

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ В ПОТОКЕ

Ю. Е. Светлов

Предложена теория динамического двойного лучепреломления в потоке для растворов макромолекул произвольной структуры. В теории учтено гидродинамическое взаимодействие между элементами макромолекулы по методу Озенса. Показано, что динамооптическая постоянная $[n]$ определяется механическими (через константу вращательной диффузии) и оптическими свойствами макромолекулы. Теория дает известные результаты для предельных случаев гауссова клубка и палочкообразной молекулы. Характеристическое отношение $[n]/[\eta]$ оценено для полужестких молекул. При этом константа вращательной диффузии вычислялась для простой модели эквивалентного эллипсоида. Оказалось, что отношение $[n]/[\eta]$ растет с ростом мол. веса медленнее, чем соответствующая величина для полностью протекаемой молекулы. Такой ход молекулярно-весовой зависимости $[n]/[\eta]$ лучше передает ход экспериментальных кризых для гибких макромолекул.

В [1, 2] было показано, что динамическое двойное лучепреломление в потоке (для предельно малых градиентов скорости потока) является чисто ориентационным эффектом, который определяется термодинамической и не зависит от кинетической жесткости макромолекулы. Это обстоятельство чрезвычайно упрощает построение теории, так как позволяет заменить рассмотрение ансамбля гибких деформируемых макромолекул ансамблем кинетических жестких макромолекул, ориентируемых потоком. Именно так в [1] было получено выражение для динамооптической постоянной $[n] = \lim_{G \rightarrow 0} (\Delta n / c \eta G)$

$$[n] = \frac{4\pi}{9} \frac{(n^2 + 2)^2}{n\eta} \frac{N_A}{M} \frac{\rho}{60} \langle \text{Sp } I \text{ Sp } B - 3 \text{ Sp } (IB) \rangle, \quad (1)$$

где Δn — величина двойного лучепреломления, c — концентрация полимера в растворе, η — вязкость растворителя, G — градиент скорости потока, n — показатель преломления сухого полимера, M — его молекулярный вес, ρ — коэффициент трения мономера, N_A — число Авогадро. Тензор момента инерции макромолекулы I

$$I_{ik} = \sum_s \mathbf{r}^2(s) \delta_{ik} - x_i(s) x_k(s) \quad (2)$$

и тензор поляризуемости

$$B_{ik} = N \alpha_{\perp} \delta_{ik} + (\Delta \alpha / l^2) \sum_s (x_i(s+1) - x_i(s)) (x_k(s+1) - x_k(s)) \quad (3)$$

характеризуют механические и оптические свойства макромолекулы соответственно. В формулах (2) и (3) N — число элементов цепной молекулы, α_{\parallel} и α_{\perp} — параллельная и перпендикулярная составляющие тензора поляризуемости звена цепи в его собственной системе координат $\Delta \alpha = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}$, $x_i(s)$ — i -я координата s -го звена цепи в системе координат $x_1 x_2 x_3$, жестко связанной с макромолекулой. Как обычно, $\text{Sp } I = I_{11} + I_{22} + I_{33}$ и скобки $\langle \rangle$ в формуле (1) означают усреднение по всем конформациям цепочки.

Формула (1) была получена при одном существенном упрощающем предположении о гидродинамическом поведении макромолекулы в потоке, а именно в предположении, что макромолекула полностью протекает. Это означает, что присутствие макромолекулы не возмущает поток и сила, действующая на некоторый элемент макромолекулы, пропорциональна скорости невозмущенного потока независимо от расположения и скоростей остальных ее элементов. Иначе говоря, гидродинамическое взаимодействие (ГДВ) между элементами макромолекулы отсутствует. Известно, что учет ГДВ между элементами макромолекулы приводит к изменению молекулярно-весовой зависимости динамооптической постоянной, характеристической вязкости и других экспериментально измеримых характеристик растворов макромолекул [3].

В работе [4] было рассмотрено гидродинамическое поведение макромолекулы в потоке с учетом ГДВ между ее элементами. При этом мы воспользовались известной методикой Оззена [5], которая широко применялась Кирквудом и Райзманом [6] при рассмотрении гидродинамики макромолекул. В частности, в [4] было показано, что учет ГДВ сводится к замене тензора момента инерции I в формуле (1) другим механическим тензором X , который может быть определен из следующего матричного уравнения (уравнение (29) в [4]):

$$3(DX + XD) - 4\text{Sp} DX - 2\text{Sp} XD = 6E - 4\text{Sp} I^{-1} \cdot I - 2\text{Sp} I \cdot I^{-1}, \quad (4)$$

где E – единичный тензор, I^{-1} – тензор, обратный тензору момента инерции в уравнении (2), $D = I^{-1}GI^{-1}$.

$$G_{ik} = \frac{kT}{\rho} \left\{ I_{ik} + \frac{\rho}{8\pi\eta} (\bar{I}_{ik} + \Pi_{ik}) \right\} \quad (5)$$

$$\bar{I}_{ik} = \sum_{s \neq i} \frac{(\mathbf{r}(s), \mathbf{r}(t)) \delta_{ik} - x_i(s) x_k(t)}{|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(t)|} \quad (6)$$

$$\Pi_{ik} = \sum_{s \neq i} \frac{[\mathbf{r}(s), \mathbf{r}(t)]_i [\mathbf{r}(s), \mathbf{r}(t)]_k}{|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(t)|^3} \quad (7)$$

Решение уравнения (4) было получено в [4]. Однако оказалось, что точное решение настолько громоздко, что анализ молекулярно-весовой зависимости [n] в формуле (1) с тензором X вместо I практически невозможен.

Введем вместо тензора уравнения (5) новый тензор

$$G'_{ik} = \frac{kT}{\rho} I_{ik} \left\{ 1 + \frac{\rho}{8\pi\eta} \frac{\langle \text{Sp}(\bar{I} + \Pi) \rangle}{\langle \text{Sp} I \rangle} \right\} \quad (8)$$

Можно показать, что тензор $\rho(\bar{I}_{ik} + \Pi_{ik})/8\pi\eta$ в уравнении (5) определяет дополнительный угловой момент макромолекулы из-за изменения распределения скоростей первоначального потока, вызванного присутствием макромолекулы. Заменяя тензор G_{ik} на G'_{ik} , мы предполагаем, что векторные свойства момента возмущения такие же, как у макромолекулы в невозмущенном потоке, а его величина определяется усредненно по всем ориентациям и конформациям макромолекулы. Такого рода приближения неоднократно использовались различными авторами [3, 6]. Степень приближения оценивалась в работе [7] и оказалась достаточно высокой (расхождение было не более 5%), по крайней мере при вычислении характеристической вязкости гауссовых клубков.

Если теперь ввести коэффициент вращательной диффузии макромолекулы [8, 9]

$$D_r = \frac{kT}{\rho \left\langle \frac{2}{3} \sum_s \mathbf{r}^2(s) \right\rangle} \left\{ 1 + \frac{\rho}{8\pi\eta \left\langle \sum_s \mathbf{r}^2(s) \right\rangle} \sum_{s \neq t} \left\langle \frac{(\mathbf{r}(s), \mathbf{r}(t))}{|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(t)|} + \frac{1}{2} \frac{[\mathbf{r}(s), \mathbf{r}(t)]^2}{|\mathbf{r}(s) - \mathbf{r}(t)|^3} \right\rangle \right\}, \quad (9)$$

то вместо уравнения (8) получим

$$G'_{ik} = \frac{1}{3} D_r \langle \text{Sp } I \rangle I_{ik} \quad (10)$$

и

$$D'_{ik} = (I^{-1} G' I^{-1})_{ik} = \frac{1}{3} D_r \langle \text{Sp } I \rangle I_{ik}^{-1}$$

При замене тензоров G_{ik} на G'_{ik} и D_{ik} на D'_{ik} уравнение (4) легко решается

$$X_{ik} = \frac{I_{ik}}{\frac{1}{3} D_r \langle \text{Sp } I \rangle} \quad (11)$$

Подставляя в уравнение (1) вместо I_{ik} X_{ik} из выражения (11), окончательно получим для динамооптической постоянной

$$[n] = \frac{4\pi}{9} \frac{(n^2 + 2)^2}{n\eta} \frac{N_A}{M} \frac{1}{20D_r} \frac{\langle \text{Sp } I \text{ Sp } B - 3 \text{ Sp } (IB) \rangle}{\langle \text{Sp } I \rangle}, \quad (12)$$

где средний коэффициент диффузии D_r определяется формулой (9). Рассмотрим некоторые предельные случаи.

Гауссов клубок. Величины в скобках в формуле (12) в предельном случае длинной цепочки ($N \rightarrow \infty$) взяты из [1]

$$\begin{aligned} \langle \text{Sp } I \text{ Sp } B - 3 \text{ Sp } (IB) \rangle &= \Delta A N \frac{10}{9} a^2 \\ \langle \text{Sp } I \rangle &= \frac{2}{3} N L a, \end{aligned} \quad (13)$$

где $L = Nl$ — контурная длина цепи, $\Delta A = N \Delta \alpha$ — контурная анизотропия, a — персистентная длина. Величина D_r для гауссова клубка может быть выражена через $[\eta]$ посредством известного соотношения Кирквуда — Райзмана [8]

$$\frac{kT}{D_r} = 4\eta [\eta] \frac{M}{N_A} \quad (14)$$

Подставляя все эти величины в выражение (12) и учитывая, что $\Delta A a / L = \Delta \alpha_c [10]$ ($\Delta \alpha_c$ — анизотропия сегмента), получим хорошо известное выражение для отношения $[n]/[\eta]$ для гауссова клубка

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45} \frac{n^2 + 2}{nkT} \Delta \alpha_c \quad (15)$$

Палочкообразная молекула. Все величины в уравнении (12) легко вычисляются

$$\frac{\langle \text{Sp } I \text{ Sp } B - 3 \text{ Sp } (IB) \rangle}{\langle \text{Sp } I \rangle} = \Delta A \quad (16)$$

$$D_r = \frac{kT}{\rho \frac{2}{3} \sigma l^2} \left\{ 1 + \frac{\rho}{8\pi\eta\sigma \cdot l} \sum_{s \neq t} \frac{st}{|s - t|} \right\} \quad (17)$$

$$\sigma = \frac{1}{l^2} \sum_s r^2(s) = \sum_s s^2 \quad (18)$$

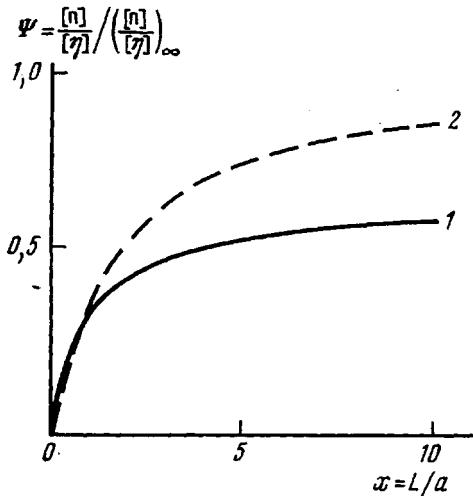
Для палочкообразной молекулы известна связь между коэффициентом вращательной диффузии вокруг короткой оси D^{66} с характеристической вязкостью

$$\frac{1}{D^{66}} = \frac{M}{N_A} \frac{\eta}{kT} \frac{15}{2} [\eta], \quad (19)$$

где

$$D^{66} = \frac{kT}{\rho l^2 \sigma} \left(1 + \frac{\rho}{4\pi\eta\sigma l} \sum_{s>t} \frac{st}{|s-t|} \right) [6] \quad (20)$$

Из сопоставления уравнений (17) и (20) видно, что $D_r = \frac{3}{2} D^{66}$, и следовательно



Зависимость Ψ от x , вычисленная в данной работе (1) и в работе [1] (2)

В литературе известны различные способы сопоставления персистентной цепочки и эквивалентного эллипсоида. Мы использовали способ, предложенный в [12]. Если предположить, что $D_r = \frac{3}{2} D^{66}$, как и в случае палочкообразной молекулы, тогда получим для основной функции $\Psi = \frac{[n]}{[\eta]} / \left(\frac{[n]}{[\eta]} \right)_\infty$ следующее выражение:

$$\Psi = \frac{3}{10} \frac{x}{F(p)} \frac{\Phi_1(x)}{\Phi_2(x)}, \quad (24)$$

где $([n]/[\eta])_\infty$ – характеристическое отношение для гауссового клубка (15); $\Phi_1(x)$ и $\Phi_2(x)$ – функции, вычисленные в [1] для персистентной цепочки и $x=L/a$. На рисунке приведены результаты расчета $\Psi(x)$ по формуле (24) вместе с аналогичной величиной, полученной в [1] для полностью протекаемой молекулы.

Не забывая о грубости приведенного расчета, тем не менее можно сделать качественный вывод о влиянии ГДВ между элементами макромолекулы на молекулярно-весовую зависимость $[n]/[\eta]$. Это отношение растет с повышением молекулярного веса значительно медленнее, чем аналогичная величина для полностью протекаемой молекулы. Такое поведение ближе передает ход соответствующих экспериментальных кривых для таких

$$\frac{1}{D_r} = 5 \frac{M}{N_A} \frac{\eta}{kT} [\eta] \quad (21)$$

Подставляя выражения (16) и (21) в уравнение (12), получим для палочкообразной молекулы

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{\pi}{9} \frac{(n^2 + 2)^2}{nkT} \Delta A \quad (22)$$

Интересно хотя бы качественно оценить ход молекулярно-весовой зависимости отношения $[n]/[\eta]$ для полужестких макромолекул. С этой целью мы воспользовались моделью эквивалентного эллипсоида для оценки D_r . Для эллипсоида [11]

$$\frac{1}{D^{66}} = \frac{6}{F(p)} \frac{\eta M}{N_A kT} [\eta], \quad (23)$$

где $F(p)$ – известная функция осевого отношения p .

гибких макромолекул, как полистирол, полиэтилен и др. Однако детальное сравнение теории с экспериментом мы отложим на будущее, когда будут проведены более точные расчеты динамооптической постоянной $[n]$.

В заключение благодарим Ю. Я. Готлиба за интерес к работе и ценные дискуссии.

Институт высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
26 VI 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Докл. АН СССР, 168, 621, 1965.
2. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., 8, 1517, 1966.
3. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
4. Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., Б13, 521, 1971.
5. C. W. Oseen, Hydrodynamik, Leipzig, 1927.
6. J. Riseman, J. G. Kirkwood, Rheology, v. 1, N. Y., 1956, p. 495.
7. C. W. Pyun, M. Fixman, J. Chem. Phys., 42, 3838, 1965.
8. J. Riseman, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., 17, 442, 1949.
9. K. Tsuda, Reports on Progr. Polymer Phys. Japan, 12, 55, 1969.
10. Ю. Я. Готлиб, Высокомолек. соед., 6, 389, 1964.
11. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
12. Ю. Я. Готлиб, Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., А9, 1150, 1967.