

УДК 541.64:539.199

СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НЕВОЗМУЩЕННЫХ РАЗМЕРОВ МАКРОМОЛЕКУЛЫ ПО ГИДРОДИНАМИЧЕСКИМ ДАННЫМ¹

© 1996 г. П. Н. Лавренко

Институт высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31

Поступила в редакцию 18.12.95 г.

Обсуждается влияние проницаемости макромолекулы для растворителя на молекулярно-массовую зависимость гидродинамических свойств полимера в растворе. Для исключения этого влияния, особенно значительного для макромолекул с ограниченной гибкостью, предложено использовать новое соотношение, связывающее параметр Флори P и показатель степени b в уравнении $f = K_f M^b$ (f – коэффициент поступательного трения, K_f – численный коэффициент). Соотношение получено на основе анализа теории поступательного трения червеобразных цепей и является универсальным. Оно применимо к цепям любого поперечника и любой длины, превышающей двойную длину сегмента Куна. Проверена применимость метода к задаче характеристики равновесной жесткости макромолекулы по седиментационным данным.

ВВЕДЕНИЕ

Проницаемость макромолекулы для растворителя (эффект протекания) заметно влияет на гидродинамические свойства полимера в растворе. Это влияние оказывается особенно значительным для жесткоцепных и полужестких макромолекул [1]. В настоящей работе предложен новый способ учета эффекта протекания при определении невозмущенных размеров макромолекулы.

Определения

Коэффициент скоростной седиментации s и коэффициент поступательной диффузии D чувствительны к размерам макромолекулы и ее проницаемости. Поэтому седиментационные и диффузионные данные (наряду с вискозиметрическими) часто используются для определения таких конформационных параметров макромолекулы, как длина статистического сегмента Куна A , масса единицы длины цепи M_L и гидродинамический поперечник цепи d [2, 3]. Экстраполированные к нулевой концентрации величины s и D связаны с коэффициентом поступательного трения f макромолекулы соотношениями

$$f = M(1 - \bar{v}\rho)/s_0 N_A \quad (1)$$

$$f = kT/D_0 \quad (2)$$

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5787) и Международного научного фонда и Правительства России (грант JAA 100).

Здесь M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро, k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура, \bar{v} – парциальный удельный объем полимера и ρ – плотность растворителя.

Конформационные параметры

Коэффициент f может быть связан со среднеквадратичным расстоянием между концами макромолекулы $\langle h^2 \rangle^{1/2}$ выражением

$$f/\eta_s = P(\langle h^2 \rangle_0)^{1/2} \alpha, \quad (3)$$

где η_s – вязкость растворителя, α – коэффициент набухания, определяемый соотношением $\alpha = (\langle h^2 \rangle / \langle h^2 \rangle_0)^{1/2}$ ($\langle h^2 \rangle_0$ – значение $\langle h^2 \rangle$ в θ -растворителе) и P – гидродинамический параметр, уменьшающийся с возрастанием эффектов исключенного объема, $P = P(\alpha)$. Для непротекаемых клубообразных макромолекул в θ -растворителе ($\alpha = 1$) $P = P_0 = \lim_{T \rightarrow 0} P = 5.11$ [4].

С другой стороны, для гауссовых клубков ($M \rightarrow \infty$) справедливо

$$\langle h^2 \rangle_0 = AL = AM/M_L \quad (4)$$

Из уравнений (1)–(4) следует, что конформационные параметры макромолекулы могут быть связаны с s_0 и D выражениями

$$A = (kT/P_0\eta_s)^2 M_L / (D^2 M) \quad (5)$$

$$A = (P_0 N_A)^{-2} M_L M / [s]^2, \quad (6)$$

где $[s] \equiv s_0 \eta_s / 1 - \bar{v} \rho$.

Невозмущенные размеры макромолекулы

Влияние объемных эффектов на размеры макромолекулы принято исключать экстраполяцией гидродинамических данных в виде зависимости $1/DM^{1/2}$ (или $M^{1/2}/[s]$) от $M^{1/2}$ в низкомолекулярную область ($M \rightarrow 0$), где объемные эффекты отсутствуют [5]. Длину сегмента Куна A , характеризующую равновесную жесткость макромолекулы, рассчитывают из отсекаемого на оси ординат отрезка по уравнениям (5) или (6).

Эффект протекания

Когда объемные эффекты малы, проницаемость макромолекулы может быть учтена экстраполяцией данных в высокомолекулярную область ($M \rightarrow \infty$, непроницаемый клубок) путем построения зависимости DM или $[s]$ от $M^{1/2}$ [6]. Длину A рассчитывают из наклона данной зависимости в области MM , отвечающей условию $L/A \geq 2.278$, в соответствии со следующими уравнениями:

$$DM = kT(\eta_s P_\infty)^{-1} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + kTM_L(3\pi\eta_s)^{-1} [\ln(A/d) - \gamma] \quad (7)$$

$$[s] = (N_A P_\infty)^{-1} (M_L/A)^{1/2} M^{1/2} + \\ + M_L(3\pi N_A)^{-1} [\ln(A/d) - \gamma], \quad (8)$$

где $\gamma = 1.056$ [4]. Параметр P в этих условиях принят равным своему предельному значению $P_\infty = \lim_{L/A \rightarrow \infty} P$. При конечных ММ макромолекула проницаема, что делает уравнение (4) с $P = P_\infty$ и, следовательно, уравнения (5) и (6) неприменимы к обработке экспериментальных данных.

Зависимость P от длины и диаметра цепи

Примем, что уравнение (4) описывает поведение макромолекул любой длины, и отнесем эффект протекания к зависимости параметра P от длины L и диаметра d цепи, определяющих проницаемость макромолекулы. Такой подход развили Ямакава с сотрудниками [4], рассчитав $\Gamma_2 = 3 \lg(P_\infty/P)$ как функцию параметра $\lg(L/A)$ при различных d/A . Использованная модель червеобразного цилиндра позднее была усовершенствована [7, 8].

На рис. 1 представлена зависимость P от L/A , вычисленная для модели червеобразного сфероцилиндра как в работе [1]. Видно, что P сложным образом и сильно зависит от L/A и d/A .

Аппроксимация

Качественно такая зависимость $P(L, d)$ подтверждается результатами работ [9, 10], в которых были вычислены (по экспериментальным

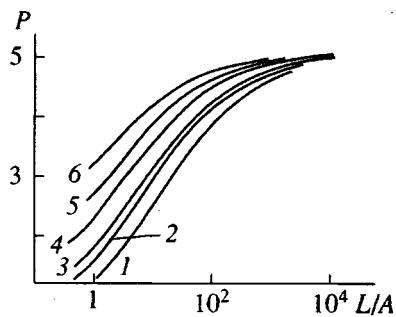


Рис. 1. Зависимость параметра P от приведенной длины цепи L/A , вычисленная для модели червеобразного сфероцилиндра [7, 8] при $d/A = 0.001$ (1), 0.005 (2), 0.01 (3), 0.03 (4), 0.06 (5) и 0.1 (6).

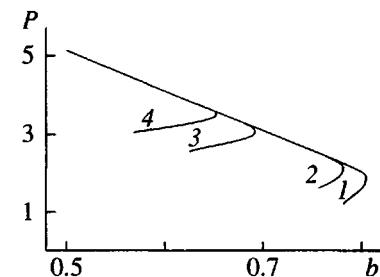


Рис. 2. Зависимость параметра P от экспонента b , предсказываемая теорией поступательного трения для червеобразных сфероцилиндров [7, 8] при $d/A = 0.005$ (1), 0.01 (2), 0.06 (3) и 0.1 (4).

данным для ряда производных целлюлозы) значения P при различных M и установлена корреляция между ними в виде $P = K_p M^{a_p}$. В соответствии с предсказаниями теории (кривые на рис. 1) полученные значения K_p и a_p различны [10] для полимеров, значительно отличающихся друг от друга размерами поперечного сечения. Проблема выбора конкретного значения P для практического использования уравнений (5) и (6) при определении размеров макромолекулы (без априорного предположения о диаметре цепи) в работе [9], таким образом, не была решена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Новое приближение

Примем модель червеобразного сфероцилиндра с длиной L , диаметром d и персистентной длиной $A/2$. Будем считать также, что эффекты исключенного объема отсутствуют. Параметр P для выбранной модели представлен на рис. 1. Ранее [1] для той же модели мы вычислили значения экспонента b в эмпирическом уравнении

$$D = K_D M^{-b} \quad (9)$$

Экспонент b и отношение P/P_∞ для червеобразных цепей с различной длиной L/A и поперечником d/A , вычисленные с привлечением модели червеобразного сфероцилиндра [7, 8]; $P_\infty = 5.11$ [4] или 6.20 [16]

L/A	b	P/P_∞	b	P/P_∞	b	P/P_∞	b	P/P_∞
	$d/A = 0.1$		$d/A = 0.06$		$d/A = 0.01$		$d/A = 0.005$	
0.5	0.568	0.589	0.624	0.488	0.757	0.296	0.788	0.257
1.0	0.623	0.628	0.669	0.539	0.775	0.356	0.801	0.314
2.0	0.653	0.696	0.691	0.614	0.779	0.433	0.802	0.389
5.0	0.611	0.770	0.644	0.702	0.727	0.538	0.749	0.493
10.0	0.587	0.825	0.615	0.768	0.688	0.621	0.710	0.579
100.0	0.532	0.938	0.544	0.914	0.581	0.839	0.594	0.813
1×10^4	0.503	0.994	0.505	0.911	0.509	0.982	0.511	0.978

Было показано, что как параметр P , так и экспонент b сильно зависят от L/A и d/A (некоторые значения P и b приведены в таблице).

Однако, как видно из рис. 2, для цепей, длина которых превышает удвоенную длину сегмента, $L/A \geq 2$, параметр P линейно зависит от b . Более того, линейные части отдельных зависимостей образуют одну общую прямую линию, которая надежно описывается линейным уравнением

$$P/P_\infty = 1 - 2.006(b - 0.5) \quad (L/A \geq 2) \quad (10)$$

Это значит, что для обсуждаемых цепей значение показателя b является характеристикой эффекта протекания, пригодной для однозначного выбора значения P . Его использование в уравнениях (5) или (6) приводит к получению искомых конформационных параметров. Напомним еще раз, что такой метод применим только при выполнении условия $L/A \geq 2$, т.е. в случае не очень коротких макромолекул.

Последовательность вычислений

Применение метода заключается в следующем. Выбираем такую область MM , в которой зависимость $\lg s_0$ или $\lg D$ от $\lg M$ надежно аппроксимируется линейной функцией. По наклону этой зависимости определяем экспонент b в уравнении (9). Подставляя b в формулу (10), находим P . В выбранной области MM вычисляем среднее значение M/s_0^2 или MD^2 и с помощью уравнений (5) и (6) находим величину A . Проверяем выполнение условия $L/A \geq 2$, подтверждающее применимость метода. При невыполнении условия используем данные в иной области MM . Вводим при необходимости поправку на неоднородность образцов принятым способом [11].

Сравнение с экспериментальными данными

Метод был применен к обработке гидродинамических данных для полихлоргексилизоцианата в тетрахлорметане [12]. Зависимость D от M для восьми фракций с высокими MM ($M \geq 70 \times 10^3$) надежно аппроксимируется уравнением (9) с $b = 0.68 \pm 0.03$ и $K_D = 4.89 \times 10^{-4}$; коэффициент линейной корреляции этой зависимости в логарифмических координатах $r = 0.995$. Подставляя $b = 0.68$ в выражение (10), получаем $P = 3.265$.

По данным работы [12] для рассматриваемого полимера $\eta_s/I - \bar{v} \rho = -3.64 \times 10^{-2}$ г/см с и $M_L = 77 \times 10^8$ см⁻¹. Среднее значение M/s_0^2 для выбранных фракций равно $(2.54 \pm 0.47) \times 10^{30}$. Подставляя эти величины и $P = 3.265$ в формулу (6), получаем $A = (380 \pm 70)$ Å. Это значение совпадает с величиной $A_f = (420 \pm 50)$ Å, полученной в работе [12] путем обработки седиментационных данных методом Хирста–Штокмайера [6]. Такое совпадение подтверждает применимость предлагаемого метода к задаче учета эффекта протекания при характеристике равновесной жесткости макромолекулы.

Проверим обоснованность применения метода к использованным данным. При $A = 380$ Å и $M_L = 77$ Å⁻¹ необходимое условие $L/A \geq 2$ эквивалентно требованию $M \geq 2AM_L = 60 \times 10^3$. Для использованных фракций $79 \leq M \times 10^{-3} \leq 306$, т.е. требование удовлетворено, и метод применим.

Вискозиметрия

Обратимся к обработке вискозиметрических данных. Дондос с сотр. [13] предприняли недавно попытку установить корреляцию между параметром Флори Φ , определяемым уравнением $\Phi = [\eta]M/\langle h^2 \rangle^{3/2}$, и показателем a в уравнении

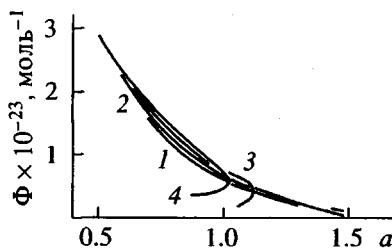


Рис. 3. Зависимость параметра Φ от экспонента a , предсказываемая теорией характеристической вязкости для червеобразных сфероцилиндров [14, 15] при $d/A = 0.005$ (1), 0.01 (2), 0.06 (3) и 0.1 (4).

$[\eta] = K_\eta M^a$ ($[\eta]$ – характеристическая вязкость). Обработка экспериментальных данных для ряда полубиких полимеров привела авторов работы [13] к полуэмпирическому выражению

$$\Phi = 0.52 \times 10^{23} a^{-2.32} \quad (11)$$

Они предположили универсальность этого соотношения и, следовательно, его пригодность для учета эффекта протекания при оценке невозмущенных размеров макромолекул.

Теория характеристической вязкости червеобразных цепей [14, 15] предсказывает, однако, более сложную зависимость Φ от a . На рис. 3 представлена такая зависимость, вычисленная для макромолекул, адекватно моделируемых червеобразным сфероцилиндром. Для двух крайних случаев тонких и толстых цепей зависимость $\Phi(a)$ может быть удовлетворительно аппроксимирована соотношениями

$$\lg(\Phi/\Phi_\infty) = -0.645a \quad (12)$$

($d/A = 0.005; L/A \geq 2$)

$$\lg(\Phi/\Phi_\infty) = -0.517a \quad (13)$$

($d/A = 0.10; L/A \geq 5$)

Видно, что зависимости $\Phi(a)$ различны для цепей с разным поперечником (различие в Φ достигает 25% при использованных величинах диаметра). Существенна и разница между теоретическими значениями Φ (уравнения (12) и (13)) и значениями, соответствующими экспериментальным данным (уравнение (11)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод предназначен для обработки седиментационных или диффузионных данных, полученных для полубиких макромолекул в условиях, когда объемными эффектами можно пренебречь, а эффекты протекания значительны. Метод основан на универсальности корреляции P и b , которая может быть описана линейным выра-

жением (10) с численными коэффициентами, не зависящими от длины и поперечника цепи (при условии, что $L/A \geq 2$).

Соотношение между макроскопическими (b, a) и микроскопическими (P, Φ) параметрами, как показано выше, более универсально для характеристик поступательного трения червеобразных цепей, чем для характеристической вязкости.

Отметим, наконец, неопределенность в теоретически предсказываемых значениях P и Φ в пределе $L/A \rightarrow \infty$. Вместо значений 5.11 и 2.87×10^{23} , в расчетах можно использовать и полученные позднее [16, 17] величины $P_\infty = 6.20$ и $\Phi_\infty = 2.36 \times 10^{23}$ моль⁻¹.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор считает своим приятным долгом поблагодарить Н.В. Погодину и администрацию химического факультета Государственного университета Луизианы (США) за содействие выполнению данной работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lavrenko P.N. // Polymer. 1990. V. 31. № 8. P. 1481.
2. Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. Гл. 2–4.
3. Fujita H. Polymer Solutions. New York: Elsevier, 1990.
4. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1973. V. 6. № 3. P. 407.
5. Cowie J.M.G., Bywater S. // Polymer. 1965. V. 6. № 3. P. 197.
6. Hearst J.E., Stockmayer W.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 7. P. 1425.
7. Norisuye T., Motowoka M., Fujita H. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 2. P. 320.
8. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1979. V. 12. № 1. P. 32.
9. Kamide K., Saito M. // Eur. Polym. J. 1982. V. 18. № 8. P. 661.
10. Kamide K., Miyazaki Y. // Polym. J. 1978. V. 10. № 5. P. 539.
11. Bareiss R.E. // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. Pt. VII. P. 149.
12. Витовская М.Г., Лавренко П.Н., Штеникова И.Н., Горбунов А.А., Пекер Т.В., Корнеева Е.В., Астапенко Э.П., Гетманчук Ю.П., Цветков В.Н. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 9. С. 1917.
13. Dondos A., Staikos G. // Colloid Polym. Sci. 1995. V. 273. № 7. P. 626.
14. Yamakawa H., Fujii M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 1. P. 128.
15. Yamakawa H., Yoshizaki T. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 3. P. 633.
16. Oono Y. // Adv. Chem. Phys. 1985. V. 61. № 1. P. 301.
17. Oono Y., Kohmoto M. // J. Chem. Phys. 1983. V. 78. № 1. P. 520.

Determination of the Unperturbed Dimensions of a Macromolecule from Hydrodynamic Data

P. N. Lavrenko

*Institute of Macromolecular Compounds, Russian Academy of Sciences,
Bol'shoi pr. 31, St. Petersburg, 199004 Russia*

Abstract—The influence of the permeability of macromolecules with respect to solvent on the molecular-mass dependence of the hydrodynamic properties of polymer in solution is considered. In order to exclude the effect, which is especially pronounced in macromolecules with restricted flexibility, it is suggested to use a new relation between the Flory parameter P and a power index b in the equation $f = K_f M^b$ (where f is the translational friction coefficient and K_f is a numerical coefficient). The relation was derived from the theory of the translational friction of wormlike molecules and proved to have a universal character, being valid for the chains of an arbitrary cross-section and the unit segment length exceeding a double Kuhn segment value. The applicability of the new approach is verified by solving a problem of determining the equilibrium rigidity of a macromolecule from sedimentation data.