого k -м диполем в месте нахождения l -го диполя. При возрастании градиента $\Delta n_{k, l}^{(f)}$ сначала растет (из-за увеличения анизотропии поля), а затем убывает, так как увеличение среднего расстояния между диполями приводит к ослаблению абсолютной величины взаимодействия. Величина градиента, при котором $\Delta n_{k, l}^{(f)}$ достигает максимального значения, зависит от контурной длины ($\sim |k - l|$) и положения (k, l) сегмента в цепи.

Таким образом, эффект формы является суперпозицией «парных эффектов формы» от всевозможных сегментов, в то время как собственная анизотропия молекул определяется суммой вкладов только коротких сегментов ($k, l = k + 1$). Мы рассмотрим для наглядности три типа сегментов: короткие сегменты, расположенные на концах молекулы, короткие сегменты, расположенные в середине молекулы ($|l - k| \approx 1$), и длинные сегменты ($|l - k| \approx N$).

Гидродинамическое поведение сегмента из $l - k$ звеньев в первом приближении соответствует поведению упругой гантели, на концах которой находятся центры вязкого сопротивления, описывающие трение половины сегмента с примыкающим к нему хвостом цепи. Приведенный коэффициент трения такой гантели

$$\zeta^* = \frac{\zeta_{k+1/2|l-k|} \cdot \zeta_{N-1+1/2|l-k|}}{\zeta_{k+1/2|l-k|} + \zeta_{N-1+1/2|l-k|}} \quad (4)$$

где $\zeta_{k+\frac{1}{2},|l-k|}$ и $\zeta_{N-l+\frac{1}{2},|l|}$ — эффективные коэффициенты трения обеих частей гантели. Сегменты, находящиеся в середине цепи, обладают большим приведенным коэффициентом трения и поэтому сильно деформируются и ориентируются в потоке. Короткие сегменты на концах цепи характеризуются малым ζ^* и поэтому сравнительно слабо ориентируются и деформируются в потоке. Длинные сегменты обладают большим ζ^* и сравнительно малым коэффициентом упругости. В силу этого они наиболее сильно ориентируются и деформируются в потоке. Непосредственные расчеты подтверждают изложенные выше рассуждения. Для коротких сегментов на концах цепи:

$$\cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta/N, \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N^2, \quad \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \sim \beta/N^2. \quad (5)$$

Для коротких сегментов в середине цепи:

$$\cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta, \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N; \quad \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \sim \beta/N. \quad (6)$$

Для длинных сегментов:

$$\cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta, \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N^2. \quad (7)$$

Здесь $\beta = M[\eta]\eta_0 G / RT$, N — число сегментов цепи, M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, η_0 — вязкость растворителя, T — абсолютная температура. Так как мы рассматриваем малые градиенты ($\beta \ll 1$), то для всех сегментов $\sin 2\alpha_{k,l} \approx 1$. Отсюда:

$$\cos 2\alpha_f = \frac{\sum_{k,l} \Delta n_{k,l}^{(f)} \cos 2\alpha_{k,l}}{\sum_{k,l} \Delta n_{k,l}^{(f)}}, \quad (8)$$

$$\cos 2\alpha_s = \frac{\sum_{k=1}^{N-1} \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \cos 2\alpha_{k,k+1}}{\sum_{k=1}^{N-1} \Delta n_{k,k+1}^{(s)}}. \quad (9)$$

Таким образом, средняя ориентация эффекта собственной анизотропии молекул определяется средне-взвешенной ориентацией коротких сегментов с весом $\Delta n_{k,k+1}^{(s)}$, а средняя ориентация эффекта формы определяется средне-взвешенной ориентацией как коротких, так и сильно ориентирующихся длинных сегментов. Отсюда следует, что эффект формы ориентируется сильнее, чем эффект собственной анизотропии молекул, т. е. $\alpha_f < \alpha_s$ и $\delta < 0$. Теория [7] и соотношения (5) — (7) относятся к случаю протекаемой макромолекулы. Однако сделанные выводы верны и для непротекаемых молекул, что подтверждается непосредственными оценками $\cos 2\alpha_{k,l}$ и $\Delta n_{k,l}$ для коротких и длинных сегментов, которые были проведены нами на основе приближения, использованного в работе [10]. Для коротких сегментов на концах цепи:

$$\cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta \frac{\ln N}{N^2}; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N^2; \quad \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \sim \beta/N^2. \quad (10)$$

Для коротких сегментов в середине цепи:

$$\cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N; \quad \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \sim \beta/N. \quad (11)$$

Для длинных сегментов:

$$\cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N. \quad (12)$$

Углы ориентации в области больших градиентов ($\delta > 0$). При больших градиентах $1 \ll \beta < \sqrt{N}$ значение величины $\Delta n_{k,l}^{(f)}$ для коротких сегментов на концах цепи еще далеко от максимального и продолжает расти за счет возрастания анизотропии диполь-дипольного взаимодействия. (Напомним, что теория, развитая в [7], справедлива при $\beta < \sqrt{N}$). Собственная анизотропия молекул в целом также возрастает из-за растяжения сегмента. Короткие сегменты в середине цепи, обладающие большим приведенным коэффициентом трения, будут почти полностью ориентированы по потоку и $\Delta n_{k,l}^{(f)}$ при этих градиентах достигает своего максимального значения. $\Delta n_{k,k+1}^{(s)}(\beta)$ будет расти по-прежнему из-за увеличения средней длины сегмента. Для пар диполей, находящихся на концах длинных сегментов, абсолютная величина диполь-дипольного взаимодействия становится малой, и поэтому с ростом β величина $\Delta n_{k,l}^{(f)}$ начинает убывать. Результаты расчетов, приведенные ниже, иллюстрируют эти соображения. Для коротких сегментов на концах цепи:

$$\sin 2\alpha_{k,l} \sim 1; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N^2; \quad \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \sim \beta/N^2. \quad (13)$$

Для коротких сегментов в середине цепи:

$$\sin 2\alpha_{k,l} \sim \frac{1}{\beta}; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim 1/N; \quad \Delta n_{k,k+1}^{(s)} \sim \beta^2/N. \quad (14)$$

Для длинных сегментов:

$$\sin 2\alpha_{k,l} \sim 1/\beta; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim 1/\beta N^{1/2}. \quad (15)$$

Таким образом, вклад в ориентацию эффекта формы наиболее сильно ориентирующихся сегментов (коротких, расположенных в середине цепи, и длинных) уменьшается при больших β в β раз по сравнению с вкладом соответствующих сегментов (короткие в середине цепи) в эффект собственной анизотропии молекул. Следовательно, при больших градиентах $a_s < a_f$ и $\delta > 0$. Аналогичные результаты получены и для случая непротекаемой макромолекулы, у которой для коротких сегментов на концах цепи:

$$\sin 2\alpha_{k,l} \sim 1; \quad \cos 2\alpha_{k,l} \sim \beta \frac{\ln N}{N^{1/2}}; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim \beta/N^{1/2}; \quad \Delta n_{k,l}^{(s)} \sim \beta/N^{1/2}. \quad (16)$$

Для коротких сегментов в середине цепи:

$$\sin 2\alpha_{k,l} \sim 1/\beta; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim 1/N; \quad \Delta n_{k,l}^{(s)} \sim \beta^2/N. \quad (17)$$

Для длинных сегментов:

$$\sin 2\alpha_{k,l} \sim 1/\beta; \quad \Delta n_{k,l}^{(f)} \sim 1/\beta N^{1/2}. \quad (18)$$

Зависимость α (β) при различных молекулярных весах. Зная зависимость δ от градиента, мы можем при помощи соотношения (2) найти средний угол ориентации для раствора макромолекул с отрицательной собственной анизотропией и с положительным эффектом формы, причем в соответствии с [7]

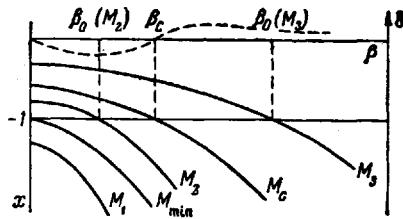
$$x \sim \frac{\beta \sqrt{1 + 0,16\beta^2}}{N^{1/2} \sqrt{\psi_1^2(\beta) + \psi_2^2(\beta)}}. \quad (19)$$

$\psi_1(\beta), \psi_2(\beta)$ табулированы в [7]; при $\beta \rightarrow \infty$ $x \sim \beta/N^{1/2}$.

На рисунке представлена зависимость x и δ от β . При $M < M_{\min}$ эффект формы, который пропорционален \sqrt{M} , по абсолютной величине меньше эффекта собственной анизотропии молекул при всех градиентах, т. е. при всех β $x(\beta) < -1$ и аномальная зависимость $a(\beta)$ отсутствует.

Для $M > M_{\min}$ существует такое значение β_0 , при котором $x(\beta_0) = -1$. Величина β_0 , при которой абсолютные значения обоих эффектов становятся равными друг другу, может попасть либо в область β с преимущественной ориентацией эффекта формы ($\delta < 0$), либо в область β с преимущественной ориентацией эффекта собственной анизотропии молекул ($\delta > 0$). Отметим, что значение β_c , при котором $\delta(\beta_c) = 0$, не зависит в явной форме от M (кроме зависимости через β). В области сравнительно малых M ($M_{\min} < M < M_c$) с ростом β эффект собственной анизотропии молекул приближается по абсолютной величине к значению эффекта формы еще при $\beta_0 < \beta_c$, т. е. наблюдается аномальная градиентная зависимость с положительной инверсией знака [4], а при больших $M > M_c$ значения собственной анизотропии молекул приближаются к значениям анизотропии формы лишь при $\beta_0 > \beta_c$, т. е. при $\delta > 0$ (аномалия с отрицательной инверсией знака).

Авторы работы приносят искреннюю благодарность В. Н. Цветкову за интерес к проблеме и дискуссию.



Пунктирная кривая — зависимость $\delta(\beta)$, сплошные линии — $x(\beta)$ для различных молекулярных весов
 $M_1 < M_{\min} < M_2 < M_c < M_3$

Выводы

Таким образом, в области малых градиентов анизотропия формы ориентируется сильнее собственной анизотропии молекул из-за наличия вклада сильно ориентирующихся длинных сегментов ($|i - k| \gg 1$). В области больших градиентов вклад в эффект формы сильно ориентирующихся и деформирующихся сегментов (коротких, находящихся в середине цепи, и длинных сегментов) резко падает из-за ослабления величины диполь-дипольного взаимодействия диполей на концах сегмента. В то же время вклад в ориентацию собственной анизотропии молекул центральных коротких сегментов увеличивается из-за возрастания анизотропии сегмента при его деформации в потоке. Поэтому при больших градиентах эффект собственной анизотропии ориентируется сильнее эффекта формы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11 V 1964

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, 1962.
4. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Сб. Карбопенные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1963, стр. 123.
5. И. Н. Штеникова, Диссертация, 1963.
6. М. Сорић, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
7. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., 6, 771, 1964.
8. С. Садрон, J. Physique, 9, 384, 1938.
9. W. Kuhn, F. Grün, Kolloid. Z., 101, 248, 1942.
10. J. Hearst, J. Chem. Phys., 37, 2547, 1962.

**GRADIENT DEPENDENCE OF THE EXTINCTION ANGLE IN FLOW
BIREFRINGENCE OF THE MULTISEGMENT MODEL
OF A POLYMER CHAIN**

Yu. Ya. Gotlib, Yu. E. Svetlov

Summary

The deformation and orientation in flow of a multisegment chain has been treated in terms of a theory earlier developed by the authors. At low gradients orientation of the effect of intrinsic anisotropy is determined by orientation of the shortest segments whereas orientation of the form effect is determined by orientation of the short and long segments. As a result orientation of the form effect is prevalent. At high gradients the orientation resulting from the intrinsic anisotropy of the molecules is predominant, since the contribution of the strongly orienting and deforming long and short segments situated in the middle of the molecule diminishes. This decrease is due to the increase in distance between the induced dipoles at the ends of the segments. The theory also explains the transition from one type of anomalous gradient dependence of the extinction angle to another with change in molecular weight of the polymer.
