

3. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М., 1974. 400 с.  
4. Березин И. В., Варфоломеев С. Д. Биокинетика. М., 1979. 311 с.

Ташкентский государственный  
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию:  
3.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.199

## ФИЗИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ИНВАРИАНТНОСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ВРЕМЕНИ РЕЛАКСАЦИИ ГИБКОЩЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ

Баранов В. Г., Амрибахшов Д. Х., Агранова С. А.,  
Пинкевич В. Н., Френкель С. Я.

В работах Цветкова [1, 2] было показано, что гидродинамическое поведение и оптические свойства макромолекул могут быть интерпретированы в терминах инвариантности фундаментального времени релаксации  $\tau_0$  относительно характеристик макромолекулы и среды, в которой она находится. Было показано, что

$$\tau_0 = A \frac{M [\eta] \eta_0}{RT}, \quad (1)$$

где  $M$  — ММ,  $[\eta]$  — характеристическая вязкость,  $\eta_0$  — вязкость растворителя.

Проведено исследование поведения линейных макромолекул в продольном гидродинамическом поле [3], в котором наблюдается динамический фазовый переход первого рода непротекаемый статистический клубок — распрямленная цепь [4]. Эти исследования позволяют на основе известного критерия Деборы [5]

$$G\tau=0,5 \quad (2)$$

по значению критического градиента  $G$ , при котором в результате разворачивания макромолекул возникает резкий двулучепреломляющий «шнур» между двумя соосными капиллярами [6], определить фундаментальное время релаксации. Было показано, что линейные макромолекулы ПС различных ММ в разных растворителях достаточно хорошо удовлетворяют условию инвариантности (1). Как следует из рис. 1, константа  $A$  несколько зависит от качества растворителя, но как для декалина, так и для бромоформа близка к единице. Для выяснения физического смысла инварианта (1) проведем следующее рассмотрение. Характеристическая вязкость  $[\eta]$  в соответствии с Флори [1, 7] может быть представлена в виде

$$[\eta] = \Phi \frac{\langle h^2 \rangle^{3/2}}{M}, \quad (3)$$

где  $\Phi$  — константа Флори, которая на самом деле зависит от качества растворителя. Константа Флори является «исправленным» неидеальным вариантом числа Авогадро  $N_A$

$$\Phi = BN_A, \quad (4)$$

где  $B$  — некоторая функция качества растворителя. Далее поскольку объем макромолекулы  $V = \frac{4}{3} \pi \langle R^2 \rangle^{3/2}$ , а  $\langle R^2 \rangle = \frac{1}{6} \langle h^2 \rangle$ , можно пока-

зать, что

$$\langle h^2 \rangle^{3/2} = (6 \langle R^2 \rangle)^{3/2} = \frac{3 \cdot 6^{3/2}}{4\pi} V = 3,5V, \quad (5)$$

откуда, используя соотношения (5) и (4),  $[\eta]$  можно связать непосредственно с объемом макромолекулы

$$[\eta] = 3,5BN_A \frac{V}{M} \quad (6)$$

Таким образом,

$$[\eta]M = 3,5BV_m, \quad (7)$$

где  $V_m = N_A V$  — мольный объем макромолекулы.

Используя экспериментальные данные рис. 1, можно показать, что при  $3,5B=1$  и  $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup> константа Флори равна  $\sim 2 \cdot 10^{23}$ , что

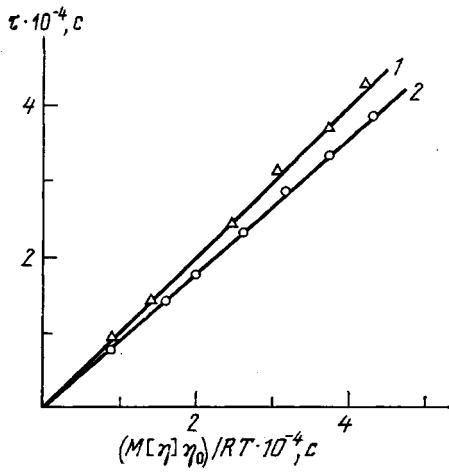


Рис. 1

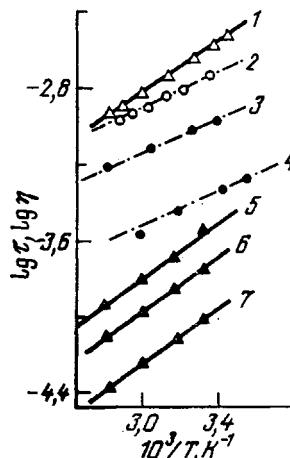


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость  $\tau$  от  $(M[\eta]\eta_0)/RT$  ПС различных ММ в декалине (1) и бромоформе (2)

Рис. 2. Зависимости  $\lg \eta$  (1, 2) и  $\lg \tau$  (3-7) от  $1/T$ . 1 — декалин, 2 — бромоформ, 3-7 — раствор ПС в «загущенном» [10] растворителе (3), в бромоформе (4) и в декалине (5-7);  $M \cdot 10^{-6} = 1,94$  (3-5), 1,5 (6) и 0,93 (7)

хорошо согласуется как с экспериментальными данными [1], так и с теоретическими предсказаниями [8]. Таким образом, произведение  $[\eta]M$  имеет смысл мольного объема макромолекулы  $V_m$ .

Чтобы выяснить смысл других параметров, входящих в инвариант (1), вернемся к критерию Деборы (2) и перепишем соотношение (1) в виде

$$\tau = \frac{V_m \eta}{RT} \quad (8)$$

или

$$RT = 2V_m \eta G \quad (8a)$$

Как по физическому смыслу, так и по размерности произведение  $2\eta G$  соответствует гидродинамическому давлению  $p$  потока растворителя с вязкостью  $\eta$  на макромолекулы, и в итоге можно записать

$$pV_m = RT \quad (9)$$

Таким образом, поведение гибкоцепной макромолекулы в гидродинамическом поле подчиняется закономерностям, характерным для идеального газа. Роль «стенок сосуда» играют конформационные силы, возникающие из-за связности отдельных сегментов в единую макромолекулу, а внутреннее давление создается осмотическими силами, стремящимися минимизировать концентрацию сегментов внутри клубка.

Тот факт, что роль внутреннего противодавления играет осмотическое давление  $\pi$ , свидетельствует о том, что в самом деле соотношение (9) выполняется лишь в первом приближении и в достаточно узком интервале изменений  $p$ ,  $V$  и  $T$ , а в общем случае надо учитывать необходимость обычного вириального разложения и перехода к уравнению для неидеальной системы типа Ван-дер-Ваальса.

Кроме анализа зависимости  $\tau$  от  $M$  были проведены исследования температурной зависимости времени релаксации для двух различных растворителей, один из которых (декалин) является при  $25^\circ$  идеальным или  $\theta$ -растворителем, а другой (бромуформ) термодинамически хорошим. Результаты исследования приведены на рис. 2 в координатах Аррениуса ( $\lg \tau$  от  $1/T$ ); здесь же представлена зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$ . Из рис. 2 следует, что углы наклона прямых  $\lg \tau$  от  $1/T$  совпадают с углами наклонов  $\lg \eta$  от  $1/T$ , откуда следует, что

$$\eta = \eta_0 e^{U/RT} \text{ и } \tau = \tau_0 e^{U/RT}, \quad (10)$$

где  $U$  — энергия активации одна и та же для  $\tau$  и  $\eta$ .

Из сравнения соотношений (10) и (7) можно сделать вывод, что как и при изменении  $V_m$  (рис. 1), так и при варьировании  $T$  в первом приближении выполняется уравнение Клапейрона для идеальных газов.

Таким образом, физический смысл инварианта (1) сводится к тому, что единичная макромолекула в гидродинамическом поле ведет себя как идеальный сегментный газ. Однако для описания перехода клубок — развернутая цепь имеющего гистерезисные эффекты, необходимо использовать кубическое уравнение относительно  $1/V$ , т. е. этот переход может быть описан [9] только в терминах формулы Ван-дер-Ваальса для реального газа.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. 719 с.
2. Ку Б. Новейшие методы исследования полимеров. М., 1966. 571 с.
3. Bird R. B., Hossager O., Armstrong R. C., Curtiss C. F. Dynamics of Polymer Liquids. N. Y., 1977.
4. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1974. V. 60. № 12. P. 5030.
5. Лодж А. Эластичные жидкости. М., 1969. 463 с.
6. Frank S., Keller A., Mackley M. R. // Polymer. 1971. V. 12. P. 467.
7. Flory P. // Principle of the polymer chemistry. N. Y., 1953. 815 p.
8. Эйзер Ю. Е., Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 4. С. 1725.
9. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Садиков И. С., Френкель С. Я. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. № 2. С. 345.
10. Баранов В. Г., Бресткин Ю. В., Агранова С. А., Пинкевич В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 11. С. 841.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
5.VIII.1987