

УДК 678.01:53

**О ВЛИЯНИИ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЖЕСТКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ
НА УГОЛ ГАШЕНИЯ И ВЕЛИЧИНУ ДВОЙНОГО
ЛУЧПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ.**

ГАНТЕЛЬНАЯ МОДЕЛЬ ЦЕПИ

Ю. Я. Готлиб, Ю. Я. Светлов

В работах [1, 2] было показано для многосегментной модели полимерной цепи, что средние углы ориентации эффекта макроформы α_f и эффекта собственной анизотропии α_s должны по-разному зависеть от градиента и $\delta = [(\alpha_f - \alpha_s) / 2] \neq 0$. Этот эффект определяется зависимостью степени ориентации и деформации сегмента от его длины и расположения вдоль цепи. Авторы [3, 4] предположили, что различие средних углов ориентации эффекта формы и эффекта собственной анизотропии определяется влиянием полидисперсности формы макромолекул, стабилизованной кинетической жесткостью цепи. Роль кинетической жесткости в этом эффекте была рассмотрена Чопичем [5], который показал, что для идеально гибкой гантели Куна $\alpha_f = \alpha_s$ при всех градиентах, а для абсолютно жесткой гантели, по крайней мере в области малых градиентов, $\alpha_f > \alpha_s$.

В настоящей работе исследуется более подробно влияние внутренней вязкости для односегментной (гантельной) модели цепи с целью сравнения влияния кинетической жесткости и многосегментности полимерной цепи на ориентацию эффекта формы и эффекта собственной анизотропии.

Углы ориентации в области малых градиентов. Диффузионное уравнение для гантельной модели макромолекулы, обладающей внутренней вязкостью, имеет вид:

$$\nabla^2 \Phi + 2\mu \vec{r} \nabla \Phi + 6\mu \Phi - (\Lambda/kT) (\vec{V} \nabla \Phi) = \\ = -\frac{B}{\Lambda} [L^2 \Phi - (\Lambda/kT) dV_t (\vec{V} \Phi)]. \quad (1)$$

Здесь L^2 и dV_t — угловые части операторов Лапласа и дивергенции (см. [5]), уравнения (31) — (38), $\vec{r}(x, y, z)$ — радиус-вектор конца цепи, $\vec{V}(Gy, 0, 0)$ — вектор скорости потока, G — градиент скорости потока, Λ — коэффициент трения макромолекулы, B — коэффициент внутренней вязкости, $\mu = (3/R^2)$ и R^2 — средний квадрат длины цепи в отсутствие потока. Решение (1) в области малых G ищем в виде:

$$\Phi = \Phi_0 + G\Phi_1 + G^2\Phi_2 + \dots \quad (2)$$

Для Φ_0 , Φ_1 и Φ_2 получены следующие выражения:

$$\begin{aligned} \Phi_0 &= (\mu/\pi)^{3/2} \exp(-\mu r^2) \quad \Phi_1 = (\Lambda/4kT)\Phi_0 r^2 \sin^2 \theta \sin 2\phi \\ \tilde{\Phi}_2 &= \Phi_0 \sin^2 \theta \cos 2\phi (\Lambda/4kT)[(\Lambda+B)/\Lambda\Gamma(\kappa-1)] r^{2\kappa} \times \\ &\times \int_0^\infty dt t^{\kappa-1} (t+\mu)^{\kappa+1/2} \exp(-r^2 t) \int_t^\infty \lambda^{-2} (\lambda+\mu)^{-\kappa-3/2} d\lambda \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь $\tilde{\Phi}_2$ — гармоника Φ_2 , дающая ненулевой вклад в $\operatorname{tg} 2\alpha$, κ — положительный корень уравнения $4\kappa^2 + 2\kappa - 6(\Lambda + B)/\Lambda = 0$. При $B \rightarrow 0$ и $B \rightarrow \infty$ решение (3) переходит в известные решения для абсолютно гибкой и жесткой гантеля [5]. Вычисление $\operatorname{tg} 2\alpha_f$ и $\operatorname{tg} 2\alpha_s$ с функцией распределения (2) (ср. [5]) приводит к следующим результатам:

$$\operatorname{tg} 2\alpha_s = 2 \frac{\langle (\gamma_1 - \gamma_2)_s xy/r^2 \rangle}{\langle (\gamma_1 - \gamma_2)_s (x^2 - y^2)/r^2 \rangle} = \frac{1}{\beta} \frac{15\pi^{1/2}}{8} \frac{\Gamma(\kappa - 1)}{\Gamma(\kappa + 5/2)} \frac{\Lambda}{B + \Lambda} \frac{1}{I_1}, \quad (4)$$

$$\operatorname{tg} 2\alpha_f = 2 \frac{\langle (\gamma_1 - \gamma_2)_f xy/r^2 \rangle}{\langle (\gamma_1 - \gamma_2)_f (x^2 - y^2)/r^2 \rangle} = \frac{2}{\beta} \frac{\Gamma(\kappa - 1)}{\Gamma(\kappa + 2)} \frac{\Lambda}{B + \Lambda} \frac{1}{I_2}. \quad (5)$$

Здесь $(\gamma_1 - \gamma_2)_s, f$ — собственная анизотропия и анизотропия формы цепочки с заданным r в молекулярных осях [5], M — молекулярный вес, $[\eta]$ — характеристическая вязкость, η — вязкость растворителя, T — абсолютная температура, R — газовая постоянная, $\beta = M[\eta]\eta G/RT$, $\Gamma(\kappa)$ — гамма-функция, I_1, I_2 — интегралы, численные значения которых представлены ниже:

| B/Λ | 0 | 1 | 2,33 | 4 | 6 | ∞ |
|--|----------|-------|-------|-------|-------|----------|
| I_1 | ∞ | 0,634 | 0,129 | 0,041 | 0,016 | 0 |
| I_2 | ∞ | 0,662 | 0,142 | 0,047 | 0,019 | 0 |
| a/b | 1 | 0,961 | 0,937 | 0,914 | 0,890 | 0,857 |
| $f(B/\Lambda)$ | 0,5 | 0,64 | 0,75 | 0,84 | 0,90 | 1,16 |
| $\beta \operatorname{tg} 2\alpha_s$ $G \rightarrow 0$ | 1 | 0,774 | 0,662 | 0,596 | 0,556 | 0,429 |

Для угла гашения суммарного эффекта получаем:

$$\operatorname{tg} 2\alpha = \frac{\langle [(\gamma_1 - \gamma_2)_s + (\gamma_1 - \gamma_2)_f] xy/r^2 \rangle}{\langle [(\gamma_1 - \gamma_2)_s + (\gamma_1 - \gamma_2)_f] (x^2 - y^2)/r^2 \rangle} = \operatorname{tg} 2\alpha_s \frac{1+b}{1+a}, \quad (6)$$

$$b = \frac{16}{15} \sqrt{\frac{\mu}{\pi}} R \frac{\theta_f}{\theta_s}; \quad a = b \frac{\operatorname{tg} 2\alpha_s}{\operatorname{tg} 2\alpha_f}, \quad (7)$$

где θ_f, θ_s характеризуют эффект формы и эффект собственной анизотропии (см. [5]).

Напомним, что аномальное поведение углов гашения возможно лишь для макромолекул с отрицательной собственной анизотропией $\theta_s < 0$, т. е. $a, b < 0$. В этом случае $a \rightarrow -1$, $\operatorname{tg} 2\alpha$ обращается в бесконечность; $\operatorname{tg} 2\alpha_s, \operatorname{tg} 2\alpha_f$ являются монотонными функциями от β и B/Λ , причем зависимость от B/Λ сравнительно слабая. Отношение a/b , как функция от внутренней вязкости, представлено выше; из приведенных данных видно, что во всем диапазоне изменения B величина $(a/b) < 1$, т. е.

$$\delta = (a_f - a_s)/2 > 0.$$

На рис. 1 показана зависимость $(\varphi/G)_{G \rightarrow 0}$ от θ_f/θ_s , ($\varphi = \pi/4 - \alpha$), причем θ_f/θ_s может изменяться за счет изменения разности показателей преломления растворителя n_0 и полимера n или из-за изменения молекулярного веса полимера.

При некотором значении $\theta_f = \theta_f^*$ величина a становится равной -1 и $(\varphi/G)/[\varphi_s/G]$ обращается в бесконечность. Кривая 2 соответствует случаю $(a/b) < 1, \delta > 0$. Для многосегментной модели протекаемой цепи Кояма [6] получил $(a/b) > 1$ и $\delta < 0$ (ср. кривую 1 рис. 1), причем при увеличении внутренней вязкости отношение a/b убывало, оставаясь все же большим единицы, причем $\delta < 0$. Учет непротекаемости цепи, как это показано в [2], не изменяет знака δ .

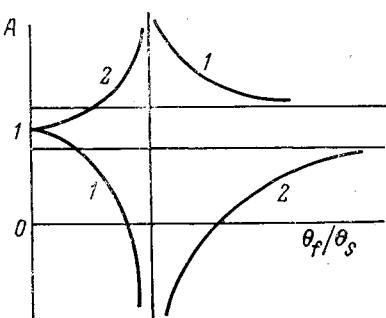


Рис. 1. Зависимость $[\varphi/G]/[\varphi_s/G]$ (A) от θ_f/θ_s : 1 — $(a/b) > 1$; 2 — $(a/b) < 1$

на a становится равной -1 и $(\varphi/G)/[\varphi_s/G]$ обращается в бесконечность. Кривая 2 соответствует случаю $(a/b) < 1, \delta > 0$. Для многосегментной модели протекаемой цепи Кояма [6] получил $(a/b) > 1$ и $\delta < 0$ (ср. кривую 1 рис. 1), причем при увеличении внутренней вязкости отношение a/b убывало, оставаясь все же большим единицы, причем $\delta < 0$. Учет непротекаемости цепи, как это показано в [2], не изменяет знака δ .

Таким образом, введение внутренней вязкости как для односегментной, так и для многосегментной модели приводит к уменьшению отношения a / b (от 1 до $6/7$ в первом случае и от $6/5$ до $13/12$ во втором). На примере односегментной модели видно, что (a / b) — монотонно убывающая функция (B / Λ) . Наличие многосегментности приводит к увеличению a / b , так что $(a / b) > 1$ даже для абсолютно жесткой цепи. Таким образом, можно думать, что для многосегментной полимерной цепи $(a / b) > 1$ и $\delta < 0$ при всех значениях внутренней вязкости, т. е. всегда осуществляется первый тип аномального поведения угла гашения (кривая 1).

В настоящее время мы не располагаем достаточно полными экспериментальными данными, чтобы однозначно установить тип зависимости $[\Phi / G]$ от θ_f / θ_s .

В заключение этого раздела изложим некоторые выводы, касающиеся зависимости динамооптической постоянной $[n] = \lim_{c \rightarrow 0; G \rightarrow 0} \Delta n / c \eta G$ (c — концентрация полимера в растворе) и характеристической вязкости для цепей с произвольным значением внутренней вязкости. Δn с точностью до членов, линейных по градиенту, определяется функцией Φ_1 , которая, как видно из (3), не зависит от внутренней вязкости. Таким образом, величина двойного лучепреломления при малых градиентах носит чисто ориентационный характер. Характеристическая вязкость определяется выражением:

$$[\eta] = -\frac{N_A}{M \eta G} \langle y F_x \rangle, \quad (8)$$

где N_A — число Авогадро, F_x — сила, действующая на молекулу в направлении потока. При усреднении в (8) были использованы: первые два слагаемых из (2) и (3) и выражение для $y F_x$ в сферических координатах:

$$\begin{aligned} YF_x = & -[B\Lambda G/4(B + \Lambda)] r^2 \sin^4 \theta \sin^2 2\varphi - [\Lambda \mu / (\Lambda + B)] \times \\ & \times r^2 \sin^2 \theta \cdot \sin 2\varphi - [kT \Lambda / (\Lambda + B)] \cdot r \sin^2 \theta \sin \varphi \times \\ & \times \cos \varphi \frac{\partial}{\partial r} \ln f - \frac{kT}{4} \sin 2\theta \sin 2\varphi \frac{\partial}{\partial \theta} \ln f + kT \sin^2 \varphi \frac{\partial}{\partial \varphi} \ln f. \end{aligned}$$

Расчет показывает, что среднее $\langle y F_x \rangle$ с точностью до линейных по G членов не зависит от внутренней вязкости. Для многосегментной модели независимость $[\eta]$ от кинетической жесткости (для двух предельных случаев — очень малой и очень большой жесткости) была показана Серфом [7].

Полученные результаты означают, что для статистических клубков величина $[n]/[\eta]$, пропорциональная анизотропии макромолекулы, при $G \rightarrow 0$ вовсе не зависит от кинетической жесткости, во всяком случае для гантельной и многосегментной моделей.

Угол ориентации в области конечных градиентов для абсолютно жесткой гантели. Для абсолютно жесткой гантели ($B \rightarrow \infty$) уравнение (1) переходит в уравнение:

$$L^2 \Phi - (\Lambda / kT) \operatorname{div} V_t (\overset{\uparrow}{V} \Phi) = 0. \quad (9)$$

Решение этого уравнения можно представить в виде [8]

$$\Phi = \sum_{j=0}^{\infty} \Phi_j, \quad (10)$$

$$\Phi_j = \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} a_{nj} P_{2n} + \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=1}^n (a_{nmj} \cos 2m\varphi + b_{nmj} \sin 2m\varphi) P_{2n}^{2m},$$

где P_{2n}^{2m} — присоединенные полиномы Лежандра, P_{2n} — полиномы Ле-

жандра. Используя рекуррентные соотношения для коэффициентов a_{nmj} и b_{nmj} [8], мы нашли $\Phi_0\Phi_1\Phi_2$ и Φ_3 .

Заметим, что в выражении для Φ_3 , полученном в [9] (стр. 93), допущена ошибка. Результаты вычислений $\operatorname{tg} 2\alpha_s$ и (a/b) с полученной нами функцией распределения для значений $\beta \leq 2,5$ приведены ниже:

| β | 0 | 0,25 | 0,5 | 1,0 | 1,5 | 2,0 | 2,5 |
|-------------------------------|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| a/b | 0,857 | 0,871 | 0,875 | 0,869 | 0,875 | 0,843 | 0,836 |
| $\operatorname{tg} 2\alpha_s$ | ∞ | 2,1 | 1,27 | 0,79 | 0,6 | 0,49 | 0,41 |

Начиная с $\beta = 0,5$ отношение a/b монотонно убывает. Мы полагаем, что характер зависимости отношения a/b от β сохранится и в области

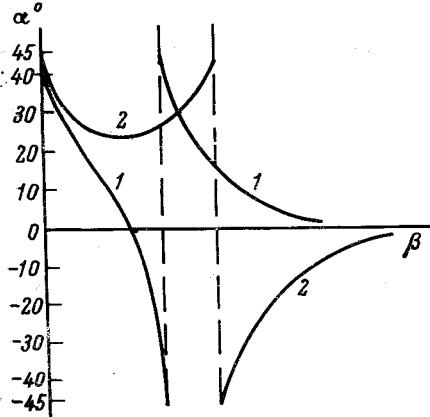


Рис. 2

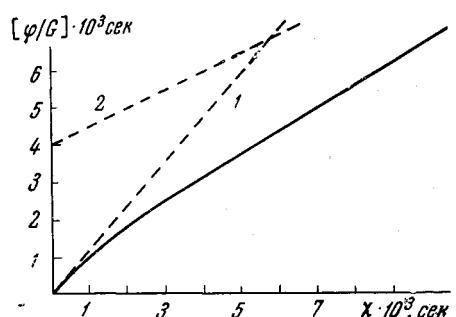


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость $\operatorname{tg} 2\alpha$ от β

Рис. 3. Зависимость $[\varphi/G]$ от x при $(BR^2/kT) = 60 \cdot 10^{-3}$ сек.

Пунктирные линии: 1 — $[\varphi/G] = \frac{7}{6}x$ и 2 — $[\varphi/G] = \frac{1}{2}x + \frac{1}{15}BR^2/kT$ определяют асимптотическое поведение $[\varphi/G]$ при малых и больших x .

больших β . Поскольку $(a/b) < 1$, то $\delta > 0$, и оказывается возможным только один тип «аномальной» зависимости (кривая 2, рис. 2) угла гашения α от G . Переход к другому типу «аномальной» зависимости (кривая 1, рис. 2) в рассматриваемой модели жесткой цепи невозможен ни при изменении молекулярного веса, ни при изменении разности показателей преломления растворителя и полимера или его концентрации в растворе. Опыт, однако, указывает [4, 10] на существование «аномальной» зависимости двух типов и возможность перехода от одного типа к другому при изменении молекулярного веса или концентрации полимера в растворе, что подробно обсуждалось в [1]. Таким образом, учет только кинетической жесткости полидисперсного по длинам набора макромолекул без учета многосегментности не может объяснить сложного характера градиентной зависимости угла гашения даже качественно, в то время как из модели абсолютно гибкой многосегментной цепи следует разумное качественное объяснение наблюдаемой картины [1].

Зависимость характеристического угла гашения от внутренней вязкости. Из [4] можно получить зависимость $[\varphi/G]_{G \rightarrow 0}$ от внутренней вязкости, справедливую во всем диапазоне значений внутренней вязкости:

$$[\varphi/G] = f(B/\Lambda)x = f\left(\frac{BR^2}{6xkT}\right)x, \quad (11)$$

где $x = M[\eta]\eta/RT$ при $x \rightarrow 0$, т. е. при $(B/\Lambda) \rightarrow \infty$ получаем известный результат:

$$[\varphi/G] = \frac{7}{6}x. \quad (12)$$

При $x \rightarrow \infty$, т. е. при $(B / \Lambda) \rightarrow 0$

$$[\varphi/G] = \frac{1}{2}x + \frac{1}{15} \frac{BR^2}{kT}. \quad (13)$$

Для двумерного случая подобный результат приведен в работе Серебра [11]. Для многосегментной модели полимерной цепи с малой внутренней вязкостью Будтовым и Готлибом [12] было выведено выражение, аналогичное (13). Из сравнения (13) с результатами работы [12] можно оценить зависимость B от молекулярного веса. $f(B / \Lambda)$ была рассчитана при нескольких (промежуточных) значениях аргументов B / Λ . На рис. 3 представлен график зависимости $[\varphi / G]$ от x . Экспериментальная зависимость $[\varphi / G]$ от x (при варьировании вязкости растворителя) получена Цветковым и Будтовым [13]. Качественно теоретическая кривая правильно передает ход экспериментальной зависимости $[\varphi / G]$ от x .

Выводы

1. Зависимость характеристического угла гашения ($G \rightarrow 0$) от разности показателей преломления полимера и растворителя $n - n_0$ (а также от молекулярного веса полимера) для односегментной и многосегментной моделей макромолекулы резко отличается друг от друга, независимо от величины кинетической жесткости цепи.

2. Градиентная зависимость угла гашения для односегментной (гантельной) модели имеет только один тип «аномалии» в отличие от многосегментной модели, рассмотренной авторами ранее. Переход к другому типу аномальной зависимости для односегментной модели оказывается невозможным.

3. Получена зависимость характеристического угла гашения от внутренней вязкости для гантельной модели во всем диапазоне изменения внутренней вязкости.

4. Характеристические значения вязкости и двойного лучепреломления для гантельной модели цепи оказались не зависящими от внутренней вязкости макромолекул.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
22 III 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., 6, 771, 1964.
2. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., 7, 443, 1965.
3. Э. В. Фрисман, В. Н. Цветков, Ж. техн. физ., 29, 212, 1959.
4. В. Н. Цветков, И. П. Штеникова, Сб. Карбопенные высокомолекулярные соединения, Изд. «Наука», 1964, стр. 123.
5. М. Сорић, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
6. R. Koymata, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1366, 1961.
7. R. Cerf, J. Phys. et radium, 19, 122, 1958.
8. A. Peterlin, Zs. Phys., 111, 232, 1938.
9. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchneg, Ergebni. exact. Naturwiss., 25, 1, 1951.
10. Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 118, 72, 1958.
11. R. Cerf, J. Polymer Sci., 20, 216, 1956.
12. В. П. Будтов, Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 7, 487, 1965.
13. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., 6, 16, 1964.

ON THE INFLUENCE OF KINETIC RIGIDITY OF CHAINS UPON THE EXTINCTION ANGLE AND FLOW BIREFRINGENCE DUMB-BELL MODEL

Yu. Ya. Gotlib, Yu. Ya. Svetlov

Summary

The dependence of the extinction angle on difference of refractive indices of a solvent and polymer and also on kinetic rigidity is examined for dumb-bell model in whole range of kinetic rigidity. The first dependence (variable) is sharply different from one for the manysegmental model. The gradient dependence of extinction angle has only one type of «anomaly» while that for the many-segmental model has two types. The intrinsic viscosity and birefringence for dumb-bell model do not depend on kinetic rigidity.