

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIX

СОЕДИНЕНИЯ

1977

№ 1

УДК 541.64:535.557

ДИНАМИЧЕСКОЕ ДВОЙНОЕ ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ И ОБЪЕМНЫЕ ЭФФЕКТЫ

Ю. Е. Светлов

Строго показано, что отношение динамооптической постоянной к характеристической вязкости $[n]/[\eta]$ вблизи θ -точки не зависит от объемных эффектов. В хороших растворителях получено приближенное выражение для $[n]/[\eta]$, из которого следует, что $[n]/[\eta]$ практически не зависит ни от качества растворителя, ни от температуры. Следовательно, получение информации о жесткости макромолекул из экспериментальных данных по динамическому двойному лучепреломлению не осложнено влиянием этих параметров.

Известно, что динамооптическая постоянная (ДОП) в динамическом двойном лучепреломлении (ДДЛ) довольно сильно зависит от температуры и качества растворителя. Это было показано в работе Цветкова с сотр. [1] для двух систем: поли-3,4-дихлорстиrol в тетрабромэтане и полизобутилен в бензole. В этой же работе было показано, что, несмотря на сильное изменение ДОП $[n]$ и характеристической вязкости $[\eta]$ (при мерно в 3 раза), при повышении температуры на $10\text{--}30^\circ$ от θ -температуры, отношение $[n]/[\eta]$ практически не изменилось.

Отношение $[n]/[\eta]$ является основной экспериментально измеримой величиной в ДДЛ, которая используется для получения информации о жесткости макромолекул в растворах. Поэтому приведенный выше экспериментальный результат имеет важное значение, так как он означает, что извлечение информации о жесткости макромолекул из данных по ДДЛ не осложняется влиянием качества растворителя и температуры.

В этой работе рассмотрено влияние объемных эффектов на отношение $[n]/[\eta]$ с точки зрения теории и показано, что в области малых объемных эффектов, т. е. вблизи θ -точки, отношение $[n]/[\eta]$ не зависит от объемных эффектов. Далее посредством приближенной теории Коямы [2] показано, что отношение $[n]/[\eta]$ практически не зависит от внутримолекулярного дальнодействия в широкой области изменения параметра z , характеризующего величину объемных эффектов, а также найдена асимптотика зависимости $[n]/[\eta]$ от z при $z \rightarrow \infty$.

Мы будем рассматривать вопрос о влиянии объемных эффектов на величину ДОП на основе теории, развитой автором [3], которая справедлива для любого распределения сегментов в цепочке, в частности негауссова, как это имеет место в хороших растворителях. В работе [3] было получено следующее выражение для ДОП $[n]$:

$$[n] = C \langle SpISpB - 3Sp(IB) \rangle / D_r \langle SpI \rangle \quad (1)$$

Здесь C — константа, I, B — тензоры момента инерции и оптической поляризуемости макромолекулы, D_r — коэффициент вращательной диффузии. Знак $\langle \rangle$ означает усреднение соответствующих величин по всем допустимым конформациям макромолекулы, а $SpX = X_{11} + X_{22} + X_{33}$ — след тензора X .

Как было показано Птицыным и Эйзнером [4], известное соотношение Кирквуда – Райзмана, связывающее величину D , с характеристической вязкостью

$$D = RT/4M\eta[\eta], \quad (2)$$

остается справедливым в хороших растворителях, т. е. даже при учете объемных эффектов. В формуле (2) R – газовая постоянная, T – абсолютная температура, M – молекулярная масса полимера и η – вязкость растворителя. Комбинируя (1) и (2), получим следующее выражение для отношения ДОП к характеристической вязкости $[n]/[\eta]$

$$\frac{[n]}{[\eta]} = C_1 \langle SpISpB - 3Sp(IB) \rangle / \langle SpI \rangle, \quad (3)$$

где $C_1 = 4\pi(n^2 + 2)^2 / 45nkT$ – константа, зависящая от показателя преломления растворителя n . Таким образом, наша задача сводится к исследованию влияния объемных эффектов на величину ΔA

$$\Delta A = \Pi / \langle SpI \rangle; \quad \Pi = \langle SpISpB - 3Sp(IB) \rangle, \quad (4)$$

которая для гауссовых клубков является оптической анизотропией сегмента клубка. Величины в выражении (4) следующим образом связаны со средними размерами внутримолекулярных расстояний [3]

$$\langle SpI \rangle = 2 \sum_{s=0}^N \langle \mathbf{r}_s^2 \rangle = 2N \langle R^2 \rangle \quad (5)$$

$$\Pi = \frac{\Delta\alpha}{b^2} \sum_{t=1}^N \sum_{s=0}^N [3 \langle (\mathbf{r}_s, \mathbf{r}_{t,t-1})^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_s^2 \mathbf{r}_{t,t-1}^2 \rangle] \quad (6)$$

Здесь $\langle R^2 \rangle$ – среднеквадратичный радиус инерции клубка, N – число сегментов в цепочке, $\Delta\alpha$ – оптическая анизотропия сегмента, b – его длина, \mathbf{r}_s – радиус-вектор s -го сегмента цепи и $\mathbf{r}_{t,t-1} = \mathbf{r}_t - \mathbf{r}_{t-1} = \mathbf{b}_t$ – вектор, характеризующий ориентацию t -го сегмента в системе с началом в центре инерции цепочки. С помощью параллельного переноса $\mathbf{r}_s = \mathbf{r}_c + \mathbf{r}_{0s}$, где \mathbf{r}_c – радиус-вектор центра инерции и $\mathbf{r}_{0s} = \mathbf{r}_0 - \mathbf{r}_s$, выражения (5) и (6) легко преобразуются к виду

$$\langle SpI \rangle = \frac{1}{N} \sum_{p,q=0}^N \langle \mathbf{r}_{pq}^2 \rangle \quad (7)$$

$$\Pi = \frac{\Delta\alpha}{2Nb^2} \sum_{t=1}^N \sum_{p,q=0}^N [3 \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_{pq}^2, \mathbf{b}_t^2 \rangle], \quad (8)$$

которые зависят только от относительных расстояний между парой сегментов $\mathbf{r}_{p,q} = \mathbf{r}_p - \mathbf{r}_q$.

Область малых объемных эффектов. Вблизи θ -точки мы можем воспользоваться строгой теорией объемных эффектов, с помощью которой получены точные вириальные разложения для коэффициента набухания α^2 расстояния между концами цепи h [5]

$$\alpha^2 = \frac{\langle h^2 \rangle}{\langle h^2 \rangle_0} = 1 + \frac{4}{3} z - 2,0753z^2 + 6,457z^3 - \dots \quad (9)$$

и коэффициента набухания α_R^2 радиуса инерции цепи [6]

$$\alpha_R^2 = \frac{\langle R^2 \rangle}{\langle R^2 \rangle_0} = 1 + \frac{134}{105} z - 2,082z^2 + \dots \quad (10)$$

Здесь $\langle h^2 \rangle_0$ и $\langle R^2 \rangle_0$ — расстояние между концами и радиус инерции цепочки в θ -точке. Точные вириальные разложения (9) и (10) могут быть использованы только в непосредственной окрестности θ -точки. Однако эти разложения играют важную роль для получения качественных выводов о поведении $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ в хороших растворителях, т. е. вдали от θ -точки. Более того, как показали Ямакава и Танака [5], с помощью вириальных разложений может быть получена информация об асимптотике коэффициентов набухания при $z \rightarrow \infty$.

Для получения вириального разложения для коэффициента набухания величины $\gamma^2 = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_0$, нам необходимо сначала найти вириальное разложение функции распределения расстояний пары сегментов (p, q) и ориентации t -го сегмента $W(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)$. Это вириальное разложение характеризует отклонение функции распределения $W(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)$ от гауссовой функции распределения $W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)$ вследствие внутримолекулярных взаимодействий дальнего порядка. Такое разложение может быть получено на основе общей теории, развитой Птицыным [7], и имеет следующий вид:

$$W(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) = W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) - v_0 \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N [W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t, 0_{kl}) - W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) W^0(0_{kl})] \quad (11)$$

Здесь v_0 — исключенный объем пары сегментов, определяющий величину параметра $z = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{\sqrt{N}v_0}{b^3}$, $W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t, 0_{kl})$ — гауссова функция распределения трех пар сегментов (p, q) , $(t, t-1)$ и (k, l) , в которой расстояние между k -м и l -м сегментами положено равным нулю. Гауссовые функции распределения в (11) имеют следующий вид:

$$\begin{aligned} W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) &= S \exp [-S_1 r_{pq}^2 + S_2(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)] \\ W^0(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t, \mathbf{r}_{kl}) &= Q \exp [-Q_1 r_{pq}^2 - Q_2 r_{kl}^2 + Q_3(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) + \\ &\quad + Q_4(\mathbf{r}_{kl}, \mathbf{b}_t) + Q_5(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{r}_{kl})], \end{aligned} \quad (12)$$

причем константы $S, S_1, S_2, Q, Q_1 \dots Q_5$ могут быть легко получены из условия нормировки и из знания средних величин $\langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) \rangle_0$, $\langle \mathbf{r}_{pq}^2 \rangle_0$ и т. д. С помощью функции распределения (11) с учетом (12) средние величины в формуле (8) могут быть выражены через соответствующие средние величины невозмущенной цепи

$$3 \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_{pq}^2, \mathbf{b}_t^2 \rangle = 2 \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) \rangle_0^2 - 2z \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N f(p, q, t, k, l) (l-k)^{-1/2}, \quad (13)$$

где

$$\begin{aligned} f(p, q, t, k, l) &= \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{r}_{kl}) \rangle_0 \langle (\mathbf{b}_t, \mathbf{r}_{kl}) \rangle_0 [\langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{r}_{kl}) \rangle_0 \cdot \\ &\quad \cdot \langle (\mathbf{b}_t, \mathbf{r}_{kl}) \rangle_0 - 2 \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) \rangle_0 \langle \mathbf{r}_{kl}^2 \rangle_0] / \langle \mathbf{r}_{kl}^2 \rangle_0^2 \end{aligned} \quad (14)$$

Подстановка (13) и (14) в (8) сразу же дает

$$\Pi = \Pi_0 - z \Pi_2, \quad (15)$$

$$\Pi_0 = \frac{\Delta\alpha}{Nb^2} \sum_{t=1}^N \sum_{p,q=0}^N \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) \rangle_0^2 = \frac{1}{3} \Delta\alpha b^2 N^2 \quad (16)$$

$$\Pi_2 = \frac{\Delta\alpha}{b^2 N^{1/2}} \Sigma \quad (17)$$

и, наконец,

$$\Gamma = \sum_{t=1}^N \sum_{p,q=0}^N \sum_{k=1}^{N-1} \sum_{l=k+1}^N f(p, q, t, k, l) (l-k)^{-3/2} \quad (18)$$

Пятикратная сумма в (18) сводится к вычислению семи сумм, каждая из которых легко вычисляется, если суммы заменить интегралами. Приведем окончательный результат вычисления

$$\sum = -\frac{134}{315} b^4 N^{1/2} \quad (19)$$

Подставляя значение (19) в (17) и затем в (15), получим с учетом (16)

$$\Pi = \frac{1}{3} \Delta \alpha b^2 N^2 \left(1 + \frac{134}{105} z \right) \quad (20)$$

Таким образом оказалось, что зависимость величины Π от объемных эффектов в линейном по z приближении точно такая же, как и у радиуса инерции цепочки (см. уравнение (10)). Следовательно, в линейном приближении величина ΔA в уравнении (4) не зависит от объемных эффектов:

$$\Delta A = \frac{\Pi}{\langle SpI \rangle} = \Delta \alpha \quad (21)$$

и в точности равна анизотропии сегмента, как и для гауссовых клубков в θ -растворителе. Значит, коэффициент набухания для отношения $[n]/[\eta]$ имеет следующее вириальное разложение:

$$\gamma^2 = ([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_0 = 1 + C_2 z^2 + \dots, \quad (22)$$

т. е. коэффициент при линейном по z члене в точности равен нулю. Это означает, что внутримолекулярное дальнодействие, хотя и влияет на распределение сегментов цепочки, не может привести к корреляции ориентации различных сегментов, так что в линейном приближении отношение $[n]/[\eta]$ по-прежнему пропорционально анизотропии одного сегмента. Только в том случае, когда объемные эффекты настолько велики, что начинают влиять на ближний порядок в цепи (как это может быть в полимерах), они могут привести к взаимной корреляции ориентаций ближних по цепи сегментов. Это, в свою очередь, приведет к увеличению жесткости цепи и тем самым к увеличению оптической анизотропии сегмента. Поэтому можно надеяться, что для обычных растворов эффекты дальнодействия будут слабо влиять на величину $[n]/[\eta]$ не только вблизи, но и вдали от θ -точки.

Отметим, еще один факт, который сразу следует из выражения (22). Если окажется, что квадратичный член в (22) отличен от нуля ($C_2 \neq 0$), то это означает, что изменение γ^2 вблизи θ -точки симметрично по отношению к переходу от осадителя к хорошему растворителю.

Промежуточная область объемных эффектов. Большинство приближенных теорий для учета взаимодействий дальнего порядка в хороших растворителях построены для таких величин как $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$, которые зависят только от распределения среднеквадратичных расстояний между сегментами. Исследуемая нами величина $[n]/[\eta]$, пропорциональная анизотропии цепочки, зависит от распределения косинусов углов между различными парами сегментов. Поэтому нам необходимо знать функцию распределения $W(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_i)$ в хорошем растворителе. Как оказалось, широко известная функция распределения Петерлина [8], которая вполне удовлетворительно описывает поведение $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ в хороших растворителях, приводит к заметной зависимости оптической анизотропии от молекулярной массы полимера для длинных цепочек, что противоречит экс-

перименту. По-видимому, функция распределения Петерлина, будучи гауссовой функцией, сильно искажает распределение косинусов углов между парами сегментов в хороших растворителях.

Единственная теория, в которой предлагаются необходимая нам функция распределения,— это теория Коямы [2]. Суть этой теории в следующем: предполагается, что функция распределения расстояний между парой сегментов $W(\mathbf{r}_{pq}/h)$ при фиксированном расстоянии между концами \mathbf{h} является гауссовой. Эффекты дальнодействия изменяют длину сегмента от b до Ab , где A — параметр теории. Кроме того, распределение расстояний между концами макромолекулы негауссово и получено Коямой в предположении, что внутримолекулярная энергия взаимодействий является произведением бинарного кластерного интеграла взаимодействия двух сегментов и суммы вероятностей их парных контактов. Параметры теории определены из условий совпадения полученного вириального разложения α^2 с точным разложением (9) вплоть до квадратичных членов. Как показывает анализ, теория Коямы дает правильное распределение расстояний между удаленными по цепи сегментами и поэтому полученные им зависимости $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$ от z близки к аналогичным зависимостям других приближенных теорий в широком интервале изменения параметра z . Как видно из выражений (7), (8), необходимые нам величины определяются распределением расстояний между удаленными по цепи сегментами. Поэтому можно надеяться, что для зависимости анизотропии цепи от объемных эффектов мы получим разумные результаты.

Необходимая нам функция распределения $W(\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t/h)$ при фиксированном расстоянии между концами \mathbf{h} может быть получена из функции распределения (12), если в (12) положить $\mathbf{r}_{kl}=\mathbf{r}_{0N}=h$. С помощью этой функции вычислим теперь средние в формуле (8)

$$3 \langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t)^2 \rangle - \langle \mathbf{r}_{pq}^2, \mathbf{b}_t^2 \rangle = 2A^4 \left\{ \left[\langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) \rangle_0 - b^2 \frac{\langle \mathbf{r}_{pq}^2 \rangle_0}{\langle h^2 \rangle_0} \right]^2 + 2 \frac{\langle \mathbf{r}_{pq}^2 \rangle_0 b^2}{A^2 \langle h^2 \rangle_0^2} \times \right. \\ \left. \times \left[\langle (\mathbf{r}_{pq}, \mathbf{b}_t) \rangle_0 - b^2 \frac{\langle \mathbf{r}_{pq}^2 \rangle_0}{\langle h^2 \rangle_0} \right] h^2 + \frac{3}{5} \frac{\langle \mathbf{r}_{pq}^2 \rangle_0^2 b^4}{A^4 \langle h^2 \rangle_0^4} h^4 \right\} \quad (23)$$

Подставив выражение (23) в (8), получим после выполнения суммирования среднюю величину $\Pi(h)$ при фиксированном h

$$\Pi(h) = \frac{1}{6} \Delta \alpha \left(b^2 N^2 A^2 + \frac{3}{5} \frac{h^4}{b^2 A^2} \right) \quad (24)$$

Введем коэффициент набухания для $\langle h^4 \rangle$

$$\beta^2 = \frac{3}{5} \frac{h^4}{N^2 b^4} \quad (25)$$

Тогда после усреднения по h выражения для $\Pi(h)$ в (24) получим

$$\Pi = \frac{1}{6} \Delta \alpha N^2 b^2 (A^2 + \beta^2/A^2) \quad (26)$$

В теории Коямы $A^4 = \alpha^4$, $\lambda = 3 \cdot 403$, а $\alpha_R^2 = (\alpha^2 + \alpha^{4/2})/2$. Помня, что $\langle SpI \rangle = 2N\langle R^2 \rangle = \frac{1}{3} N^2 b^2 \alpha_R^2$, получим окончательное выражение для коэффициента набухания γ^2

$$\gamma^2 = \frac{\alpha^{4/2} + \beta^2/\alpha^{4/2}}{\alpha^{4/2} + \alpha^2} \quad (27)$$

Зависимость α^2 и β^2 от параметра z может быть вычислена из интегральных соотношений в теории Коямы (см. [2] формулы (17) и (18)). Эти зависимости вычислены нами в области изменения параметра z от 0

до 6 и представлены ниже.

z	0	1	2	3	4	5	6
α^2	1,0	1,71	2,11	2,42	2,68	2,91	3,12
α_{r}^2	1,0	1,65	2,00	2,27	2,50	2,70	2,88
β^2	1,0	2,63	3,84	4,91	5,94	6,85	7,75
γ^2	1,0	0,985	0,979	0,975	0,973	0,971	0,970

Прежде чем обсуждать полученные результаты, рассмотрим поведение γ^2 в области малых z , которое следует из выражения (27). Если воспользоваться приближенными вириальными разложениями для α^2 и $\alpha^{1/2}$ в формуле (27), то мы получим следующее разложение γ^2 вблизи 0-точки

$$\gamma^2 = 1 - 0,034z + 0,061z^2 \quad (28)$$

Коэффициенты этого разложения на 1,5–2 порядка меньше соответствующих коэффициентов в разложении (9) и (10), что отражает факт гораздо более слабого влияния объемных эффектов на оптическую анизотропию цепочки по сравнению с их влиянием на ее размеры. Приближенное вириальное разложение (28) следует сопоставить с точным (22). Это сопоставление показывает, что, хотя линейный член в выражении (28) и не равен нулю, его величина мала, и в этом смысле приближенное разложение (28) вполне удовлетворительно согласуется с точным разложением (22). Из формулы (27) легко получить асимптотику γ^2 при $z \rightarrow \infty$, пользуясь теми же методами, которыми пользовался Кояма для получения асимптотики α^2 . Оказалось, что при $z \rightarrow \infty$

$$\gamma^2 \sim z^{0,068} \quad (29)$$

Таким образом, во всей области изменения z коэффициент набухания γ^2 весьма слабо зависит от z . Следует особо подчеркнуть, что мы получили независимость γ^2 от эффектов молекулярного дальнодействия. Когда объемные эффекты начинают оказывать влияние на ближний порядок в цепочке, оптическая анизотропия цепи должна изменяться в соответствии с изменением жесткости цепочки, как уже отмечалось выше.

Итак, из данных таблицы, а также из асимптотического поведения γ^2 мы видим, что величина отношения $[n]/[\eta]$ практически не зависит от температуры и качества растворителя в широкой области изменения этих параметров. Это означает, что интерпретация экспериментальных данных в ДДЛ и получение информации о жесткости макромолекул с помощью отношения $[n]/[\eta]$ не осложняется влиянием качества растворителя или температуры.

В заключение мне хотелось бы поблагодарить Т. М. Бирштейн, Ю. Я. Готлиба и А. М. Ельшевича за обсуждение работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
31 V 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цеетков, В. Е. Бычкова, С. М. Савон, И. К. Некрасов, Высокомолек. соед., 1, 1407, 1959.
2. R. Koyma, J. Phys. Soc. Japan, 29, 1006, 1970.
3. Ю. Е. Светлов, Высокомолек. соед., A16, 2593, 1974.
4. О. Б. Птицын, Ю. Е. Эйзнер, Ж. техн. физики, 29, 1117, 1959.
5. H. Yamakata, G. Tanaka, J. Chem. Phys., 47, 3991, 1967.
6. H. Yamakata, A. Aoki, G. Tanaka, J. Chem. Phys., 45, 1938, 1966.
7. О. Б. Птицын, Диссертация, 1962.
8. A. Peterlin, J. Chem. Phys., 23, 2464, 1965.