

УДК 541.(64+8):539.107

**ЭФФЕКТ ФОРМЫ В РАСТВОРАХ РАЗВЕТВЛЕННЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛ**

E. L. Виноградов

Размеры и гидродинамические свойства макромолекулярных клубков в растворах зависят от разветвленности полимерных цепей. Степень разветвленности можно определить путем сравнения оптических и гидродинамических свойств растворов линейных и разветвленных макромолекул одинакового молекулярного веса [1].

В настоящей работе исследуется влияние разветвленности на величину динамооптического эффекта макроформы. Рассматривается поведение растворов звездообразных полимерных молекул.

Оптическое дальнодействие сегментов звездообразных макромолекул. Разобъем разветвленную звездообразную молекулу, содержащую v одинаковых лучей на N гауссовых субцепей. Будем считать, что центры гидродинамического и оптического взаимодействий расположены на концах субцепей. Эта модель была использована в работе [2] для вычисления характеристической вязкости и эффекта собственной анизотропии растворов разветвленных полимеров.

Тензор поляризуемости макромолекулы γ с учетом оптического взаимодействия ее частей равен [3, 4]

$$\langle \gamma \rangle = \sum_m \langle \alpha_m \rangle + \sum_m \sum_{n \neq m} \langle \alpha_m \langle T_{mn} \rangle \alpha_n \rangle, \quad (1)$$

где α_m — тензор поляризуемости m -й субцепи, T_{mn} — тензор оптического взаимодействия m -й и n -й субцепей; символ $\langle \rangle$ означает усреднение по всем конфигурациям макромолекулы, находящейся в поле градиента скорости потока g .

Характеристическая величина двойного лучепреломления $[n]$ выражается через xz -компоненту тензора $\langle \gamma \rangle$ (x — направление потока, z — направление градиента скорости)

$$\begin{aligned} [n] = & \left\{ \frac{4\pi}{n_s \eta_s} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{N_A}{gM} \sum_m \langle \alpha_m \rangle_{xz} \right\} + \\ & + \left\{ \frac{4\pi}{n_s \eta_s} \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{N_A}{gM} \sum_m \sum_{n \neq m} \langle \alpha_m \langle T_{mn} \rangle \alpha_n \rangle_{xz} \right\}, \end{aligned} \quad (2)$$

где M — молекулярный вес полимера; N_A — число Авогадро; n_s и η_s — показатель преломления и вязкость растворителя соответственно.

Первое слагаемое в правой части равенства (2), соответствующее эффекту собственной анизотропии, рассчитано в работе [2]

$$[n]_e = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} [\eta] (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (3)$$

Второе слагаемое (эффект макроформы) можно представить в виде

$$[n]_f = \frac{3^{5/2}}{2^{5/2} \cdot 5 \cdot \pi^{3/2} RT} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^2 \eta_s \rho_k^2 (n_k^2 + 2)^2} \cdot \frac{M \zeta (\bar{l}^2)^2}{N^2} \sum_{p=1}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p} \quad (4)$$

В формулах (3) и (4): $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора; $(\alpha_1 - \alpha_2)$ — разность главных оптических поляризуместий статистического сегмента; n_k и ρ_k — показатель преломления и плотность сухого полимера; ζ — коэффициент трения субцепи; $(\bar{l}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичная невозмущенная длина субцепи; μ_p — собственные значения матрицы A , определенной в работе [2]; λ_p — собственные значения матрицы HA [2] (H — матрица гидродинамического взаимодействия);

$$f_p = \sum_m \sum_{n \neq m} (\bar{r}_{mn}^2)^{-5/2} (Q_{mp} - Q_{np})^2 \quad (5)$$

$(\bar{r}_{mn}^2)^{1/2}$ — среднеквадратичное невозмущенное расстояние между центрами оптического взаимодействия m и n ; Q_{mp} и Q_{np} — элементы матрицы преобразования от нормальных координат к лабораторной системе [2].

Вычисление эффекта макроформы сводится, таким образом, к вычислению коэффициентов f_p и суммы $\sum_{p=1}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$. Результаты вычислений существенно различаются для двух крайних случаев: а — гидродинамическое взаимодействие отсутствует; б — предельно сильное гидродинамическое взаимодействие субцепей.

а) Отсутствие гидродинамического взаимодействия. Для нечетных p только на двух лучах (I и II) полимерной звезды элементы Q_{mp} отличны от 0 [2]

$$Q_{m,p,I} = -Q_{m,p,II} = \sqrt{\frac{v}{N}} \sin \frac{\pi p m v}{2N} \quad (6)$$

Для четных p на всех лучах [2]

$$Q_{m,p} = \sqrt{\frac{v}{N}} \cos \frac{\pi p m v}{2N} \quad (7)$$

Будем нумеровать центры взаимодействия в направлении от точки ветвления к концам лучей. Тогда

$$\bar{r}_{mn}^2 = \bar{l}^2 |m - n|, \quad (8)$$

если центры взаимодействия m и n принадлежат одному лучу полимерной звезды, и

$$\bar{r}_{mn}^2 = \bar{l}^2 |m + n|, \quad (9)$$

если центры взаимодействия принадлежат разным лучам. Подставим уравнения (6) — (9) в формулу (5) и, заменив суммирование интегрированием, получим для нечетных p

$$f_p = \frac{4v}{N(\bar{l}^2)^{5/2}} \int_1^{N/v} dm \int_0^{m-1} dn \frac{\left(\sin \frac{\pi p m v}{2N} - \sin \frac{\pi p n v}{2N} \right)^2}{(m - n)^{5/2}} +$$

$$+ \frac{2v}{N(\bar{l}^2)^{5/2}} \int_1^{N/v} dm \int_0^{N/v} dn \frac{\left(\sin \frac{\pi p m v}{2N} + \sin \frac{\pi p n v}{2N} \right)^2}{(m + n)^{5/2}} +$$

$$+ \frac{4v(v-2)}{N(\bar{l}^2)^{5/2}} \int_1^{N/v} dm \int_1^{N/v} dn \frac{\sin^2 \frac{\pi pmv}{2N}}{(m+n)^{5/2}} \quad (10)$$

и для четных p

$$f_p = \frac{2v^2}{N(\bar{l}^2)^{5/2}} \int_1^{N/v} dm \int_0^{m-1} dn \frac{\left(\cos \frac{\pi pmv}{2N} - \cos \frac{\pi pnv}{2N} \right)^2}{(m-n)^{5/2}} + \\ + \frac{v^2(v-1)}{N(\bar{l}^2)^{5/2}} \int_1^{N/v} dm \int_1^{N/v} dn \frac{\left(\cos \frac{\pi pmv}{2N} - \cos \frac{\pi pnv}{2N} \right)^2}{(m+n)^{5/2}} \quad (11)$$

В случае отсутствия гидродинамического взаимодействия

$$\lambda_p = \mu_p = \frac{\pi^2 p^2 v^2}{4N^2}, \quad (12)$$

причем собственные значения λ_p и μ_p с нечетными индексами ($v-1$) раз вырождены [2].

Мы вычислили по формулам (10) и (11) 20 первых коэффициентов f_p и сумму $\sum_{p=1}^{20} \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$. Можно показать, что ряд $\sum_{p=1}^{\infty} \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$ сходится быстрее, чем ряд $\sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2}$. Поэтому остаток $\sum_{p=21}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$ не превышает 3 % от величины $\sum_{p=1}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$.

Окончательный результат вычислений имеет вид

$$[n]_f = 0,0163 \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2 MN^{1/2} \zeta}{RT n_s^3 \eta_s \rho_k^2 (n_k^2 + 2)^2 (\bar{l}^2)^{1/2}} \left\{ \frac{2,5}{v^{1/2}} + \frac{7,4}{v^{3/2}} - \frac{8,5}{v^{5/2}} \right\} \quad (13)$$

При $v = 2$ (линейная макромолекула) выражение (13) отличается от результата, полученного в работе [4], лишь множителем 2. Это различие объясняется тем, что в работе [4] допущена ошибка: коэффициенты f_p вдвое завышены. С увеличением числа лучей в полимерной звезде эффект макроформы убывает, так что при $M = \text{const}$ $([n]_{f, v=4} / [n]_{f, v=2}) = 0,66$ (рисунок).

Как следует из формулы (13), при $v = \text{const}$ величина $[n]$, возрастает с увеличением молекулярного веса M быстрее, чем по линейному закону ($[n]_f \sim M^{1.5}$). Такой же результат был получен в работе [4] (многосегментная модель линейной макромолекулы) и в работе [3] (гантельная модель); в обеих работах гидродинамическое взаимодействие частей полимерной молекулы не учитывалось. Зависимость $[n]_f \sim M^{1.5}$ не согласуется с экспериментальными данными [1].

б) Сильное гидродинамическое взаимодействие. Можно считать с достаточной степенью точности [2], что гидродинамическое взаимодействие не меняет элементы Q_{mp} , а

$$\lambda_p = \frac{\zeta \pi^{1/2} v^{3/2} p^{3/2}}{2^{3/2} 3^{1/2} N^{3/2} (\bar{l}^2)^{1/2} \eta_s} \quad (14)$$

Собственные значения λ_p с нечетными индексами по-прежнему ($v = 1$) раз вырождены. Мы вычислили 20 первых членов суммы $\sum_{p=1}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$. Ряд $\sum_{p=1}^{\infty} \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$ сходится быстрее, чем ряд $\sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^{3/2}}$. Поэтому остаток $\sum_{p=21}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$ не превышает 15 % величины $\sum_{p=1}^N \frac{f_p}{\lambda_p \mu_p}$. Окончательный результат вычислений имеет вид

$$[n]_f = 0,11 \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2 M}{RT n_s^3 \rho_k^2 (n_k^2 + 2)^2} \left\{ 2,6 + \frac{9,7}{v} - \frac{9,9}{v^2} \right\} \quad (15)$$

Согласно формуле (15), при $v = \text{const}$ эффект макроформы $[n]_f$ пропорционален молекулярному весу полимера M (а не $M^{1.5}$, см. (13)).

Пропорциональность $[n]_f \sim M$ подтверждается многочисленными экспериментальными данными [1]. Очевидно, эти данные можно рассматривать как подтверждение существования сильных гидродинамических взаимодействий между частями макромолекулы («непротекаемость» полимерного клубка в растворе [5]).

Многосегментная модель макромолекулы с сильным гидродинамическим взаимодействием близка по своему физическому содержанию к модели эквивалентного эллипсоида, в рамках которой для величины эффекта макроформы получено выражение [1, 6]

$$[n]_f = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3} \right)^2 \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2 M}{120\pi R T n_s^3 \rho_k^2} b_0 f_0 (L_2 - L_1) \quad (16)$$

Зависимость величины эффекта макроформы от числа лучей в макромолекуле, рассчитанная по формулам (13) (1), (15) (2) и (16), (17) (3); точки соответствуют экспериментальным данным

$(b_0, f_0, (L_2 - L_1))$ — известные функции отношения геометрических осей эллипсоида a/b .

Из формулы (16), так же как из (15), следует $[n]_f \sim M$. Существенное различие между (15) и (16) обнаруживается при рассмотрении зависимости величины $[n]_f$ от степени разветвленности v .

Используя метод, предложенный в [7], можно показать, что отношение осей эллипсоида, эквивалентного разветвленной цепной молекуле, связано с параметром v следующим образом:

$$\frac{a}{b} = \left[\frac{(135v^2 - 120v + 4)^{1/2} + 2(150v - 140)^{1/2}}{(135v^2 - 120v + 4)^{1/2} - (150v - 140)^{1/2}} \right]^{1/2} \quad (17)$$

С увеличением v отношение a/b стремится к 1 (геометрическая форма полимерного клубка в растворе приближается к сферической). При этом произведение $b_0 f_0 (L_2 - L_1)$ и пропорциональная ему величина $[n]_f$ (уравнение (16)) быстро убывают, так что $([n]_{f, v=4} / [n]_{f, v=2}) = 0,38$ (рисунок, кривая 3).

Напротив, согласно (15), эффект макроформы $[n]_f$ с увеличением числа лучей в полимерной звезде v убывает очень медленно: $([n]_{f, v=4} / [n]_{f, v=2}) = 0,89$ (кривая 2).

Динамическое двойное лучепреломление растворов разветвленных полидиметилсиликсанов. Как показано в [8, 9], при полимеризации октаметилциклотрасилюксана в присутствии многоцентровых инициаторов

Динамическое двойное лучепреломление растворов полидиметилсилоксанов

Образец	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\frac{[n]_e}{[n]} \cdot 10^{10}$	$[n]_f \cdot 10^6$	$\frac{[n]_f / \bar{M}_w}{[n]_f, v=2/M_w, v=2}$			Отношение геометрических осей эквивалентного эллипсоида (формула (17))
				эксперимент	теория (формула (15))	теория (формула (16))	
Линейный	360	0,65	2,25	1	1	1	2,98
«Трехлучевой»	330	0,64	2,10	1,01	0,96	0,55	2,35
«Четырехлучевой»	190	0,66	0,95	0,80	0,89	0,38	2,07
»	70	—	0,37	0,85	0,89	0,38	2,07

образуются звездообразные разветвленные полидиметилсилоксаны. Эти полимеры являются удобными экспериментальными моделями для проверки выведенных нами соотношений.

Исследованные нами полисилоксаны были синтезированы ранее [8, 9]. Молекулярные веса полимеров определяли методом светорассеяния в растворах в хлорбензоле. Мы изучали эффект формы в растворах линейного, «трехлучевого» и «четырехлучевого» полидиметилсилоксанов в хлорбензоле, а эффект собственной анизотропии в *n*-октане. Влияние эффекта микроформы учитывали по соответствующим формулам [1]. Экспериментальные данные представлены в таблице и на рисунке.

Для всех исследованных образцов в полном соответствии с соотношением (3) величины $[n]_e / [\eta]$ одинаковы. При переходе от линейного полидиметилсилоксана к разветвленным отношение $[n]_f / \bar{M}_w^*$ обнаруживает слабую тенденцию к уменьшению. Экспериментальная зависимость $[n]_f / \bar{M}_w = f(v)$ соответствует равенству (15) и резко отличается от теоретической зависимости, предсказанной в рамках модели эквивалентного эллипсоида (формулы (16), (17)).

Полученный результат означает, что эффект макроформы в растворах разветвленных макромолекул определяется оптическими и гидродинамическими взаимодействиями их частей, а не средней асимметрией формы молекулярных клубков («оптическими» размерами клубков, а не геометрическими). Подобным образом при теоретическом и экспериментальном исследованиях гидродинамических свойств растворов полимеров было выяснено, что вращательное трение разветвленных макромолекул нельзя характеризовать их геометрическими размерами [2, 10].

Автор выражает искреннюю признательность Б. Г. Завину за предоставленные образцы, Ю. Я. Готлибу и В. П. Будтову за ценные замечания.

Выводы

1. В рамках многосегментной модели построена теория эффекта макроформы разветвленных полимерных молекул, устанавливающая связь между величиной эффекта $[n]_f$ и числом ветвей в макромолекуле v . Учтено внутримолекулярное гидродинамическое взаимодействие. Показано, что экспериментальную зависимость между величиной $[n]_f$ и молекулярным весом полимера M можно объяснить только при учете гидродинамического взаимодействия.

2. Рассчитана асимметрия формы звездообразных макромолекул и определена теоретическая зависимость $[n]_f = f(v)$ для модели эквивалентного эллипсоида.

* Можно показать, что при анализе экспериментальных данных, относящихся к полидисперсным по массе молекул полимерам, в формулах (15) и (16) следует использовать средневесовое значение молекулярного веса \bar{M}_w .

3. Исследовано динамическое двойное лучепреломление линейного, «трехлучевого» и «четырехлучевого» полидиметилсилооксанов. Экспериментальная зависимость $[n]_r = f(v)$ соответствует теоретической, полученной для многосегментной модели с сильным внутримолекулярным гидродинамическим взаимодействием, и не согласуется с теоретическими расчетами для модели эквивалентного эллипсоида.

4. Результаты работы показывают, что эффект макроформы в растворах разветвленных макромолекул определяется оптическими и гидродинамическими взаимодействиями их частей, а не средней геометрической асимметрией формы молекулярных клубков.

Научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
18 I 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, изд-во «Наука», 1964.
2. B. N. Zimm, R. W. Kilm, J. Polymer Sci., 37, 19, 1959.
3. M. Čopíč, J. Chem. Phys., 26, 1382, 1957.
4. R. Koyma, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1366, 1961.
5. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
6. В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, Докл. АН СССР, 97, 647, 1954.
7. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., А9, 1150, 1967.
8. К. А. Андрианов, С. А. Павлова, И. И. Твердохлебова, Б. Г. Завин, Высокомолек. соед., Б10, 16, 1968.
9. К. А. Андрианов, Б. Г. Завин, Н. В. Пердова, Высокомолек. соед., А10, 46, 1968.
10. F. Bueche, J. Polymer Sci., 41, 549, 1959.

EFFECT OF FORM IN SOLUTIONS OF BRANCHED MACROMOLECULES

E. L. Vinogradov

Summary

Theoretical expressions have been obtained relating the value of the dynamooptical effect of macroform $[n]_r$, in solutions of star-like branched macromolecules to the number of rays v in a polymeric star. The theoretical dependence $[n]_r = f(v)$ for the multisegmental model of a macromolecule with a strong hydrodynamic intramolecular interaction describes satisfactorily the experimental data for the cases of linear and branched polydimethylsiloxanes.
