

В. Н. ЦВЕТКОВ и Э. В. ФРИСМАН

ГЕОМЕТРИЧЕСКАЯ ФОРМА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦЕПНЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 3 IV 1954)

Современные теоретические и экспериментальные данные о гидродинамических свойствах макромолекул в растворах (диффузия, седиментация, вязкость) приводят к заключению, что эти свойства могут быть в первом приближении объяснены, если в качестве гидродинамической модели молекулы рассматривать статистически свернутый клубок, форма которого близка к шарообразной⁽¹⁻³⁾.

Более точные и непосредственные сведения о форме молекулярного клубка в растворе могут быть получены методом динамического двойного лучепреломления.

Как было показано нами ранее⁽⁴⁾, оптические свойства раствора полимера в потоке можно объяснить, если рассматривать молекулярный клубок в растворе как макроскопическую частицу эллипсоидальной формы, богато иммобилизовавшую растворитель. При этом «объемность» клубка в растворе $\omega = \frac{v}{m} \rho$, где v — объем молекулярного эллипсоида, m — масса макромолекулы, ρ — плотность сухого полимера.

Молекулярному клубку в растворе можно приписать показатель преломления n_ω , отличающийся от показателя преломления растворителя n_s . При этом

$$n_\omega^2 - n_s^2 = \frac{1}{\omega} (n_k^2 - n_s^2), \quad (1)$$

что в первом приближении можно заменить

$$n_\omega - n_s = \frac{1}{\omega} (n_k - n_s), \quad (2)$$

где n_k — показатель преломления сухого полимера.

Согласно этой точке зрения⁽⁴⁾, наблюдаемое двойное лучепреломление в потоке раствора полимера является суммой трех эффектов: собственной анизотропии недоформированного клубка, фотоэластического эффекта (обусловленного деформацией клубка в потоке) и эффекта формы клубка. Как было показано, фотоэластический эффект может быть исключен экстраполяцией характеристических величин двойного лучепреломления к условиям $g \rightarrow 0$ (g — градиент скорости). Применяя далее к раствору теорию динамооптических явлений для суспензии жестких эллипсоидальных частиц⁽⁵⁾, можно получить для динамооптической постоянной раствора

$$[n] = \lim_{g \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta n}{g \eta c} \right) = \frac{2\pi}{15} \frac{b}{\eta_0 D} \frac{N_A}{n_s M} v (g_1 - g_2), \quad (3)$$

где Δn — наблюдаемая в растворе разность показателей преломления; η_0 — вязкость растворителя; η — вязкость раствора; D — коэффициент вращательной диффузии макромолекул; M — молекулярный вес; $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$; $b = \frac{p^2 - 1}{p^2 + 1}$, где p — отношение осей молекулярного эллипсоида; c — концентрация полимера в г/см³; $v(g_1 - g_2) = \gamma_1 - \gamma_2$ — разность двух главных поляризуемостей молекулярного эллипсоида в растворе.

Согласно законам коллоидной оптики, величина, характеризующая оптическую анизотропию молекулярного клубка, равна (6-8)

$$g_1 - g_2 = \frac{(n_1^2 - n_s^2) + \frac{1}{4\pi n_s^2} (n_1^2 - n_s^2) (n_2^2 - n_s^2) (L_2 - L_1)}{4\pi \left(1 + \frac{n_1^2 - n_s^2}{4\pi n_s^2} L_1\right) \left(1 + \frac{n_2^2 - n_s^2}{4\pi n_s^2} L_2\right)}, \quad (4)$$

где n_1 и n_2 — главные показатели преломления вещества частицы (собственная анизотропия); L_1 и L_2 — постоянные, характеризующие эксцентриситет эллипсоида.

Экспериментально $n_1^2 - n_s^2$ можно найти сопоставлением измеряемых значений Δn и угла ориентации оптической оси раствора (4). Для линейной цепи эта величина может быть вычислена по теории Куна (9)

$$n_1^2 - n_s^2 = \left(\frac{n_s^2 + 2}{3}\right)^2 \frac{4\pi}{v} \frac{3}{5} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (5)$$

где α_1 и α_2 — главные поляризуемости сегмента в вакууме, а $\left(\frac{n_s^2 + 2}{3}\right)^2$ — множитель лоренцова поля внутри макромолекулы.

Получаемые экспериментально (4) значения $n_1^2 - n_s^2$ дают разумные величины для анизотропии сегментов в ряде полимеров.

Для рассматриваемой нами модели молекулярных эллипсоидальных клубков, иммобилизующих растворитель, выражение (4) преобразуется при помощи (1) в выражение

$$g_1 - g_2 = \frac{n_1^2 - n_s^2}{4\pi} + \frac{(n_k^2 - n_s^2)}{16\pi^2 n_s^2 \omega^2} (L_2 - L_1). \quad (6)$$

Принимая во внимание, что $\omega = v\rho N_A/M$, используя (5) и подставляя (6) в (3), получаем:

$$[n] = \frac{2\pi}{225} \frac{bN_A}{\eta_0 DM} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2) + \frac{bM}{120\pi\eta_0 D v \rho^2 N_A} \left(\frac{n_k^2 - n_s^2}{n_s^3}\right)^2 (L_2 - L_1) = [n]_e + [n]_f, \quad (7)$$

где $[n]_e$ и $[n]_f$ — части динамооптической постоянной, обусловленные, соответственно, эффектом собственной анизотропии клубка и эффектом его формы.

Уравнение (7) дает параболическую зависимость величины $[n]$ от показателя преломления растворителя n_s . Подобные кривые были получены в ряде экспериментов с полиизобутиленом (4), полибутадиеном (10), полиметилметакрилатом (10), сополимером дивинила и стирола (11), причем наблюдаемая зависимость была истолкована (4) как эффект формы макромолекулярного клубка, определяемый членом $[n]_f$ уравнения (7).

В своей теории динамооптических явлений в растворах полимер. Кун ⁽¹²⁾ учел лишь эффект собственной анизотропии, ограничившись первым членом уравнения (7).

Мы думаем, что для заданной макромолекулы анизотропия сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ может меняться с изменением растворителя, причем это изменение может быть обусловлено как изменением гибкости цепи, так и анизотропным изменением поляризуемости атомов цепочки с изменением поляризуемости окружающей среды (изменение n_s). Этот последний эффект (эффект «микроформы») требует специального теоретического рассмотрения. В литературе имеются попытки ⁽¹³⁻¹⁵⁾ учета влияния окружающей среды на анизотропию поляризуемости небольшой молекулы, базирующиеся на представлении об анизотропии внутреннего поля. Для молекулы с осевой симметрией в среде с показателем преломления n_s

$$\alpha_1 - \alpha_2 = (\alpha_1^0 - \alpha_2^0) - \frac{n_s^2 - 1}{n_s^2 + 2} (2\alpha_1^0 + \alpha_2^0) e, \quad (8)$$

где α_1^0 и α_2^0 — главные поляризуемости молекулы в вакууме, а e характеризует эксцентриситет эллипсоидальной полости.

Если применить эти рассуждения к сегменту макромолекулы, то, учитывая, что геометрически он эквивалентен удлинненной молекуле с осевой симметрией ($\alpha_2 = \alpha_3$), будем иметь $0 \leq e \leq 1/2$. Поэтому эффект «микроформы» сведется к монотонному уменьшению анизотропии поляризуемости сегмента $\alpha_1 - \alpha_2$ с увеличением показателя преломления растворителя n_s . Очевидно, таким же должен быть и ход зависимости от n_s величины $[n]_e$ уравнения (7), что противоречит экспериментальным данным ^(4, 10, 11). Возможность же учета эффекта «микроформы» применением к отдельному сегменту ⁽¹²⁾ формулы (4), описывающей оптические свойства коллоидной частицы, представляется сомнительной.

Решающими опытами в выяснении вопроса о роли эффекта «микроформы» (т. е. формы молекулярного клубка в целом) должны явиться эксперименты по изучению зависимости величины $[n]$ от молекулярного веса полимера при различных значениях n_s . Действительно, можно показать ^(16, 17), что для линейных макромолекул в растворе имеет место универсальное соотношение

$$[\eta] = \frac{RT}{4M\eta_0 D}, \quad (9)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора (выраженная в см³/г). Комбинация (7) и (9) дает

$$\frac{[n]}{[\eta]} = \frac{[n]_e}{[\eta]} + \frac{[n]_f}{[\eta]}, \quad (10)$$

где

$$\frac{[n]_e}{[\eta]} = 0,11 \frac{b}{kT} \frac{(n_s^2 + 2)^2}{n_s} (\alpha_1 - \alpha_2), \quad (11)$$

$$\frac{[n]_f}{[\eta]} = \frac{1}{30\pi^2 N_A R T} \frac{(n_h^2 - n_s^2)}{n_s^3} (L_2 - L_1) b \frac{M^2}{v}. \quad (12)$$

Кун в своей теории получает выражение для $[n]/[\eta]$, отличающееся от (11) лишь численным коэффициентом и, следовательно, являющееся лишь первым членом уравнения (10).

Так как в одном и том же растворителе для различных фракций одного и того же полимера $\alpha_1 - \alpha_2$ не должно различаться, величина $[n]/[\eta]$ по Куну для данного растворителя не должна зависеть от молекулярного веса. Напротив, соотношение (10) показывает, что

$[n]/[\eta]$, вообще говоря, зависит от молекулярного веса, увеличиваясь с возрастанием последнего за счет члена $[n]_f/[\eta]$, всегда имеющего положительное значение. Член $[n]_e/[\eta]$ может быть как положительным, так и отрицательным (полистирол), в зависимости от знака $\alpha_1 - \alpha_2$. Таким образом, общий характер зависимости $[n]/[\eta]$ от M в данном растворителе определяется соотношением

$$\frac{[n]}{[\eta]} = A + BM^\alpha, \quad (13)$$

где A, B и α — постоянные. Коэффициент α зависит от структуры молекулы, определяясь функцией $v = v(M)$. Для линейной гауссовой цепи ($v \sim M^{1/2}$) можно ожидать $\alpha = 1/2$. Для разных растворителей коэффициент B возрастает с увеличением $n_k - n_s$ и для растворителя $n_s = n_k$ обращается в нуль.

В действительности ряд экспериментов, проделанных с фракциями полибутadiенов (^{10, 11, 18}) и полистиролов в растворителях с показателями преломления, близкими к показателю преломления полимера, показывают приблизительное постоянство $[n]/[\eta]$ с изменением M .

Напротив, опыты с полиизобутиленом в бензине (⁴) ($n_k - n_s = 0,07$) и, в особенности, с полистиролом в бутаноне ($n_k - n_s = 0,21$) обнаруживают значительное возрастание $[n]/[\eta]$ фракций с ростом молекулярного веса в соответствии с выражением (13). Таким образом, факт возрастания $[n]/[\eta]$ с увеличением M является экспериментальным доказательством развиваемых здесь представлений о роли геометрической формы молекулярного клубка в оптических свойствах макромолекулы.

Приняв во внимание, что коэффициент вращательной диффузии

$$D = \frac{kT}{\eta_0 v f_0}, \quad (14)$$

где f_0 — однозначная функция p , получим

$$[n]_f = \frac{M}{120\pi^2 R T} \{(L_2 - L_1) b f_0\} \frac{(n_k^2 - n_s^2)^2}{n_s^3}. \quad (15)$$

Множитель $(L_2 - L_1) b f_0$ является однозначной функцией p . Применение уравнения (15) к экспериментальным данным о зависимости $[n]$ от n_s , полученным для полиизобутилена (⁴) и полиметилметакрилата (¹⁰), дает для этих полимеров значения коэффициента асимметрии клубка в области $2 \leq p \leq 3$, что хорошо согласуется с величиной, предсказываемой статистической теорией линейных цепных молекул (¹⁹).

Физический институт
Ленинградского государственного университета
им. А. А. Жданова
Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
25 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Debye, A. Bueche, J. Chem. Phys., **16**, 573 (1948). ² L. W. Mandelkern, P. J. Flory, *ibid.*, **20**, 212 (1952). ³ В. Н. Цветков, С. Н. Ленин, ДАН, **88**, 49 (1953). ⁴ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, 276, 351 (1945). ⁵ A. Peterlin, H. A. Stuart, Zs. f. Phys., **112**, 1 (1939). ⁶ A. Peterlin, H. A. Stuart, *ibid.*, **112**, 129 (1939). ⁷ I. C. Maxwell, Treatise on Electricity and Magnetism, 1873. ⁸ R. Gans, Ann. d. Phys., **37**, 881 (1912). ⁹ W. Kuhn, H. Grun, Koll. Zs., **101**, 248 (1942). ¹⁰ В. Цветков, А. Петрова, ЖФХ, **23**, 368 (1949). ¹¹ В. Цветков, А. Петрова, ЖТФ, **14**, 289 (1944). ¹² W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **26**, 1394 (1943). ¹³ C. V. Raman, K. S. Krishnan, Proc. Roy. Soc. London (A), **117**, 589 (1928). ¹⁴ Ch. Sadron, J. de Phys. et le Radium, **8**, 481 (1937). ¹⁵ A. Peterlin, H. A. Stuart, Zs. f. Phys., **113**, 663 (1939). ¹⁶ J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **17**, 442 (1949). ¹⁷ W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **36**, 731 (1953). ¹⁸ В. Н. Цветков, А. И. Петрова, П. Я. Поддубный, ЖФХ, **24**, 994 (1950). ¹⁹ W. Kuhn, Koll. Zs., **68**, 2 (1934).