

УДК 678.01:53

КРИТИЧЕСКАЯ ОПАЛЕСЦЕНЦИЯ И ЭНЕРГИЯ КОГЕЗИИ
ПОЛИМЕРОВ*B. E. Эскин, A. E. Нестеров*

В предыдущей статье [1] были отмечены некоторые закономерности, относящиеся к величине средних радиусов действия межмолекулярных сил l и к размерам $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ полимерных клубков вблизи T_k , а также к характеру изменения последних с ростом температуры. Качественное объяснение наблюдаемым явлениям можно найти, исходя из соотношения (4) статьи [1]. Если положить в нем

$$l_0^2 = \frac{l_{11}^2 \delta_{11}}{\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}} \quad (1)$$

и находить величину l_0^2 экстраполяцией графика $l^2 = f(M)$ (рис. 5 статьи [1]) к $M = 0$, то измерение для достаточно высокомолекулярной фракции полимера l и $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ позволяет вычислить

$$a = \frac{2\bar{R}_k^2 - (l^2 - l_0^2)}{l^2 - l_0^2} = \frac{\delta_{11} - \delta_{12}}{\delta_{22} - \delta_{12}}. \quad (2)$$

Величина l_{11} , как показывает изучение критической опалесценции смесей низкомолекулярных жидкостей [2–5], составляет от 10 до 14 Å. Без значительной погрешности можно положить $l_{11} = 12$ Å и вычислить

$$b = \frac{l_0^2}{l_{11}^2} = \frac{\delta_{11}}{\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}}. \quad (3)$$

Энергия когезии растворителя ($\delta_{11}V_1$), в принципе, известна и равна

$$\delta_{11}V_1 = Q - RT_k, \quad (4)$$

где Q — теплота испарения, а V_1 — объем 1 моля растворителя при температуре T_k , R — газовая постоянная. Из (2) и (3) получаем:

$$\delta_{22} = \delta_{11} \left[1 - \frac{a-1}{(a+1)b} \right], \quad \delta_{12} = \delta_{11} \left[1 - \frac{a}{(a+1)b} \right], \quad (5)$$

или на 1 моль мономерных звеньев полимера

$$\delta_{22}V_2 = (Q - RT_k) \frac{V_2}{V_1} \left[1 - \frac{a-1}{(a+1)b} \right], \quad (6)$$

где $V_2 = \bar{v}M_0$, M_0 — молекулярный вес мономерного звена, \bar{v} — парциальный удельный объем полимера в растворе. Значения теплот испарения Q , необходимые для вычисления $(\delta_{22}V_2)$, брали по данным [6]. При этом величины Q высококипящих растворителей (ароматические спирты, тетраглицин, декалин), приводимые в [6] для температур кипения, пересчитывали

для температуры T_k , используя коэффициент $(1/Q) \cdot (dQ/dT) = -1,55 \cdot 10^{-3}$, обычный для высококипящих ароматических соединений.

В табл. 1 представлен результат вычисления $(\delta_{22}V_2)$ для полимеров, исследованных авторами [7, 8], и полистирола [9, 10]. Из данных табл. 1

Таблица 1

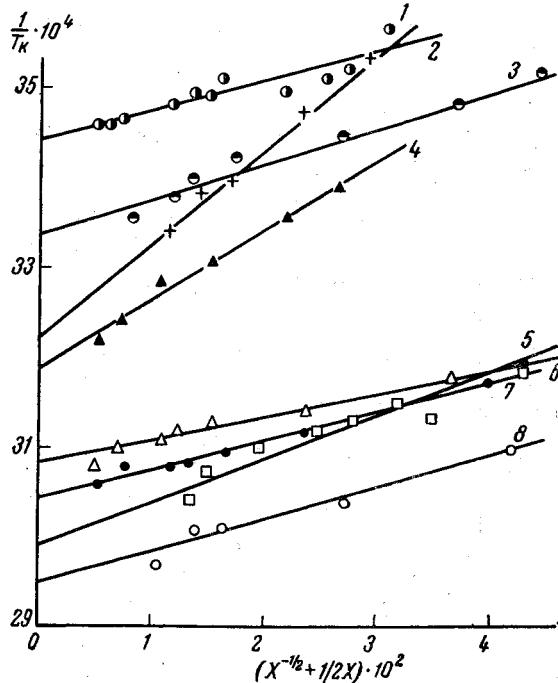
Энергия когезии полимеров ($\delta_{22}V_2$), вычисленная на 1 моль мономерных звеньев

Поли- мер	Растворитель	ϵ	$(\delta_2 V_2)$ кал/моль			
			критическая опалесценция	по Φ_1	набуха- ние, вязкость	по аддитив- ной схеме
ПВН	Фенилэтиловый спирт	--	11 400	11 400	--	13 000 [17]
	Бензиловый спирт	13,1	12 000	10 740	--	
	Толуол — декалин	2,3	8 800	7 850	--	
ПНМА	Фенилэтиловый спирт	--	21 000	14 000	--	16 800 [17]
	Бензиловый спирт	13,1	20 000	13 800	--	
	Тетрагидрофуран	2,7	16 000	10 600	--	
	Толуол	2,4	13 400	9 100	--	
ПБМА	Изопропиловый спирт	18,3	9100 --9700	9 430	10 750 [16] 11 000 [19]	10 400 [17]
ПС	Циклогексан	2,02	4200 --4560 [9,10]	3 780 [9,10]	7 450 [20] 8 100 [21]	6 450 [18] 8 200 [17]

следует, что нелинейность зависимости $l^2 = f(M)$ в области больших M (см. [1]) практически не оказывается на определении $(\delta_{22}V_2)$. Энергия когезии ($\delta_{22}V_2$), вычисленная для фракций полибутилметакрилата (ПБМА), поли- β -нафтилметакрилата (ПНМА) и полистирола (ПС) различного молекулярного веса, не зависит от M сколько-нибудь существенным образом. Определение $(\delta_{22}V_2)$ для поли- β -ванильнафталина (ПВН) и ПНМА приводит к большим значениям энергии когезии в полярных растворителях (спирты) по сравнению с величиной $(\delta_{22}V_2)$ в неполярных или слабо-полярных растворителях. Различие значений $(\delta_{22}V_2)$ для данного полимера в таких растворителях достигает 50% и не может быть отнесено за счет неточности, связанной с выбором значения l_{11} . Заметим, что использование вместо $l_{11} = 12 \text{ \AA}$ значений 11 или 13 \AA приводит (в самом неблагоприятном случае) к погрешности в $(\delta_{22}V_2)$, не превышающей 20%.

В теории критической опалесценции жидких смесей (растворов полимеров) Дебая [11] в качестве сил, действующих между молекулами, принимаются дисперсионные силы и не предусматривается зависимость δ_{22} от природы растворителя. В растворах с сильно полярным растворителем (величину диэлектрической постоянной ϵ см. табл. 1) между молекулами действуют также дипольные силы. Известно, что специфическое взаимодействие с растворителем изменяет в ряде случаев подвижность атомных групп в боковых привесках полимерных молекул и равновесные «невозмущенные» размеры клубков в θ -растворителе (по данным динамического двойного лучепреломления, вязкости и светорассеяния растворов, см. [12]), т. е. изменяет характер «близкодействия» в полимерной цепи. Известно также, что сумма показателя преломления растворителя и инкремента dn/dc раствора несколько варьируется в различных растворителях и не всегда равна показателю преломления сухого полимера. Это указывает на возможность некоторого влияния растворителя на среднюю поляризуемость звеньев полимерной цепи. Из перечисленных явлений следует, что окружение из сильно полярных молекул растворителя способно, по-видимому, влиять на распределение электронной плотности в звене полимерной цепи, что может, в принципе, изменить и энергию взаимодействия между звеньями, т. е. δ_{22} . Поэтому зависимость энергии когезии данного

полимера ($\delta_{22}V_2$) от природы растворителя нельзя считать исключенной. На данном этапе исследования представляется все же целесообразным отдавать предпочтение значениям ($\delta_{22}V_2$), полученным в слабополярных растворителях. Эти значения вполне удовлетворительно согласуются с дан-



Зависимость T_k^{-1} от $((1/x^{1/2}) + 1/2x)$ для исследованных систем полимер — растворитель:

1 — поли- β -винилинафталин — смесь толуол — декалин,
2 — полибутилметакрилат — изопропиловый спирт, 3 — поли- β -нафтилметакрилат — тетралин, 4 — поли- β -нафтилметакрилат — толуол, 5 — поли- β -винилинафталин — фенилэтиловый спирт, 6 — поли- β -нафтилметакрилат — бензиловый спирт, 7 — поли- β -нафтилметакрилат — фенилэтиловый спирт, 8 — поли- β -винилинафталин — бензиловый спирт.

ными другими методами. Последние основаны на использовании для теплоты смешения ΔH_c известного соотношения

$$\Delta H_c = (\delta_{11}^{1/2} - \delta_{22}^{1/2})^2 v_2^2 V_1 \quad (7)$$

(v_2 — объемная доля полимера в растворе), предполагающего $\delta_{12} = (\delta_{11}\delta_{22})^{1/2}$, что справедливо в том случае, когда когезия обусловлена исключительно дисперсионными силами. В термодинамической теории растворов полимеров Флори [13] теплота растворения 1 моля растворителя принимается равной

$$\Delta H_c = R\theta\psi_1 v_2^2. \quad (8)$$

Входящие в (8) термодинамический параметр ψ_1 и температура θ определяются по начальной ординате и наклону графика зависимости T_k^{-1} от отношения молярных объемов полимера и растворителя x [13, 14]

$$\frac{1}{T_k} = \frac{1}{\theta} \left[1 + \frac{1}{\psi_1} \left(\frac{1}{x^{1/2}} + \frac{1}{2x} \right) \right]. \quad (9)$$

На рисунке приведен график зависимости $T_k^{-1} = f(x)$ для исследованных полимеров, по которому вычисляли θ и ψ_1 . Комбинируя (7) и (8),

можно определить энергию когезии полимера

$$\delta_{22} V_2 = V_2 \left[\delta_{11}^{1/2} - \left(\frac{R\theta\psi_1}{V_1} \right)^{1/2} \right]^2. \quad (10)$$

Общепринятым является определение плотности энергии когезии полимеров δ_{22} по набуханию их в различных растворителях. Следуя указанному методу, δ_{22} находят по положению максимума кривой набухания как

Таблица 2
Разность плотностей энергий когезии ($\delta_{22} - \delta_{12}$), относительные размеры клубков $(\bar{R}_K^2/\bar{R}_0^2)^{1/2}$ и относительная величина радиуса действия межмолекулярных сил $l/(\bar{R}_K^2)^{1/2}$

Полимер	$M_w \cdot 10^{-6}$	Растворитель	$\frac{\delta_{22} - \delta_{12}}{\delta_{11}}$	$(\bar{R}_K^2/\bar{R}_0^2)^{1/2}$	$l/(\bar{R}_K^2)^{1/2}$
ПВН	1,12	Фенилэтиловый спирт	0	0,65	0,10
	1,12	Бензиловый спирт	0,017	0,41	0,33
ПС [8]	1,0	Циклогексан	0,025	0,47	0,38
ПВН	1,12	Толуол — декалин	0,044	0,36	0,64
ПС [9]	2,8	Циклогексан	0,047	0,30	0,45
ПНМА	2,6/5,2	Фенилэтиловый спирт	0,013	0,24	0,57/0,61
	2,6/5,2	Бензиловый спирт	0,017	0,24	0,62/0,57
	2,6/5,2	Тетралин	0,036	0,18	1,01/1,0
	2,6/5,2	Толуол	0,050	0,19	1,17/1,16

функции величины $[V_1^{1/2}(\delta_{11}^{1/2} - \delta_{22}^{1/2})]$. Принято считать, что максимум набухания соответствует равенству плотностей энергии когезии полимера и растворителя $\delta_{22} = \delta_{11}$ [15]. Видоизменением этого метода является определение δ_{22} по максимуму кривой зависимости характеристической вязкости полимера $[\eta]$ от той же величины $[V_1^{1/2}(\delta_{11}^{1/2} - \delta_{22}^{1/2})]$ [16]. Для определения δ_{22} предложено также использовать аддитивность этой величины по отношению к плотностям энергии когезии атомных групп, составляющих звено полимерной цепи [17, 18].

Величины $(\delta_{22} V_2)$, полученные методом критической опалесценции, сопоставлены в табл. 1 с данными, полученными для тех же полимеров перечисленными выше методами. Согласие можно считать вполне удовлетворительным во всех случаях, кроме полистирола.

Вычисление на основе соотношений (2) — (5) величин δ_{22} и δ_{12} позволяет сопоставить значения $(\bar{R}_K^2)^{1/2}$ и l вблизи T_K с разностью плотностей энергии когезии полимерных молекул друг с другом и с молекулами растворителя $\delta_{11}^{-1}(\delta_{22} - \delta_{12}) = 1 / (a + 1)b$.

В табл. 2 можно видеть, что для данного полимера относительные размеры клубков $(\bar{R}_K^2/\bar{R}_0^2)^{1/2}$ наибольшие в том растворителе, где разность $(\delta_{22} - \delta_{12})$ минимальна. Действительно, набухание макромолекулы в растворителе должно возрастать с увеличением энергии взаимодействия полимер — растворитель, измеряемой величиной δ_{12} . Поскольку согласно (5) $\delta_{12} \leq \delta_{22}$, набухание максимальное при $\delta_{12} = \delta_{22}$. Условие $\delta_{11} = \delta_{22}$, соответствующее максимуму кривых вязкости $[\eta]$ и набухания спиртных полимеров, сводится к $\delta_{12} = \delta_{22}$ при допущении $\delta_{12} = (\delta_{11}\delta_{22})^{1/2}$, справедливом (как указывалось выше) лишь в случае чисто дисперсионной природы сил межмолекулярного взаимодействия. Средний радиус действия меж-

молекулярных сил l имеет при $\delta_{12} = \delta_{22}$ наименьшую относительную величину $l / (\bar{R}_k^2)^{1/2}$, что вполне естественно, ибо по мере сближения δ_{12} и δ_{22} утрачивает свое значение связь полимерных звеньев в цепи, а при $\delta_{12} = \delta_{22}$ величина l в растворе мало отличается от l_{11} в растворителе (ПВН в фенилэтиловом спирте [7]). Таким образом, можно отметить определенную корреляцию между величиной $(\delta_{22} - \delta_{12})$, с одной стороны, и значениями $(\bar{R}_k^2)^{1/2}$ и l , с другой. При установлении такой корреляции неполярные полимеры (ПВН, ПС) можно объединить в одну группу (табл. 2).

Таблица 3

Величина $(1/\delta_{11})(\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12})$ и теплота растворения $(R\theta\psi_1)$ для исследованных систем полимер — растворитель

Полимер	Растворитель	$\frac{\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}}{\delta_{11}}$	ψ_1	$\theta, ^\circ\text{K}$	$R\theta\psi_1$
ПС	Циклогексан	0,41	0,93	305	567
	Этилциклогексан	0,38	0,62	345	426
ПДМС	Тетралин	0,38	1,04	321	660
ПБМА	Изопропанол	0,58	1,20	290	700
ПВН	Бензиловый спирт	0,36	0,87	339	588
	Фенилэтиловый спирт	0,33	0,64	335	427
	Толуол — декалин	0,24	0,32	310	200
ПНМА	Бензиловый спирт	0,164	1,26	324	820
	Фенилэтиловый спирт	0,116	0,94	329	618
	Тетралин	0,103	0,88	300	526
	Толуол	0,094	0,42	313	262

Представляет также интерес сопоставить величину $\delta_{11}^{-1}(\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}) = 1/b$, получаемую из критической опалесценции, с произведением $R\theta\psi_1$, определяющим согласно Флори [13] теплоту растворения 1 моля растворителя в бесконечном количестве полимера (в соотношении (8) $v_2 \rightarrow 1$). Как видно из табл. 3, величины $(1/\delta_{11})(\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12})$ и $(R\theta\psi_1)$ для данного полимера в различных растворителях изменяются симбатично. Количественного совпадения между $(R\theta\psi_1)$ и $(\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12})V_1$, однако, нет. Причина состоит, по-видимому, в несовершенстве теории Флори, согласно которой $(\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12})V_1 = RT_kx^{-1}v_{2k}^{-2}$ (см. [11]). В работах [9] и [1] уже отмечалось существенное превышение критической объемной доли полимера v_{2k} ее значения $(1 + \sqrt{x})^{-1}$, предпisyываемого теорией, на что в другой связи указывал ранее Флори [14]. Заметим, что в тех случаях, когда экспериментальное значение v_{2k} превосходит теоретическое примерно в 2 раза, величины $(\delta_{22}V_2)$, вычисленные по Флори (ψ_1 и θ) и по данным критической опалесценции растворов, согласуются еще вполне удовлетворительно (ПВН, ПБМА, ПС — табл. 1). Когда указанные значения v_{2k} отличаются примерно в 4 раза, такого согласия уже нет (ПНМА).

Проведенные сопоставления позволяют полагать, что определяемые методом критической опалесценции молекулярные величины отражают реальные свойства полимерных клубков в растворе. Этот метод можно, таким образом, использовать не только для изучения структурных свойств макромолекул вблизи T_k , но и для определения плотности энергии когезии полимерных молекул друг с другом (δ_{22}) и с молекулами растворителя (δ_{12}). Дальнейшие исследования покажут, в какой мере этот метод применим для изучения влияния растворителя на когезию полимерных молекул друг с другом (δ_{22}). В то же время мы не располагаем пока достаточ-

ным материалом для сопоставления свойств различных полимеров вблизи T_c . Для этого необходимо исследовать критическую опалесценцию нескольких полимеров в одном и том же растворителе. Предварительные данные подобного рода (ПВН и ПНМА) показывают, что такое изучение может быть полезным.

Выходы

1. Вычисление по критической опалесценции растворов энергии когезии полимеров ($\delta_{22} V_2$) приводит к значениям, как правило, удовлетворительно согласующимся с данными, полученными другими методами.

2. Экспериментально установлена корреляция между разностью плотностей энергий когезии полимерных молекул друг с другом и с молекулами растворителя ($\delta_{22} - \delta_{12}$), с одной стороны, средними радиусами действия межмолекулярных сил в растворе l и размерами полимерных клубков ($\bar{R}_c^2)^{1/2}$, с другой.

3. Установлена также симбатность в изменении теплот растворения ($R\theta\psi_1$) и величин ($\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}$) для данного полимера в различных растворителях.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 VI 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 8, 1045, 1966.
2. P. Debye, B. Chu, H. Kaufmann, J. Chem. Phys., 36, 3378, 1962.
3. B. Chu, J. Phys. Chem., 67, 1969, 1963.
4. P. Debye, D. Caulfield, J. Basha, J. Chem. Phys., 41, 226, 3051, 1964.
5. B. Chu, J. Amer. Chem. Soc., 86, 3557, 1964.
6. Organic solvents, N. Y., Intersci. Publ., 1955.
7. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1241, 1965.
8. В. Е. Эскин, А. Е. Нестеров, Высокомолек. соед., 7, 1359, 1965.
9. P. Debye, H. Coll, D. Woermann, J. Chem. Phys., 33, 1746, 1960.
10. P. Debye, B. Chu, D. Woermann, J. Chem. Phys., 36, 1803, 1962.
11. P. Debye, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, М., 1964.
13. A. R. Shultz, P. J. Flory, J. Amer. Chem. Soc., 75, 3888, 1953.
14. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
15. Д. Джи, Химия больших молекул, сб. 1. Изд. иностран. лит., 1948, стр. 137.
16. D. Mangaray, S. K. Bhatnagar, S. B. Rath, Makromolek. Chem., 67, 75, 1963.
17. P. A. Small, J. Appl. Chem., 3, 71, 1953.
18. C. W. Bunn, J. Polymer Sci., 16, 323, 1955.
19. D. Mangaray, S. Patra, P. C. Roy, Makromolek. Chem., 81, 173, 1965.
20. R. B. Richards, Trans. Faraday Soc., 42, 20, 1946.
21. D. Mangaray, S. Patra, S. Rashid, Makromolek. Chem., 65, 39, 1963.

CRYTICAL OPALESCENCE AND COHESION ENERGY OF POLYMERS

V. E. Eskin, A. E. Nesterov

Summary

It was developed the method of determination of cohesion energy of polymers on the crytical opalescence of their solutions. The cohesion energy values (per mole of monomeric units) for a number of polymer-solvent systems usually correspond to ones get with other methods. The cohesion energy of given polymer is turned out to be on 50% higher in polar solvents (alkohols) than in solvents little no polarity. By experiment it was shown the correlation of the difference between cohesion energy density of polymer molecules and of polymer and solvent molecules ($\delta_{22} - \delta_{12}$) from one side and average radii of intermolecular forces in solution and polymer coils dimentions ($\bar{R}_c^2)^{1/2}$ near T_c from the other side. It was also established ($R\theta\psi_1$), for given polymer change in parallel with ($\delta_{11} + \delta_{22} - 2\delta_{12}$) values in different solvents.