

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XX

СОЕДИНЕНИЯ

№ 9

1978

УДК 535.557:541.64

К ТЕОРИИ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЯ В ПОТОКЕ
В РАСТВОРАХ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ*Цветков В. Н.*

Рассматривается зависимость характеристической величины двойного лучепреломления в потоке $[n]$ от молекулярной массы полимера M для кинетически жестких цепных молекул, моделируемых червеобразной цепью. Особое внимание уделяется вычислению асимметрии формы r молекулярного клубка и зависимости r от длины молекулярной цепи. Показано, что учет этой зависимости позволяет получить выражение $[n]/[\eta]$, хорошо согласующееся с экспериментальными данными по двойному лучепреломлению в потоке для ряда жесткоцепных полимеров. Сравнение экспериментальных значений $[n]/[\eta]$ с теоретическими при различных M позволяет определить равновесную жесткость (длину сегмента Куна) молекул исследуемых полимеров.

Двойное лучепреломление в потоке (ДЛП) в растворах жесткоцепных полимеров, по сравнению с растворами гибкоцепных молекул, отличается рядом характерных особенностей, важнейшей из которых является зависимость характеристической величины ДЛП $[n]$ от молекулярной массы полимера M [1]. Экспериментальное изучение [2] зависимости $[n]/[\eta]$ от M , где $[\eta]$ — характеристическая вязкость полимерного раствора, позволяет определить одну из основных характеристик полимерных цепей — их равновесную жесткость, количественно выражаемую длиной статистического сегмента Куна A . Однако существующие теории [3—6] приводят к зависимостям $[n]/[\eta]$ от M , плохо согласующимся с экспериментальными данными [1], что побуждает к дальнейшим попыткам улучшения теории.

В данной работе предлагается теория зависимости $[n]/[\eta]$ от M для растворов цепных молекул, имеющих достаточно высокую кинетическую жесткость, т. е. сохраняющих неизменной конформацию цепи в течение промежутка времени, достаточно большого по сравнению со временем установления равновесного распределения молекул по ориентациям в ламинарном потоке. Гидродинамические (вязкость) и динамооптические свойства раствора таких молекул могут быть определены из рассмотрения вращения молекул «как целого» в ламинарном потоке без детализации динамики внутримолекулярных [5] движений.

Гидродинамические и оптические свойства полимерных молекул в данной работе описываются с использованием модели червеобразной (перsistентной) цепи, диаметр d которой много меньше длины сегмента Куна A .

Постановка задачи. Если моделировать молекулу удлиненным аксиально симметричным телом, то решение уравнения вращательной диффузии в ламинарном потоке приводит к равновесной функции распределения продольных осей молекул по ориентации [7, 8]

$$\rho(\theta, \varphi) = \frac{1}{4\pi} [1 + \{(gbW)/4kT\} \sin 2\varphi \sin^2 \theta + \dots] \quad (1)$$

Здесь ϕ и ψ углы, образуемые осью молекулы с направлением потока и нормалью к его плоскости соответственно, g — градиент скорости, W — коэффициент трения молекулы при вращении ее длинной оси вокруг короткой, b — коэффициент, характеризующий асимметрию формы молекулы, согласно выражению

$$b = (p^2 - 1) / (p^2 + 1) \quad (2)$$

Если молекула моделируется сплошным эллипсоидом вращения [7], p означает отношение двух его главных осей. Для характеристики гидродинамических свойств цепной молекулы обычно используется модель ожерелья (или сплошной червеобразной [9] цепи). В этом случае коэффициент p в формуле (2) можно представить в виде [8]:

$$p^2 = \sum_i \langle Z_i^2 \rangle / \sum_i \langle x_i^2 \rangle, \text{ где } Z_i \text{ и } x_i \text{ — ортогональные координаты } i\text{-го элемента}$$

(бусинки) цепи в молекулярной системе XYZ , в которой Z является осью геометрической симметрии молекулы, а начало координат совпадает с серединой цепи. Суммирование выполняется по всем элементам цепи, а усреднение по всем ее конформациям.

Уравнение (1) является основой для вычисления величины ДЛП в полимерном растворе. Наиболее элементарно эта задача решается при упрощающем предположении, что все молекулы кинетически-жесткоцепного полимера находятся в одной и той же «средней» конформации (монодисперсность по конформациям) с осевой симметрией оптической поляризаемости, причем оптическая и геометрическая оси молекулы совпадают. При этих условиях для характеристической величины ДЛП хорошо известным способом [10] можно получить

$$[n] = \lim_{\substack{s \rightarrow 0 \\ c \rightarrow 0}} \left(\frac{\Delta n}{g \eta_0 c} \right) = \frac{2\pi N_A}{135 M \eta_0 k T} \frac{(n^2 + 2)^2}{n} \langle b \rangle \langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle \quad (3)$$

Здесь Δn — измеряемая величина ДЛП в растворе с концентрацией c и показателем преломления n , $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ — средняя по всем конформациям цепи разность двух главных оптических поляризуемостей молекулы (γ_1 — в направлении молекулярной оси), $\langle b \rangle$ и $\langle W \rangle$ также означают величины, усредненные по всем конформациям, η_0 — вязкость растворителя. Существенно отметить, что в формуле (3) содержится множитель $\langle b \rangle$, который при сферической форме молекулы обращается в нуль. Поэтому вклад в ДЛП могут вносить молекулы лишь в таких конформациях, при которых молекула не только оптически анизотропна, но и геометрически асимметрична. Это обстоятельство налагает определенные условия при выборе «главного» направления в молекуле — ему должны соответствовать максимальные значения $\langle b \rangle$ и $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$.

Главная ось цепной молекулы, ее оптическая анизотропия и асимметрия формы гауссона клубка. В теориях гидродинамических свойств (коэффициент вращательного трения W) полимерных молекул, моделируемых жесткой червеобразной цепью, в качестве оси симметрии молекулы с успехом используется ось среднего элемента цепи, т. е. ось, начало которой находится в середине цепи, а направление совпадает с направлением касательной к цепи в этой точке [8].

В осях среднего элемента может быть вычислена и средняя оптическая анизотропия $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ червеобразной цепи. Вычисление [11, 12] дает

$$\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle = \frac{1}{3} A \beta (1 - e^{-3x/2}) \quad (4)$$

Здесь A — длина сегмента Куна, $x = 2L/A$, L — контурная длина червеобразной цепи, β — оптическая анизотропия единицы ее длины. Согласно выражению (4), в предельном случае $x \rightarrow 0$ (палочкообразная молекула)

Таблица 1

Функции, характеризующие оптическую анизотропию молекулы и двойное лучепреломление в потоке червеобразных цепей в зависимости от $x=2L/A$

x	$f(x)$ *	$\varphi(x)$ **	Δ ***	$p_\infty = 3,1$				$p_\infty = 2,5$			
				p_x	$\delta(x)$	$\frac{\delta(x)}{\delta_m}$	$\frac{2\delta(x)}{x}$	p_x	$\delta(x)$	$\frac{\delta(x)}{\delta_m}$	$\frac{2\delta(x)}{x}$
0	0	1,000	0		0	1,000		0	0	1,000	1,000
0,5	0,323	0,775	0,196	12,166	0,184	0,277	0,736	9,816	0,180	0,316	0,721
1	0,520	0,624	0,322	8,698	0,291	0,437	0,582	7,018	0,283	0,496	0,565
2	0,735	0,441	0,483	6,346	0,415	0,624	0,415	5,120	0,397	0,696	0,397
3	0,835	0,334	0,583	5,367	0,483	0,726	0,322	4,330	0,455	0,797	0,303
4	0,889	0,267	0,655	4,823	0,528	0,794	0,264	3,892	0,490	0,859	0,245
5	0,920	0,221	0,706	4,405	0,557	0,837	0,221	3,555	0,510	0,895	0,203
6	0,938	0,188	0,749	4,245	0,579	0,870	0,193	3,425	0,528	0,926	0,176
8	0,959	0,144	0,803	3,946	0,603	0,907	0,151	3,184	0,544	0,955	0,136
10	0,970	0,116	0,840	3,770	0,620	0,932	0,124	3,042	0,533	0,971	0,111
15	0,982	0,0785	0,891	3,536	0,638	0,960	0,085	2,853	0,563	0,987	0,075
20	0,987	0,0592	0,918	3,423	0,647	0,973	0,065	2,762	0,566	0,994	0,057
1,000	0	1,000		3,098	0,665	1,000	0	2,5	0,570	1,000	0

* $f(x) = 5 \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle / 3\beta A$; ** $\varphi(x) = 6f(x)/5x = \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle / \beta L$;

*** $\Delta = ([n]/[\eta]) / ([n]/[\eta])_\infty$ по формуле (30).

$\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle_0 = \beta L$, в пределе $x \rightarrow \infty$ (гауссов клубок) $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle_\infty = A\beta/3 = (\alpha_1 - \alpha_2)/3$, где $\alpha_1 - \alpha_2$ — оптическая анизотропия сегмента Куна. Полученное значение $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle_\infty$ в 9/5 раз меньше величины, вычисленной Куном [13] для гауссовой цепи относительно оси h , соединяющей концы цепи.

Характеризуя асимметрию формы червеобразной цепи в осях ее среднего элемента [8], можно показать, что в области больших x параметр $\langle b \rangle$ равен: $\langle b \rangle = (2/x)(1-8/3x)/[1-10/3x+56/9x^2]$ и, следовательно, для гауссовой цепи ($x \rightarrow \infty$) $\langle b \rangle = 0$. Поэтому при вычислении ДЛП для раствора кинетически жестких червеобразных цепей направление среднего элемента не может служить осью молекулы, поскольку в этих условиях в гауссовой области $[n] = 0$.

Известна другая возможность охарактеризовать главное направление в цепной молекуле — выбрать для этой цели вектор h , соединяющий концы молекулярной цепи.

Разность двух главных поляризумостей червеобразной (перsistентной) цепи в осях вектора h была вычислена в работе [14]. Она выражается формулой

$$\begin{aligned} \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle &= \beta L (0,6 \langle h^2 \rangle / L^2) / (1 - 0,4 \langle h^2 \rangle / L^2) = \\ &= (3/5) \beta A [1 - (1 - e^{-x})/x] / \{1 - (4/5)x [1 - (1 - e^{-x})/x]\} = \\ &\equiv (3/5) \beta A f(x), \end{aligned} \quad (5)$$

где $\langle h^2 \rangle$ — средний по всем конформациям квадрат расстояния между концами червеобразной цепи. Согласно формуле (5), при $x \rightarrow 0$ $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle_0 = \beta L$, т. е. анизотропия возрастает пропорционально длине палочкообразной цепи. Предельное значение (при $x \rightarrow \infty$) анизотропии в гауссовой области равно: $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle_\infty = (3/5)\beta A$, в соответствии с результатом Куна почти вдвое превосходя анизотропию гауссовой цепи в осях ее среднего элемента. Функция $f(x) = \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle / (3/5)\beta A$, отражающая изменение анизотропии червеобразной цепи во всей области изменения x , табулирована в табл. 1. Функция $\varphi(x) = 6f(x)/5x = \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle / \beta L$, характеризующая уменьшение степени внутримолекулярного ориентационного порядка червеобразной цепи с возрастанием ее длины, также табулирована в табл. 1.

Асимметрию формы гауссова клубка в осях вектора h , согласно Куну [15] можно охарактеризовать сравнением расстояния между концами

цепи с поперечными размерами клубка, определяемыми по расстояниям h_1 и h_2 от вектора \mathbf{h} до наиболее удаленных от \mathbf{h} точек цепи в двух направлениях взаимно перпендикулярных и нормальных к \mathbf{h} . При этом оказывается $\langle h^2 \rangle : \langle h_1^2 \rangle : \langle h_2^2 \rangle = 1 : (1/6) : (1/24)$. Соответственно квадрат степени асимметрии гауссова клубка: $p^2 = 2\langle h^2 \rangle / (\langle h_1^2 \rangle + \langle h_2^2 \rangle) = 48/5$ и $p \approx 3,1$.

Другим методом оценки асимметрии гауссова клубка, предложенным также Куном [16], является измерение расстояния между парой пространственно наиболее удаленных друг от друга элементов цепи (фиксируемых в каждой конформации) в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Этот метод приводит к средней асимметрии формы клубка $p=2$.

В последнее время в ряде работ [17–19] форма гауссова клубка была охарактеризована по составляющим радиусов инерции R_1 , R_2 , R_3 по трем главным направлениям в клубке (фиксируемым в каждой конформации). Расчеты показали, что средняя форма клубка может быть аппроксимирована трехосным эллипсоидом с соотношением квадратов осей $\langle R_3^2 \rangle : \langle R_2^2 \rangle : \langle R_1^2 \rangle = 11,7 : 2,7 : 1,0$. Отсюда $p = [2\langle R_3^2 \rangle / (\langle R_2^2 \rangle + \langle R_1^2 \rangle)]^{1/2} \approx 2,5$.

Упомянутые расчеты показывают, что средняя форма гауссова клубка далеко несферична и что наибольшую степень ее асимметрии можно получить, характеризуя ее в осях вектора \mathbf{h} .

Аналогичные заключения можно сделать и в отношении разности двух главных оптических поляризумостей цепной молекулы; есть все основания полагать, что ось наибольшей оптической анизотропии гауссова клубка в среднем совпадает с направлением его наибольшей геометрической протяженности, т. е. с направлением вектора \mathbf{h} . Для предельно вытянутой палочкообразной конформации это заключение, разумеется, бесспорно.

Таким образом, при вычислении величины ДЛП с использованием уравнения (3) представляется наиболее рациональным в качестве основной оси молекулы выбрать вектор \mathbf{h} , соединяющий концы цепи, как это делается в классических работах Куна. При этом для червеобразной цепи оптическая анизотропия должна вычисляться по уравнению (5).

Коэффициент вращательного трения молекулы и характеристическая вязкость раствора. Коэффициент вращательного трения $\langle W \rangle$, входящий в уравнение (3), может быть выражен через характеристическую вязкость $[\eta]$ раствора цепных молекул, поскольку $[\eta]$ является мерою потерь энергии на трение при вращении молекул в вязком растворителе.

Так, например, если гидродинамические свойства молекулы моделируются цепным ожерельем сферических бус и молекулярная цепь имеет конформацию жесткого прямого стержня, коэффициент вращательного трения молекулы вокруг центральной оси, нормальной к стержню, равен

$$\langle W \rangle = N_5^e \langle R^2 \rangle \quad (6)$$

Здесь $\langle R^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции молекулы, N — число бусинок в цепи, ξ — средний эффективный коэффициент трения бусинки, зависящий от гидродинамического взаимодействия в цепи и для прямолинейного ожерелья равный: $\xi \approx \zeta_0 / \ln N$, где ζ_0 — коэффициент трения шарика в отсутствие гидродинамического взаимодействия.

Характеристическая вязкость раствора молекул, моделируемых жестким цепным ожерельем, равна [20, 21]

$$[\eta] = (1/6) \xi N_A \langle R^2 \rangle / M_0 \eta_0, \quad (7)$$

где $M_0 = M/N$ — молекулярная масса бусинки, а ξ — эффективный коэффициент ее трения, зависящий от средней конформации цепи и гидродинамического взаимодействия и для прямолинейного ожерелья, имеющий то же значение, что и в формуле (6).

Сопоставляя выражения (6) и (7), для прямолинейного ожерелья получаем

$$[\eta] \eta_0 M = N_A \langle W \rangle / 6 \quad (8)$$

независимо от гидродинамического взаимодействия в цепи. Отсюда следует, что для палочкообразной молекулы, согласно уравнениям (8) и (3), $[n]/[\eta]$ не зависит от внутримолекулярного гидродинамического взаимодействия.

Этот вывод имеет общее значение. Справедливость его была показана для цепных молекул в любой конформации [5, 6].

Если при всех случайных конформациях молекулярной цепи распределение элементов гидродинамического сопротивления (бусинок) в ней оставалось бы сферически симметричным, то средний коэффициент вращательного трения молекулы относительно любой оси, проходящей через центр симметрии, был бы равен

$$\langle W \rangle = \frac{2}{3} \xi N \langle R^2 \rangle, \quad (9)$$

где ξ имеет значение, характерное для сферической конформации. Комбинация (9) с (7), где для сферической конформации ξ имеет то же значение, что и в (9), получим для сферически симметричного ожерелья

$$[\eta] \eta_0 M = N_A \langle W \rangle / 4 \quad (10)$$

Таким образом, при изменении средней конформации цепной молекулы от предельно асимметричной (палочкообразной, с отношением главных осей $p=\infty$) до предельно симметричной (сферической, $p=1$) вид зависимости между $[\eta]M$ и $\langle W \rangle$ сохраняется, но численный множитель, согласно уравнениям (8) и (10), меняется от $1/6$ до $1/4$.

Если для описания гидродинамических свойств молекулы используется червеобразная цепь, конформация которой может меняться от прямого стержня до гауссова клубка (при изменении параметра $x=2L/A$ от 0 до ∞), то для нее также выполняется соотношение

$$\eta_0 [\eta] M = F_x N_A \langle W \rangle, \quad (11)$$

где коэффициент F_x является функцией x , возрастающей с ростом x от $F_0=1/6$ (при $x=0$) до значения F_∞ (при $x \rightarrow \infty$), зависящего от асимметрии формы p_∞ , которую имеет гауссов клубок.

Влияние полидисперсности по конформациям. Как уже отмечалось, уравнение (3) предельно упрощено, поскольку оно не учитывает влияния полидисперсности по конформациям в ансамбле цепных молекул. В действительности, хотя конформации различных кинетически жестких молекул в растворе практически «заморожены», в рассматриваемом ансамбле они различны для различных молекул и каждая из них характеризуется определенным значением $\gamma_1 - \gamma_2$, W и b . Поэтому при вычислении произведения этих величин вместо произведения средних значений $\langle b \rangle \langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ в уравнение (3) следует ввести среднее от их произведений для различных конформаций $\langle bW(\gamma_1 - \gamma_2) \rangle$. Вычисление величины $\langle b \rangle$ может быть выполнено лишь приближенно, без учета распределения по конформациям, поэтому в дальнейшем мы пользуемся произведением $b \langle W(\gamma_1 - \gamma_2) \rangle$, рассматривая b как множитель, зависящий от «средней» конформации цепи. Это тем более допустимо, что b , как мы увидим ниже, является довольно слабой функцией конформации, изменяясь на 20–25% при изменении формы цепи от тонкого прямого стержня до гауссова клубка.

Напротив, коэффициент вращательного трения весьма чувствителен к изменению конформации цепи. Как показывают формулы (6) и (9), средний коэффициент трения $\langle W \rangle$ как при вытянутых, так и при симметричных конформациях, пропорционален радиусу инерции $\langle R^2 \rangle$, а следовательно, и $\langle h^2 \rangle$.

Оптическая анизотропия $\gamma_1 - \gamma_2$ червеобразной цепи в случайной конформации в гауссовой области ($h/L \ll 1$), согласно уравнению (5), также пропорциональна h^2 , поэтому для гауссова клубка выполняется соотно-

шение

$$\langle W(\gamma_1 - \gamma_2) \rangle / (\langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle) = \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2, \quad (12)$$

из которого следует, что $\langle W(\gamma_1 - \gamma_2) \rangle / (\langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle)_{\text{рас}} = 5/3$. Для червеобразной цепи, при $x \rightarrow 0$ возможна лишь одна палочкообразная конформация и поэтому для нее $\langle W(\gamma_1 - \gamma_2) \rangle / (\langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle) = 1$, но при этом и $(\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2)_{x \rightarrow 0} = 1$. Таким образом, в случае червеобразной цепи уравнение (12) выполняется для предельных возможных значений: $x=0$ и $x=\infty$. Естественно принять, что уравнение (12) сохраняет силу и для всех промежуточных значений x червеобразной цепи, для которых [9, 22]

$$\frac{\langle h^4 \rangle}{\langle h^2 \rangle^2} = \frac{\frac{5}{3} - \frac{52}{9x} - \frac{2}{27x^2}(1-e^{-3x}) + \frac{8}{x^2}(1-e^{-x}) - \frac{2}{x}e^{-x}}{[1-(1-e^{-x})/x]^2} \quad (13)$$

Таким образом, заменяя в уравнении (3) $\langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ на $\langle W(\gamma_1 - \gamma_2) \rangle$ и учитывая уравнение (12), вместо (3) получим

$$[\eta] = [2\pi N_A (n^2+2)^2 / 135M\eta_0 kTn] b \langle W \rangle \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2 \quad (14)$$

Если в уравнении (14) выразить $\langle W \rangle$ через $[\eta]M$, согласно выражению (11), получим

$$\frac{[\eta]}{[\eta]} = \frac{4\pi}{45kT} \frac{(n^2+2)^2}{n} b \frac{F_0}{F_x} \langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2, \quad (15)$$

где для червеобразной цепи $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ определяется формулой (5), а $\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2$ — (13). Коэффициент $b F_0 / F_x$ для червеобразной цепи в предельно вытянутой (палочкообразной) конформации равен единице и убывает с переходом к более симметричным конформациям, соответствующим гауссову клубку, т. е. с увеличением $x=2L/A$. Зависимость этого коэффициента от x обсуждается в следующем разделе.

Асимметрия формы червеобразной цепи. Для характеристики асимметрии формы червеобразного клубка мы используем метод, предложенный в работе [11].

Клубок моделируется вытянутым телом вращения, для которого центральный радиус инерции $\langle R^2 \rangle$ связан с продольным H и поперечным Q размерами тела общим соотношением

$$\langle R^2 \rangle = \gamma H^2 + \delta Q^2, \quad (16)$$

где γ и δ — постоянные коэффициенты, зависящие от выбранной модели, а асимметрия формы $p = H/Q$. Соотношение (16) дополняется следующими условиями: 1) при всех значениях x большая ось клубка $H = \alpha \langle h^2 \rangle^{1/2}$, где α — постоянный коэффициент; 2) при $x \rightarrow 0$ асимметрия формы червеобразной цепи $p_x \rightarrow \infty$, а $\langle R^2 \rangle / \langle h^2 \rangle \rightarrow 1/12$; 3) при $x \rightarrow \infty$, $p_x \rightarrow p_\infty$, где $\langle R^2 \rangle / \langle h^2 \rangle = 1/6$. Использование этих условий и формулы (16) приводит к соотношению

$$1/p_x^2 = (12/p_\infty^2) (\langle R^2 \rangle / \langle h^2 \rangle - 1/12) \quad (17)$$

Подставляя в выражение (17) $\langle h^2 \rangle$ и $\langle R^2 \rangle$, выраженные через x для червеобразной цепи [9, 23], получим

$$\frac{1}{p_x^2} = \frac{6}{p_\infty^2} \left[\frac{1/3 - 1/x}{1 - (1 - e^{-x})/x} + \frac{2}{x^2} - \frac{1}{6} \right] \quad (18)$$

Множитель b в формуле (15) вычисляется из соотношения (см. уравнение (2))

$$b = [1 - (1/p_x^2)] / [1 + (1/p_x^2)] \quad (19)$$

с использованием (18).

Другим множителем в выражении (15), зависящим от асимметрии формы цепной молекулы, является F_x . Для выяснения зависимости коэффициента F_x от x для червеобразной цепи, можно воспользоваться некоторой аналогией с эллипсоидальными частицами, для раствора которых также выполняется соотношение (20), аналогичное (11)

$$\eta_0[\eta]M = F(p)N_A W \quad (20)$$

Коэффициент $F(p)$ является однозначной функцией асимметрии формы p частицы, и для вытянутых эллипсоидов вращения определяется выражением [10, 24]

$$F(p) = v(p) p^2 \left(\frac{2p^2-1}{2p\sqrt{p^2-1}} \ln \frac{p+\sqrt{p^2-1}}{p-\sqrt{p^2-1}} - 1 \right) / 4(p^4-1), \quad (21)$$

где функция $v(p)$ равна

$$v(p) = 2,5 + 0,4075(p^2-1)^{1,508} \text{ при } 1 \leq p < 15 \quad (22)$$

$$v(p) = 1,6 + \frac{p^2}{5} \left[\frac{1}{3(\ln 2p-1,5)} + \frac{1}{\ln 2p-0,5} \right] \text{ при } p > 15 \quad (23)$$

Из выражений (21)–(23) следует, что при изменении p от ∞ (палочки) до 1 (шар) $F(p)$ увеличивается от $F(\infty)=2/15$ до $F(1)=5/12$. Анализ формул (21)–(23) показывает, что в области изменения p от ∞ до 2,5 они эквивалентны линейному соотношению

$$\begin{aligned} F(p) &= F(\infty) + \frac{1}{p} \frac{F(2,5)-F(\infty)}{(1/2,5)-(1/\infty)} = \\ &= \frac{2}{15} + \frac{1}{p} \frac{0,286339-2/15}{0,4} = \frac{2}{15} + \frac{0,382514}{p} \end{aligned} \quad (24)$$

В случае цепного ожерелья коэффициент $F_x(p)$ в уравнениях (11) и (15) также изменяется с изменением асимметрии формы молекулярного клубка, однако, как мы видели, это изменение менее резкое, чем для эллипсоида, и лежит в пределах от $F_x(\infty)=1/6$ до $F_x(1)=1/4$. Поэтому значение коэффициента F_x , соответствующее червеобразному клубку с асимметрией формы p_x , мы находим по значению $F(p)$ для эллипсоида с той же асимметрией формы $p=p_x$, используя соотношение

$$[F_x(p)-F_x(\infty)]/[F(p)-F(\infty)] = [F_x(1)-F_x(\infty)]/[F(1)-F(\infty)], \quad (25)$$

что в области значений $2,5 \leq p \leq \infty$ с учетом уравнения (24) эквивалентно выражению

$$F_x(p) = 1/6 + 0,112504/p_x \quad (26)$$

Поскольку, согласно уравнению (18), p_x является функцией x , совокупность выражений (18) и (26) позволяет однозначно выразить F_x как функцию x

$$F_x(x) = (1/6) + 0,275577 \left[\frac{1/3-1/x}{1-(1-e^{-x})/x} + \frac{2}{x^2} - \frac{1}{6} \right]^{1/2} / p_\infty, \quad (27)$$

где p_∞ – асимметрия формы червеобразного клубка в гауссовой области.

Зависимость $[\eta]/[\eta]$ от длины цепи. С учетом соотношений, выведенных выше, формула (15) позволяет вычислить $[\eta]/[\eta]$ при любом значении параметра $x=2L/A$. Как видно из уравнения (15), зависимость $[\eta]/[\eta]$ от x определяется зависимостью от x трех факторов: оптической анизотропии цепи $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$, параметра полидисперсности по конформациям $\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2$ и параметра асимметрии формы молекулярного клубка bF_0/F_x .

Если пренебречь уменьшением bF_0/F_x с удлинением цепи, приняв $bF_0/F_x = 1$ (как для палочкообразной цепи) при всех значениях x , то зависимость $[n]/[\eta]$ от x примет вид

$$[n]/[\eta] = B(3/5)\beta Af(x)\langle h^4 \rangle/\langle h^2 \rangle^2, \quad (28)$$

где

$$B = (4\pi/45kTn)(n^2+2)^2 \quad (29)$$

$f(x)$ определяется по уравнению (5), $\langle h^4 \rangle/\langle h^2 \rangle^2$ — по (13). Из выражения (28) следует, что при $x \rightarrow 0$ $([n]/[\eta])_0 = B\beta L$, при $x \rightarrow \infty$ $([n]/[\eta])_\infty = B\beta A$.

Зависимость от x отношения

$$([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty = (3/5)f(x)\langle h^4 \rangle/\langle h^2 \rangle^2 = \Delta(x) \quad (30)$$

представлена кривой 1 на рис. 1, а функция $\Delta(x)$ табулирована в табл. 1. Для всех значений $x > 5$ кривая 1 практически не отличается от соответствующей зависимости, полученной в работе [4], где также вычислена величина $[n]/[\eta]$ для кинетически жестких червеобразных цепей без

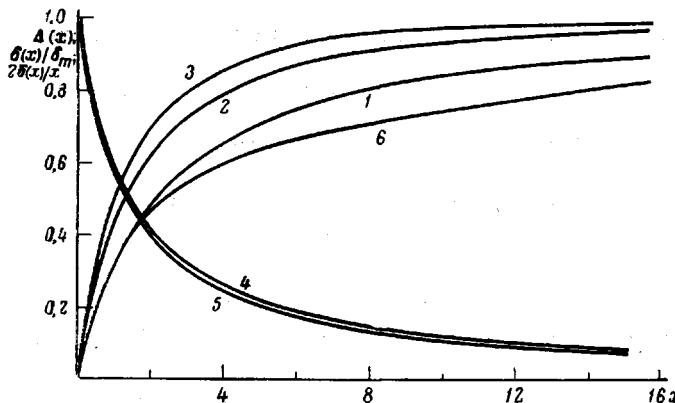


Рис. 1. Некоторые функции, характеризующие зависимость двойного лучепреломления в потоке от молекулярной массы:

1 — $\Delta(x)$ по формуле (30); 2, 3 — $\delta(x)/\delta_m$; 4, 5 — $2\delta(x)/x$ по формуле (31) при $p_\infty = 3,1$ (2); 2,5 (3), 3,1 (4) и 2,5 (5); 6 — зависимость $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ по теории [5]

учета зависимости асимметрии из формы от x . Некоторое отличие кривой 1 рис. 1 от кривой в работе [4] при $x < 5$ связано с тем, что в [4] используется выражение для $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$, существенно отличающееся от выражения (5) немонотонностью хода зависимости $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle$ от x и приводящее к значению $\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle_\infty = \beta A/2$ [25].

Для полного использования формулы (15) следует учесть зависимость от x коэффициентов формы молекулярного клубка b и F_x , согласно выражениям (18), (19) и (27). Для этого необходимо выбрать значение асимметрии формы гауссова клубка p_∞ . В табл. 1 приведены величины p_x , вычисленные по уравнению (18), с использованием двух значений $p_\infty = 3,1$ [15] и 2,5 [17–19], а также соответствующие им, согласно (17) и (19), значения приведенного двойного лучепреломления

$$([n]/[\eta])/B\beta A = (bF_0/F_x)\Delta(x) = \delta(x), \quad (31)$$

где B и $\Delta(x)$ определяются выражениями (29) и (30) соответственно. Начальный наклон функции $\delta(x)$ ($d\delta/dx|_{x=0} = 0,5$), а ее предельное значение при $x \rightarrow \infty$ зависит от выбранного p_∞ и равно: $\delta_m = 0,665288$ при $p=3,1$ и $0,570181$ при $p_\infty = 2,5$.

Для сравнения с экспериментальными данными полезны относительные величины $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty = \delta(x)/\delta_m$ и их зависимость от x . Эти

величины также приведены в табл. 1, а на рис. 1 представлены кривыми 2 и 3, соответствующими значениям $p_\infty=3,1$ и 2,5. Асимптотический предел обеих кривых равен единице, а их начальные наклоны — 0,751544 и 0,876914 соответственно. И та, и другая кривые приближаются к пределу значительно быстрее (при меньших x), чем кривая 1. Эта особенность проявляется тем разче, чем меньше предельное значение p_∞ в гауссовой области.

Практическое значение может иметь также функция $2\delta(x)/x$, характеризующая отклонение кривой $\delta(x)$ от ее начального наклона. Эта функция также табулирована в табл. 1 для двух выбранных выше значений p_∞ и представлена на рис. 1 кривыми 4 и 5; кривой 6 на рис. 1 представлена зависимость $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$, согласно теории [5].

Характеристический угол ориентации. Кроме величины $[n]$, другой основной характеристикой двойного лучепреломления в потоке является угол ориентации α , образуемый оптической осью анизотропного раствора с направлением потока. Характеристическое значение угла ориентации $[\chi/g]=\lim_{g \rightarrow 0, c \rightarrow 0} (\chi/g)$, где $\chi=\pi/4-\alpha$, для раствора кинетически жестких молекул однозначно связано с коэффициентом вращательного трения молекулы

$$\langle W \rangle = 12kT[\chi/g] \quad (32)$$

Сравнивая выражение (32) с (14), получим

$$[n]/[\chi/g] = B_0 \frac{\langle \gamma_1 - \gamma_2 \rangle}{M} b \langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2, \quad (33)$$

где

$$B_0 = 8\pi N_A (n^2 + 2)^2 / 45n\eta_0 \quad (34)$$

Учитывая уравнения (5) и (30), равенство (33) можно представить в форме

$$[n]/[\chi/g] = B_0 \beta_m \psi(x), \quad (35)$$

где функция

$$\psi(x) = b(\langle h^4 \rangle / \langle h^2 \rangle^2) \varphi(x) = 2b\Delta(x)/x \quad (36)$$

Здесь β_m — анизотропия полностью выпрямленной червеобразной цепи, приходящаяся на единицу ее молекулярной массы. Очевидно, $\beta_m = \Delta a/M_0$, где M_0 и Δa — молекулярная масса мономерного звена и его оптическая анизотропия соответственно.

Из выражения (35) следует, что отношение характеристических значений двойного лучепреломления и угла ориентации для червеобразных цепей является однозначной функцией ψ от параметра x . Функция $\psi(x)$ табулирована в табл. 1 для случая $p_\infty=2,5$.

Сравнение с экспериментальными данными. Обычно величинами, получаемыми при экспериментальном исследовании ДЛП, являются значения $[n]$, $[\eta]$ и M для образцов (фракций) изучаемого полимера. Эти данные позволяют построить экспериментальную зависимость $[n]/[\eta]$ от M , как это сделано для растворов ряда полимеров на рис. 2 и 3 (точки). Положение экспериментальных точек на графике следует сравнить с ходом теоретической кривой соответствующей зависимости (31), учитя, что параметр x можно выразить через M рядом соотношений

$$x = 2L/A = 2M\lambda/M_0 A = 2M/SM_0 = 2M/M, \quad (37)$$

Здесь M_0 — молекулярная масса мономерного звена, λ — его длина в направлении молекулярной цепи, S — число мономерных звеньев в сегменте Куна, M_s — молекулярная масса сегмента.

Из выражения (31) с учетом (5), (30) и (37) следует, что кривая зависимости $[n]/[\eta]$ от M , определяемая функцией $\delta(x)$, имеет началь-

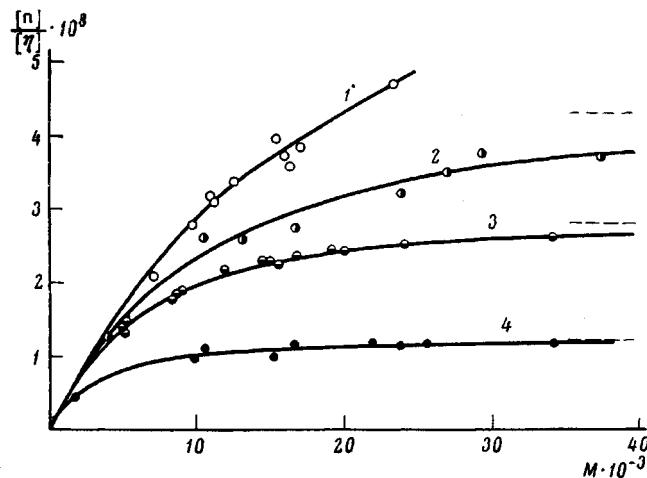


Рис. 2. Зависимость величины $[n]/[\eta]$ от M для некоторых полимеров:
1 — поли-*n*-бензамид в H_2SO_4 ; 2 — ароматический полиамид ПА в H_2SO_4 ; 3 — полиамигидразид в ДМСО; 4 — поли-*n*-фениленоксидиазол в H_2SO_4

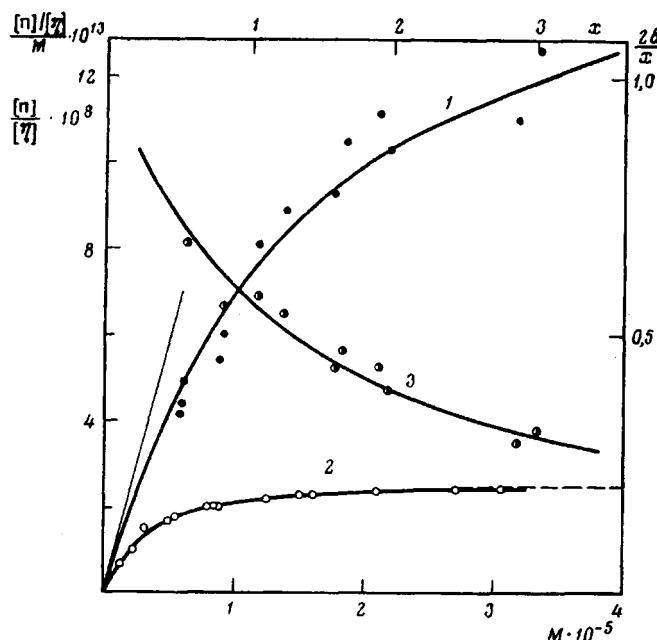


Рис. 3. Зависимость величин $[n]/[\eta]$ (1, 2) и $([n]/[\eta])/M$ (3) от молекулярной массы:

1 — поли-*n*-бензил-*L*-глутамат в дихлорэтане; 2 — полихлоргексилизоцианат в тетрахлорметане; кривые — теоретические зависимости по формуле (31) при $\delta_m = 0,57$ и значениях молекулярных параметров, указанных в табл. 2; 3 — теоретическая зависимость $2\delta/x$ от x согласно табл. 1. Точки — экспериментальные данные

ный наклон $(([n]/[\eta])/M)_{M \rightarrow 0} = B\Delta a/M_0 = B\beta_m$ и асимптотический предел $([n]/[\eta])_{M \rightarrow \infty} = B\beta_m M_s \delta_m$. Поэтому, если экспериментальные данные позволяют надежно определить и начальный наклон, и предел кривой зависимости $[n]/[\eta]$ от M , из них непосредственно следует величина β_m или Δa (поскольку M_0 обычно известно) и значение M_s (из отношения предела к начальному наклону). Этими же значениями β_m и M_s определяет-

ся и весь ход теоретической кривой $[n]/[\eta] = f(M)$. Чаще имеющиеся экспериментальные данные не столь полны, покрывая более или менее ограниченную область молекулярных масс. В этом случае теоретическую зависимость $[n]/[\eta] = f(M)$ следует строить, выбрав такие значения β_m и M_0 , которые обеспечивают наилучшее совпадение теоретической кривой с экспериментальными точками в исследуемом интервале M .

Экспериментальные данные, представленные точками на рис. 2 и 3, для большинства полимеров достаточно полны, позволяя определить и начальные наклоны и пределы (указанны горизонтальными пунктирными прямыми) соответствующих кривых.

Теоретические зависимости, представленные сплошными кривыми на рис. 2 и 3, вычислены по уравнению (31) (для $\delta_m=0,57$, т. е. $p_\infty=2,5$ [17–19]) с использованием параметров β_m и M_0 , значения которых указаны в табл. 2. Экспериментальные точки достаточно хорошо совмещаются с теоретическими кривыми во всем интервале исследуемых M , а по-

Таблица 2

Параметры, характеризующие равновесную жесткость и оптическую анизотропию молекул некоторых жесткоцепных полимеров по данным динамического двойного лучепреломления в их растворах

Полимер	M_0	$\beta_M \cdot 10^{26}$, см ³	$\beta \cdot 10^{17}$, см ²	$\Delta\alpha \cdot 10^{25}$, см ¹	$M_s \cdot 10^{-4}$	S	$A, \text{ \AA}$
Поли- γ -бензил- <i>L</i> -глутамат	219,0	1,6	17,1	34	220,0	1000	2000
Полихлоргексилизоцианат	161,0	1,0	8,0	16	54,8	340	680
Поли- <i>n</i> -бензамид	119,0	5,0	9,2	60	36,0	300	1960
Ароматический полиамид ПА	119,7	5,5	10,0	66	17,0	140	930
Полиамидгидразид	93,7	6,2	11,0	58	9,8	105	530
Поли- <i>n</i> -фениленокси- диазол	144,0	5,0	11,0	72	5,3	36	240

лученные таким образом параметры оптических свойств и равновесной жесткости исследуемых полимеров, приведенные в табл. 2, разумно коррелируют с имеющимися данными, полученными другими методами. Этот результат следует рассматривать как подтверждение адекватности изложенного выше теоретического рассмотрения.

В тех случаях, когда имеются экспериментальные значения $[n]$ и $[\eta]$ в области сравнительно низких M (малое x), покрывающие лишь начальную часть кривой $[n]/[\eta]$, поучительным может оказаться построение зависимости $([n]/[\eta])/M$ от M , поскольку, как следует из выражения (31), $[n]/[\eta]M = ([n]/[\eta]M)_{m \rightarrow 0} 2\delta/x$, где $2\delta/x$ – функция, табулированная в табл. 1. Такое построение выполнено на рис. 3 для поли- γ -бензил-*L*-глутамата по экспериментальным значениям $[n]$, $[\eta]$ и M (точки). Кривой 3 представлена теоретическая зависимость $2\delta/x$ от x (при $\delta_m=0,57$). Разумеется, информация, получаемая из сравнения экспериментальных точек с кривой 3, соответствует результатам сравнения кривой 1 с соответствующими ей точками.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2 и 3 для различных полимеров, весьма сильно различаются как по значениям $[n]/[\eta]$, так и по области исследованных молекулярных масс. Однако все они могут быть приведены к одной кривой зависимости относительных значений $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от параметра $x=2L/A$. Соответствующая зависимость представлена на рис. 4 по экспериментальным данным (точки) для различных полимеров. Кривая 4 является теоретической зависимостью $\delta(x)/\delta_m$, построенной при $\delta_m=0,57$ по формуле (31). Для сравнения на рис. 4 представлены также кривая *B*, построенная согласно формуле (30), и кривая *C*, согласно теории [5]. Экспериментальные точки

тесно группируются около кривой A и совершенно не соответствуют ходу кривых B и C . Этот результат означает, что учет асимметрии формы молекулярного клубка и ее зависимости от длины цепи является необходимым условием для адекватного описания двойного лучепреломления в потоке в растворах кинетически жестких цепных молекул.

Если экспериментальные данные (кроме значений $[n]$ и M) содержат величины характеристических углов ориентации $[\chi/g]$, то для сопоставления их с теоретическими закономерностями можно использовать построение зависимости $[n]/[\chi/g]$ от M . Это построение выполнено на рис. 5 для образцов поли- n -бензамида в H_2SO_4 , где точками представлены экспериментальные данные, а кривой — теоретическая зависимость

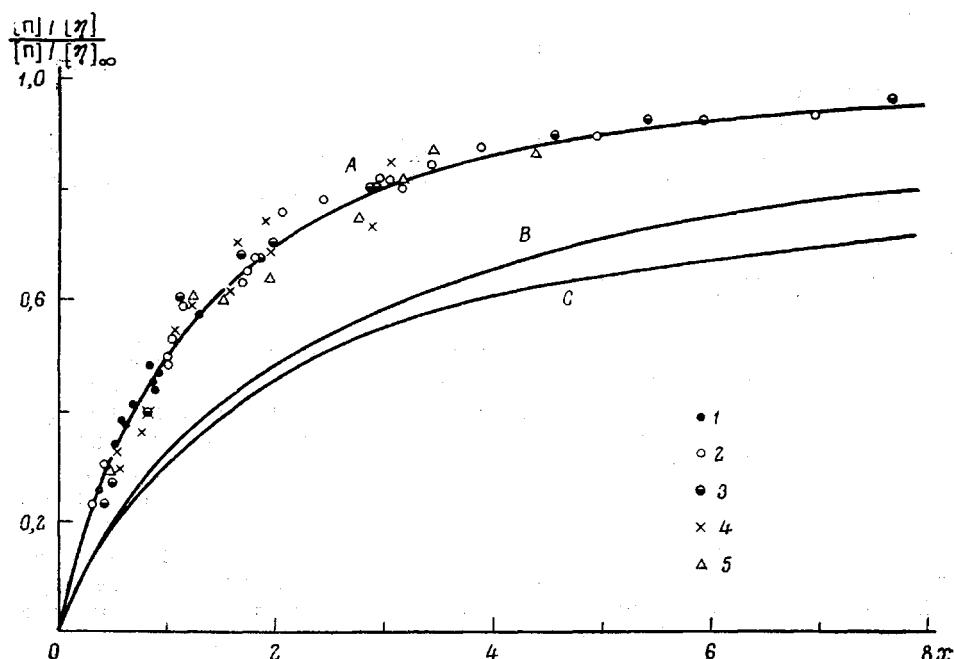


Рис. 4. Зависимость относительной величины $([n]/[\eta])/([n]/[\eta])_\infty$ от параметра x для поли- n -бензамида (1), полiamидгидразида (2), полихлоргексилизоцианата (3), поли- γ -бензил-L-глутамата (4) и ароматического полииамида ПА (5); A , B , C — см. в тексте

$\psi(x)$, согласно формуле (36), с использованием значения $p_\infty=2,5$. Совмещение теоретической кривой с экспериментальными точками осуществляется при значениях анизотропии мономерного звена $\Delta a=50 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ и длине сегмента $A=1500 \text{ \AA}$. Некоторое отличие величины A от значения, приведенного в табл. 2 (полученного по кривой 1 рис. 2), вызвано различием в экспериментальных значениях молекулярных масс, используемых на рис. 2 и рис. 5.

Экспериментальные данные, представленные на рис. 2—5, хорошо согласуются с теоретическими кривыми при значении предельной асимметрии формы молекулярного клубка $p_\infty=2,5$. При использовании величины $p_\infty=3,1$ согласие несколько ухудшается.

Молекулярные цепи всех рассмотренных полимеров имеют весьма высокую равновесную жесткость (большие значения A). Хорошее согласие их динамооптических свойств с результатами обсуждаемой теории означает, что для молекул этих полимеров характерна и большая кинетическая жесткость, в том смысле, как это понятие было сформулировано в начале данной работы. С другой стороны, предлагаемая теория не применима к полимерным молекулам, кинетическая жесткость которых не-

достаточно высока, чтобы можно было пренебречь их внутримолекулярным движением и конечностью времени существования асферических конформаций [19] при рассмотрении кинетики молекулярной ориентации в потоке. Сказанное относится не только к типичным гибкоцепным полимерам, но также и к некоторым жесткоцепным (производные целлюлозы, лестничные полисилоксаны), равновесная жесткость которых на порядок выше, чем у гибкоцепных, но значительно меньше жесткости рассмотренных выше молекул ароматических полиамидов, полизоцианатов и полипептидов в спиральной конформации.

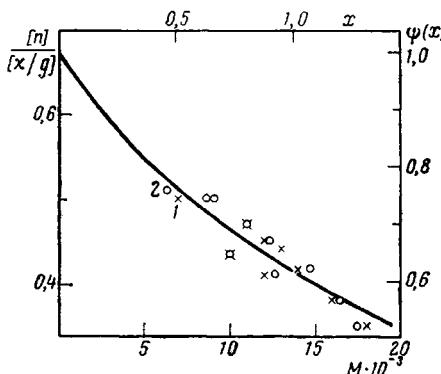


Рис. 5. Отношение характеристик значений двойного лучепреломления $[n]$ и угла ориентации $[\chi/g]$ в зависимости от молекулярной массы M для поли-*n*-бензамида в H_2SO_4 ; M_ν образцов определены в работе [26] (1) и [27] (2)

Следует иметь в виду, что резкое приближение кривых $[n]/[\eta]$ к их асимптотическому пределу является следствием того, что как оптическая анизотропия молекулы $\langle\gamma_1 - \gamma_2\rangle$ (формула (5)), так и асимметрия ее формы p (формула (18)) достигают значений, близких к гауссову пределу ($3\beta A/5$ и $p_\infty = 2,5$ соответственно) уже при значениях $x < 10$, т. е. когда молекулярная цепь содержит всего несколько сегментов Кунна. Как конформационные, так и гидродинамические (вязкость, диффузия, седimentация) свойства столь коротких молекулярных цепей еще весьма далеки от свойств гауссовых клубков, что экспериментально проявляется в резкой зависимости диффузии и вязкости растворов таких полимеров от их молекулярной массы. Поэтому применяемый здесь термин «гауссова область» является условным и означает лишь, что в этой области молекулярных длин динамооптическая характеристика $[n]/[\eta]$ для кинетических жестких молекул практически достигает своего предельного значения. Напротив, для кинетически гибких цепных молекул при столь короткой длине цепи и динамооптическая характеристика $[n]/[\eta]$ еще далека от своего «гауссова» предельного значения, как показывает эксперимент [1] и теория (кривая 6, рис. 1) [5], учитывающая динамику внутримолекулярных движений цепи в явлении двойного лучепреломления в потоке.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
25 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **A16**, 944, 1974.
2. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Т. В. Пекер, Г. И. Кудрявцев, А. В. Воложина, В. Д. Калмыкова, Докл. АН СССР, **231**, 1373, 1976.
3. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **7**, 1468, 1965.
4. Ю. Я. Гоглиб, Ю. Е. Светлов, Докл. АН СССР, **168**, 621, 1966.
5. I. Noda, J. Hearst, J. Chem. Phys., **54**, 2342, 1971.
6. J. Shimada, H. Yamakawa, Macromolecules, **9**, 583, 1976.
7. A. Peterlin, H. A. Stuart, Z. Phys., **112**, 1, 1939.
8. J. E. Hearst, J. Chem. Phys., **38**, 1062, 1963.
9. O. Kratky, G. Porod, Rev. trav. chim., **68**, 1106, 1963.
10. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964.
11. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., **4**, 894, 1962.

12. В. Н. Цвеклов, С. Я. Магарик, Т. К. Кафыров, Г. А. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
 13. W. Kuhn, F. Grun, Kolloid-Z., 101, 248, 1942.
 14. В. Н. Цвеклов, Докл. АН СССР, 165, 360, 1965.
 15. W. Kuhn, Kolloid-Z., 68, 2, 1934.
 16. W. Kuhn, Experientia, 1, 28, 1945.
 17. K. Solc, W. H. Stockmayer, J. Chem. Phys., 54, 2756, 1971; 55, 335, 1971; 60, 12, 1974.
 18. J. Mazur, C. Guttman, F. Mc. Crackin, Macromolecules, 6, 872, 1973.
 19. D. Kranbuehl, P. H. Verdier, J. Spencer, J. Chem. Phys., 59, 3861, 1973; 67, 361, 1977.
 20. P. Debye, J. Chem. Phys., 14, 636, 1946.
 21. J. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948; 17, 442, 1949.
 22. J. Hermans, R. Ullman, Physica, 18, 951, 1952.
 23. H. Benoit, P. Doty, J. Phys. Chem., 57, 958, 1953.
 24. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. Exakt. Naturwiss., 25, 1, 1951.
 25. Ю. Я. Гоглиб, Высокомолек. соед., 6, 389, 1964.
 26. М. Г. Битовская, С. В. Бушик, В. Д. Калмыкова, А. В. Волохина, Г. И. Кудрявцев, В. Н. Цвеклов, Высокомолек. соед., B18, 588, 1976.
 27. J. R. Schaeffgen, V. S. Fold, F. M. Logullo, V. H. Good, L. M. Gulrich, F. L. Killian, Polymer Preprints, 17, 69, 1976.
-

FLOW BIREFRINGENCE IN THE SOLUTIONS OF RIGID CHAIN POLYMERS

Tzvetkov V. N.

Summary

In this work the relationship is considered between the flow birefringence characteristic value $[n]$ and a polymer molecular mass M for the kinetically rigid chain molecules modelled by a worm-like chain. Special attention is paid for calculation the asymmetry of a molecular coil shape p and the relationship between p and the molecular chain length. It has been shown that the account of this relationship allows to obtain the expression $[n]/[\eta]$ (where $[\eta]$ is the intrinsic viscosity of a solution), which is in good coincidence with the experimental data on birefringence for a number of rigid-chain polymers. The comparison of the experimental data $[n]/[\eta]$ with the theoretical ones for different M makes it possible to determine the equilibrium rigidity (the Kuhn segment length) of the investigated polymers molecules.