

УДК 541.64:539.2:532.77

О НЕКОТОРЫХ ПРОЯВЛЕНИЯХ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ*В. Е. Эскин, У. Жураев, Т. Н. Некрасова*

Измерены парциальный удельный объем \bar{v} и число молекул растворителя N_s , сорбируемых звеном полимерной цепи для ПИБ, ПС, поли-2,4-диметилстирила, поли- α -метилстирила, полидиметилсилоксана в различных растворителях. Обнаружено, что плотность упаковки полимера в растворе \bar{v}^{-1} увеличивается с ростом числа сорбированных молекул растворителя. Величина N_s возрастает с улучшением термодинамического качества растворителя. Обнаружен симбатный ход \bar{v} и N_s с изменением параметра растворимости растворителя δ_1 ; N_s и \bar{v} проходят через максимум при $\delta_1 = \delta_2$.

Наиболее широко известное свойство полимерных молекул, связанное с влиянием растворителя,— изменение степени их набухания в растворе. Коэффициент набухания α , характеризующий увеличение радиуса инерции клубка сравнительно с его невозмущенной величиной $R = \alpha R_0$, определяется свободной энергией смещения полимера с растворителем. Это и относящиеся к нему явления получили исчерпывающую трактовку в известной термодинамической теории растворов полимеров Флори [1] (см. также [2]). Влияние растворителя на средние размеры клубков легко обнаруживается по величине характеристической вязкости $[\eta]$ данного полимера: $[\eta] \sim \alpha^3$. Значительно менее исследованный аспект взаимодействия полимер — растворитель связан с явлениями, протекающими в непосредственном окружении каждого звена полимерной цепи. Причина состоит в меньшей доступности этого круга явлений экспериментальному наблюдению, с одной стороны, и в сложности физико-химических процессов, лежащих в их основе, — с другой. Количественными характеристиками непосредственного взаимодействия звеньев макромолекулы с окружающими их молекулами растворителя могут служить: парциальный удельный объем полимера в растворе \bar{v} , отражающий плотность его молекулярной упаковки, и число молекул растворителя N_r , сорбируемых (в среднем) одним звеном цепи, позволяющее судить о структуре первой координационной сферы звена макромолекулы.

Результаты исследований, посвященных второму аспекту взаимодействия полимер — растворитель, могут, по нашему мнению, быть полезны тем разделам химии и физической химии высокомолекулярных соединений, интересы которых сосредоточены на процессах, связанных с отдельными звеньями цепной молекулы (включая ближайшее окружение) и в меньшей степени — с конфигурацией цепи в целом. Сюда относятся реакции в полимерных цепях, матричный синтез, каталитическое и ферментативное действие макромолекул и некоторые другие.

Для описания взаимодействия полимер — растворитель привлекают обычно такие величины, как экспериментально определимые энталпия ΔH_{cm} и свободная энергия смещения ΔF_{cm} , показатель a в соотношении характеристическая вязкость — молекулярный вес

$$[\eta] = K_v M_w^a, \quad (1)$$

саму величину $[\eta]$ в том или ином растворителе, параметры растворимости δ_1 и δ_2 (квадрат которых равен плотности энергии E молекулярной когезии в жидкости: $\delta^2 = E/V_1$, молекулярные размеры обоих веществ, выражаемые их мольными объемами V_1 и V_2 . Все эти величины так или иначе влияют на обсуждаемые взаимодействия, но далеко не в равной мере. Кроме того, исследование связи между \bar{v} , N_s и всей совокупностью указанных параметров достаточно сложно. Практическое использование обнаруживаемых взаимосвязей будет облегчено, если при описании взаимодействия полимер — растворитель использовать те из перечисленных величин, что не требуют экспериментального определения, так как имеются в справочных изданиях (δ_1 , δ_2 , a), либо легко доступны для измерения ($[\eta]$).

В данной статье мы приводим результаты изучения для ряда полимеров (ПС; поли-2,4-диметилстирола (ПДМС); поли- α -метилстирола (П α МС); ПИБ; полидиметилсилоксана (ПДМСО)) зависимости \bar{v} и N_s от δ_1 , a и $[\eta]$, позволившего установить некоторые общие свойства межмолекулярных взаимодействий, проявляющиеся в соотношении между этими величинами.

ПС получали радикальной полимеризацией в блоке при 50° с перекисью бензоила. Образец был расфракционирован методом дробного осаждения из раствора в бензole метанолом на 16 фракций. Изучали фракцию с $M_w = 175\ 000$.

П α МС готовили анионной полимеризацией в растворе ТГФ при -78° с нафтилиннатрием. Молекулярная масса образца — 110 000*.

ПДМСО представлял промышленный образец марки СКТН-Г с молекулярной массой 60 000.

Характеристики образцов ПИБ и ПДМС даны в [3, 4].

Таблица 1

Параметры растворимости, мольные объемы и дипольные моменты изучаемых растворителей

Растворитель, №	Название растворителя	δ_1	V_1 при 20°	μ	Растворитель, №	Название растворителя	δ_1	V_1 при 20°	μ
1	Гексен-1	7,4	125	0,4	12	Бутилбутират	7,8	168	2,2
2	Циклогексан	8,2	108	0,0	13	Бутилацетат	8,5	132	1,8
3	Изопропилбензол	8,6	139	0,4	14	Хлороформ	9,2	80	1,2
4	Тетрахлорметан	8,6	96	0,0	15	Хлорбензол	9,5	102	1,6
5	Декалин	8,8	156	0,0	16	1,2-Дихлорэтан	10,0	87	1,8
6	n-Ксиол	8,8	123	0,0	17	o-Дихлорбензол	10,0	112	2,6
7	Этилбензол	8,9	123	0,4	18	Гексан	7,2	131	0,0
8	Толуол	8,9	106	0,6	19	Гептан	7,5	146	0,0
9	Бензол	9,2	89	0,0	20	Октан	7,6	162	0,0
10	Диоксан	10,0	86	0,4	21	Декан	7,8	195	0,0
11	Фенилциклогексан	10,1	160	0,6	22	Додекан	7,9	228	0,0

Использованные растворители перечислены в табл. 1, в которой приведены их параметры растворимости δ_1 , мольные объемы V_1 и дипольные моменты μ . Для измерений растворители очищали перегонкой. Процедура измерения \bar{v} полимеров была та же, что в работе [3]. Определение N_s , сорбируемых звеном полимерной цепи, проводили по методике, предложенной Ланге [5] (см. также [6]).

Известно, что наилучшим образом смешиваются вещества с близкими значениями параметров δ_1 и δ_2 . По мере увеличения разности $\delta_1 - \delta_2$ взаимная растворимость ухудшается. Это свойство обусловлено тем обстоятельством, что $\Delta H_{cm} \sim (\delta_1 - \delta_2)^2$ [7]. Здесь уместно заметить, что сопоставление тех или иных свойств полимеров в растворе с величиной δ_1 целесообразно проводить в ряду растворителей с неполярными молекулами. Причина состоит в том, что для веществ с полярными молекулами не

* Авторы благодарят А. Ф. Подольского за предоставление полимера.

действителен постулат Ван-Лаара о среднегеометрической величине плотности энергии смешанных взаимодействий: $\delta_{12}^2 \equiv E_{12}/V_{12} = (E_1/V_1 \cdot E_2/V_2)^{1/2}$, оправдывающийся, по-видимому, лишь в случае дисперсионных межмолекулярных сил. Использование в подобных сопоставлениях данных, полученных в полярных растворителях, искажает картину и затрудняет выявление общих закономерностей [3]. В связи с этим мы ограничимся здесь обсуждением результатов, относящихся к растворам полимеров в неполярных или слабополярных растворителях ($\mu \leq 0,5$ дебая), приводя в табл. 2 данные измерений также и для полярных растворителей.

Таблица 2

Число N_s молекул растворителя, сорбированных звеном цепи, и парциальный удельный объем v исследованных полимеров в различных растворителях

ПС ($T=30^\circ$)			ПДМС ($T=20^\circ$)			ПаМС ($T=25^\circ$)			ПДМСО ($T=30^\circ$)			ПИБ ($T=25^\circ$)		
Раство- ритель*	N_s	v	Раство- ритель*	N_s	v	Раство- ритель*	N_s	v	Раство- ритель*	N_s	v	Раство- ритель*	N_s	v
5	0,6	0,943	4	1,8	0,949	2	0,5	0,884	5	0,5	1,007	1	0,5	1,057
6	1,5	0,922	6	1,2	0,951	3	1,0	0,885	8	0,6	1,022	2	0,6	1,082
7	1,2	0,920	8	2,0	0,954	5	1,2	0,883	15	0,4	1,011	4	0,3	1,088
8	1,6	0,921	9	1,8	0,954	8	1,2	0,874	18	—	1,018	12	0,0	1,107
9	1,5	0,915	10	0,3	0,966	9	1,4	0,869	19	—	1,026	14	0,3	1,098
10	1,6	0,930	13	1,7	0,952	10	0,9	0,887	20	—	1,025	17	0,65	1,095
11	0,4	0,933	16	0,8	0,963	14	1,2	—	21	—	1,030	—	—	—
14	1,8	0,926				16	0,7	—	22	—	1,037			

* Номер растворителя см. в табл. 1.

Величину определяющего растворимость параметра δ_1 можно с равным успехом использовать в качестве критерия термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру. Это становится очевидным при рассмотрении зависимости показателя a в соотношении (1) или величины $[\eta]$ для одной из фракций полимера от δ_1 (рис. 1). Обе кривые имеют при $\delta_1=\delta_2$ выраженный максимум, которому отвечает наибольший коэффициент набухания клубков α . Аналогичные зависимости получены и для других исследованных полимеров. Отметим, что на графиках $[\eta]=f(\delta_1)$ для ПИБ и ПДМСО точки, отвечающие растворителям с молекулами цепного строения (нормальные алканы), образуют отдельную ветвь графика, в чем проявляется существенно иная по сравнению с компактными молекулами энтропия и энталпия растворения полимера. Изучение зависимости $[\eta]=f(\delta_1)$ служит одним из методов определения плотности энергии когезии для полимера (или величины δ_2 [8]).

Плотность молекулярной упаковки полимера (его характеризует обратная величина парциального удельного объема в растворе \bar{v}^{-1}) зависит как от энергетических, так и от геометрических факторов, определяющих смешение с растворителем. О величине последних (размеры и форма молекул) известно пока очень мало и на некоторых из них мы остановимся ниже. Связь между \bar{v} и энергетическими величинами ясна из общего соотношения, учитывающего вклад изменения объема при смешении ΔV_{cm} (наряду с изменением внутренней энергии ΔU_{cm}) в энталпию ΔH_{cm}

$$(\Delta H_{cm})_p = (\Delta U_{cm})_v + T(\partial p / \partial T)_v (\Delta V_{cm})_p \quad (2)$$

(множитель при ΔV_{cm} близок к внутреннему давлению в жидкости: $I(\partial p / \partial I)_v \approx p_i$ [9]). Поскольку величина $\Delta U_{cm} = (\delta_1 - \delta_2)^2$ заведомо положительна, величина второго, «упаковочного» члена в соотношении (2) определяет знак энталпии смешения. На рис. 2 изображена зависимость

относительной разности $\Delta\bar{v}/\bar{v}$ между парциальным удельным объемом полимера в данном растворителе и в том, для которого $\delta_1=\delta_2$, от $(\delta_1-\delta_2)^2$ в растворах ПИБ, где эта зависимость выражена наиболее четко. Нижняя ветвь графика отвечает алканам, имеющим отрицательную энталпию смешения с ПИБ (уменьшение \bar{v}). Из линейной зависимости $\Delta\bar{v}/\bar{v}$ от $(\delta_1-\delta_2)^2$ вытекает, что вклад в ΔH_{cm} , связанный с изменением молекулярной упаковки полимера при растворении, также пропорционален $(\delta_1-$

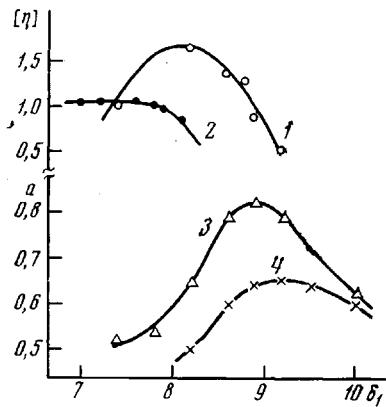


Рис. 1

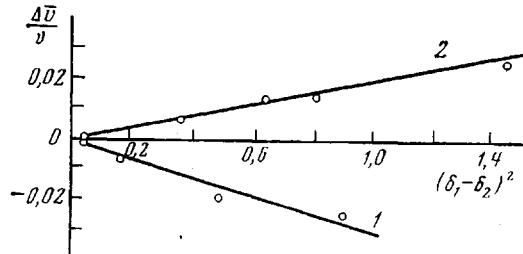


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $[\eta]$ фракций ПИБ с $M_w=2,3 \cdot 10^5$ от δ_1 растворителя для *n*-алканов (2) и растворителей с молекулами компактной структуры (1). Зависимость показателя a в соотношении (1) δ_1 растворителя для ПДМС (3) и ПхМС (4)

Рис. 2. Зависимость $\Delta\bar{v}/\bar{v}$ от $(\delta_1 - \delta_2)^2$ для ПИБ в *n*-алканах (1) и в других растворителях (2)

$-\delta_2)^2$. Наклон графика $\Delta\bar{v}/\bar{v}=f(\delta_1-\delta_2)^2$ имеет порядок $10^{-2} \text{ см}^3/\text{кал}$ обратной величины внутреннего давления в растворителях, как это и следует из соотношения (2).

Можно предполагать, что более интенсивному взаимодействию полимера с растворителем соответствует более плотная молекулярная упаковка полимера. Если это так, то величина \bar{v} должна убывать с улучшением термодинамического качества растворителя, т. е. с ростом показателя a в соотношении (1), что и наблюдается на опыте (рис. 3) (см. также [10]). Следует иметь в виду, что разброс точек на рис. 3 (и других рисунках) в большой степени обусловлен пренебрежением при подобных построениях влиянием на данную величину других факторов, о которых упоминалось выше, и выделением лишь одного в качестве определяющего.

С плотностью молекулярной упаковки полимера тесно связана величина N_s . Исходя из общих соображений, следует ожидать возрастания N_s с улучшением термодинамического качества растворителя, что, действительно, подтверждает опыт: N_s растет с увеличением показателя a в соотношении (1) (рис. 4). Одновременно можно полагать, что с числом сорбированных молекул растворителя плотность упаковки полимера возрастает, чему соответствует уменьшение \bar{v} . Именно такой характер зависимости \bar{v} от N_s наблюдался на опыте (рис. 5).

Наконец, эксперимент обнаруживает симметричный ход N_s и \bar{v}^{-1} с изменением δ_1 : обе величины проходят через максимум при $\delta_1=\delta_2$ (рис. 6). Для ПИБ и ПДМС зависимости $\bar{v}^{-1}=f(\delta_1)$ имеют более сложный вид: точки, отвечающие растворителям с отрицательной величиной ΔH_{cm} , образуют на графиках отдельную (восходящую) ветвь (уменьшение \bar{v} с ростом разности $\delta_1-\delta_2$ (рис. 2).

В литературе можно встретить утверждения о том, что большой объем молекул растворителя V_1 приводит к более рыхлой молекулярной упаковке

ке полимера (к увеличению \bar{v}). Внимательный анализ приведенного в данном сообщении экспериментального материала приводит к заключению, что такое утверждение правомерно лишь при сравнении значений \bar{v} , относящихся к растворителям одинакового термодинамического качества (близкая величина a). Последний фактор играет решающую роль для плотности упаковки полимера. Для ПС, например, в двух θ -растворителях — циклогексане и декалине — величина \bar{v} практически одинакова,

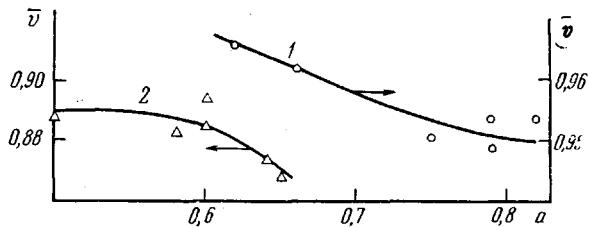


Рис. 3. Зависимость \bar{v} от показателя a для ПДМС (1) и П α МС (2)

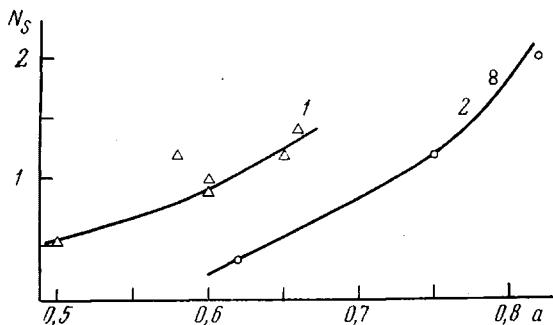


Рис. 4. Зависимость N_s от показателя a для П α МС (1) и ПДМС (2)

хотя мольный объем последнего значительно больше. То же относится к таким растворителям для ПС, как диоксан и фенилциклогексан, а также диоксан и декалин для П α МС и *n*-дихлорбензол и *n*-декан для ПДМС. В то же время для ПДМСО значение \bar{v} меньше в декалине, чем в бензole, несмотря на меньший мольный объем последнего и близкое термодинамическое качество этих двух растворителей (по величине $[\eta]$). На примере ПДМСО можно убедиться, что в случае полярности звена цепи полимера не имеют места общие соотношения между качеством растворителя (a , $[\eta]$) и величинами \bar{v} и N_s , установленные для неполярных или слабополярных полимеров. К аналогичному эффекту приводит и полярность молекул растворителя, что проявляется в более значительном разбросе точек на рисунках. Причину следует искать во взаимодействиях между постоянными молекулярными диполями и индуцированными ими в ближайшем окружении. Поскольку в настоящее время не разработаны еще методы учета подобных взаимодействий, трудно указать причины их большего или меньшего «возмущающего» действия. Заметим также, что Аллрей с соавторами [11], указавший на связь между $[\eta]$ полимера и плотностью энергии когезии в нем и в растворителе, отметил возможное влияние на взаимодействие с полярным полимером донорно-акцепторных свойств полярных растворителей (в отличие от неполярных). Таким образом, полярность полимера или растворителя (а тем более того и другого) вносит в их взаимодействие целый ряд усложняющих эффектов, изучение которых находится лишь на стадии гипотетического истолкования.

О влиянии растворителя на равновесную гибкость цепей (невозмущенные размеры) ПДМС мы сообщали ранее [11]. Интересно отметить, что в отличие от ПДМС улучшение термодинамического качества растворителя приводит не к увеличению, а к уменьшению равновесной гибкости цепей П α МС*. Таким образом, данные, полученные для ряда полимеров,

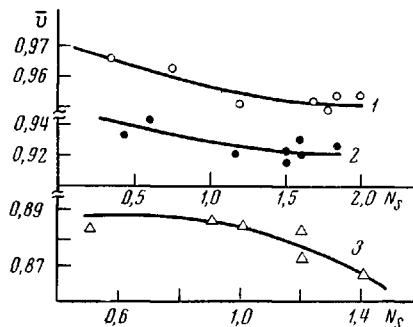


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость $\bar{\nu}$ от N_s для ПДМС (1), ПС (2) и П α МС (3)

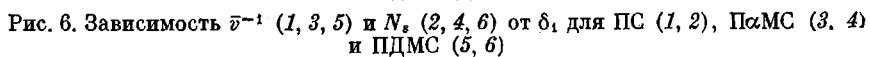


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость $\bar{\nu}^{-1}$ (1, 3, 5) и N_s (2, 4, 6) от δ_1 для ПС (1, 2), П α МС (3, 4) и ПДМС (5, 6)

позволяют заключить, что взаимодействие полимер — растворитель определяет не только число сорбируемых звеньями цепи молекул растворителя и через него плотность молекулярной упаковки полимера в растворе, но в ряде случаев и равновесную гибкость его цепей. Для неполярных полимеров в неполярных (или слабополярных) растворителях параметр δ_1 (наряду с энталпийным параметром k_1 , [10]) в значительно большей степени, чем другие свойства растворителя, ответствен за величины N_s и $\bar{\nu}$. В частности, обе последние величины имеют максимум при равенстве параметров растворителя и полимера.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. B. Н. Цветков, B. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах. «Наука», 1964, гл. 1.
3. Т. Н. Некрасова, B. Е. Эскин, Высокомолек. соед., A15, 2429, 1973.
4. B. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Жураев. Высокомолек. соед., A17, 2682, 1975, Europ. Polymer J., 11, 341, 1975.
5. H. Lange, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 199, 128, 1964.
6. B. Е. Эскин, Рассеяние света растворами полимеров, «Наука», 1973, стр. 193.
7. J. Hildebrand, R. Scott, The Solubility of Non-electrolytes, N. Y., 1949.
8. D. Margaray, Makromolek. Chem. 65, 29, 39, 1963; 67, 75, 1963; 81, 173, 1965; 84, 225, 1965.
9. G. Allen, G. Gee, J. Wilson, Polymer, 1, 456, 1960.
10. B. Е. Эскин, Т. Н. Некрасова, У. Жураев, Докл. АН СССР, 211, 908, 1973.
11. T. Alfrey, A. J. Goldberg, J. A. Price, J. Colloid. Sci., 5, 251, 1950.

* Это свойство П α МС является предметом специальной публикации.