

УДК 541.64:532.77

О ГРАНИЦЕ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В РАСТВОРАХ ПОЛИМЕРОВ

B. E. Эскин, И. А. Барановская

Светорассеяние фракций ПС в бензоле ($M_w=1 \cdot 10^4-3 \cdot 10^6$) и 1-бромнафталина в хлороформе измерено до предельно допустимых разбавлений. Установлено наличие пороговой концентрации c_0 , ниже которой не проявляется межмолекулярное взаимодействие в растворе. В области $M_w < 2 \cdot 10^5 c_0 \sim M^{-1}$; для больших M это не имеет места вследствие отклонения от гауссовой статистики клубка (большой коэффициент набухания α). Межмолекулярное взаимодействие в растворах не проявляется, когда расстояние между клубками в 3 раза превышает средний радиус действующих между ними сил. Для высокомолекулярного и низкомолекулярного вещества это явление подчиняется одним и тем же закономерностям.

Уравнение светорассеяния растворов полимеров

$$\frac{cH}{I_0} = \frac{1}{M_w} + 2A_2 c + \dots \quad (1)$$

где M_w — средневесовая молекулярная масса образца; H — оптическая постоянная раствора; c — концентрация; I_0 — приведенная избыточная интенсивность рассеяния, экстраполированная к нулевому углу рассеяния; A_2 — второй вириальный коэффициент раствора, предполагает, что прямолинейная зависимость $cH/I_0 = f(c)$ должна иметь место вплоть до предельных разбавлений ($c \rightarrow 0$). То же относится и к уравнению осмотического давления π

$$\frac{1}{RT} \frac{\pi}{c} = \frac{1}{M_n} + A_2 c + \dots, \quad (2)$$

где M_n — среднечисленная молекулярная масса полимера.

Коэффициент A_2 характеризует отклонение поведения раствора от идеального (I_0 и $\pi \sim c$, $A_2 = 0$); он положителен, когда во взаимодействии растворенных молекул преобладают силы отталкивания, и отрицателен, когда преобладает притяжение. Уравнения (1) и (2) вполне аналогичны по своей форме и смыслу вириальному разложению уравнения реальных газов Ван-дер-Ваальса по степеням обратной величины объема V^{-1} . В последнем случае нам, однако, известно, что при достаточном разрежении реальные газы обнаруживают идеальное поведение, которое осуществляется, когда среднее расстояние между молекулами превосходит радиус действия межмолекулярных сил. Недостаточная чувствительность аппарата не позволяла до недавнего времени выяснить, реализуются ли подобные условия в растворах полимеров.

Измерение светорассеяния растворов ПС в бензоле вплоть до концентраций порядка тысячных долей процента (прибор «Софика») позволило нам установить наличие пороговой концентрации c_0 , ниже которой отношение c/I остается постоянным, т. е. в растворе более не проявляется межмолекулярное взаимодействие (рис. 1). Результаты измерений для

Сводная таблица результатов измерений

$M_w \cdot 10^{-3}$	$[\eta]_{\partial A/2}$	$A_2 \cdot 10^4$	$c_0 \cdot 10^4, \text{ г/дм}^3$	$V_0/v_0 F$	$(V_0/v_0 F)^{1/2}$	Mc_0	$\frac{V_0/R^3}{= 5,14 / [\eta] c_0}$	l_0/R	$l_0/(l^2)^{1/2}$
0,207	—	54	900	5	1,7	—	—	4,0	—
11	9,3	13,0	82,0	4,5	1,65	86	67	4,1	2,9
47	32	8,7	23,0	5,3	1,75	108	69	4,1	2,9
78	38	5,0	13,0	10,0	2,16	101	104	4,7	3,4
190	79	6,2	5,8	7,3	1,94	110	112	4,8	3,4
550	135	3,0	5,0	6,1	1,82	275	76	4,2	3,0
580	172	3,9	4,0	5,5	1,77	232	75	4,2	3,0
1650	370	2,0	3,1	4,9	1,70	511	45	3,6	2,5
3100	670	3,1	2,2 *	2,4	1,34	680	35	3,3	2,3
Среднее по всем образцам						$1,8 \pm 0,2$	—	$4,1 \pm 0,4$	$2,9 \pm 0,3$

* Получена экстраполяцией значений c_0 , измеренных при $\theta=30, 60$ и 90° к углу рассеяния $\theta=0$.

образцов (фракций) ПС с $M_w = 1 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^6$ и низкомолекулярного вещества — 1-бромнафталина (в хлороформе) представлены в таблице. Полученные данные позволяют выяснить, каковы для клубкообразных молекул количественные соотношения между их размерами (радиусом инерции) $(R^2)^{1/2}$, исключенным объемом v_0 , не доступным для одной макромолекулы при ее сближении с другой и средним радиусом действия межмолекулярных сил $(l^2)^{1/2}$.

Для суспензий сплошных частиц исключенный объем наряду с молекулярной массой определяет величину A_2 [1]:

$$A_2 = \frac{v_0 N_A}{2 M^2} \quad (3)$$

(N_A — число Авогадро). Для растворов гибкоцепных полимеров аналогичное соотношение включает также функцию молекулярной массы и термодинамических параметров F [2–4], учитывающую уменьшение исключенного объема, связанное с частичным взаимным проникновением макромолекул вследствие рыхлости их структуры (средняя плотность звеньев в клубке при увеличении M убывает)

$$A_2 = \frac{v_0 N_A F}{2 M^2} \quad (4)$$

Для клубкообразных цепных молекул принято полагать $v_0 = \beta n^2$, где β — исключенный объем звена (или сегмента) цепи, а n — число звеньев в макромолекуле.

Современные теории второго вириального коэффициента растворов полимеров [4] приводят к следующему выражению для отношения A_2/F :

$$\frac{A_2}{F} = 4\pi^{1/2} N_A \left(\frac{\bar{R}_0^2}{M} \right)^{1/2} \frac{z}{M^{1/2}} \quad (5)$$

Так как невозмущенный квадрат радиуса инерции клубка $\bar{R}_0^2 \sim M$, а статистический параметр $z \sim M^{1/2}$, отношение A_2/F должно быть постоянным в ряду полимергомологов.

Если 1 см³ раствора содержит N_0 молекул, то объем V_0 , приходящий на одну из них при концентрации c_0 , будет

$$V = \frac{1}{N_0} = \frac{M}{c_0 N_A} \quad (6)$$

Из выражений (4) и (6) вытекает, что

$$V_0/v_0 = K/Mc_0, \quad (7)$$

где $K=F/2A_2$ — постоянная. Для случая, когда величина V_0/v_0 не меняется, из выражения (7) следует, что $c_0 \sim M^{-1}$. Близкий к единице наклон прямой рис. 2 показывает, что такое соотношение действительно выполняется, но лишь до $M \approx 2 \cdot 10^5$, т. е. в области умеренного набухания клубков ПС в бензole (коэффициент набухания $\alpha \leq 1,4$). Для ПС с $M > 2 \cdot 10^5$ произведение $M c_0$ растет (таблица), отражая более быстрое, чем это предусмотрено соотношениями (4), (5), изменение исключенного объема за счет взаимного проникновения клубков, что, по-видимому, является след-

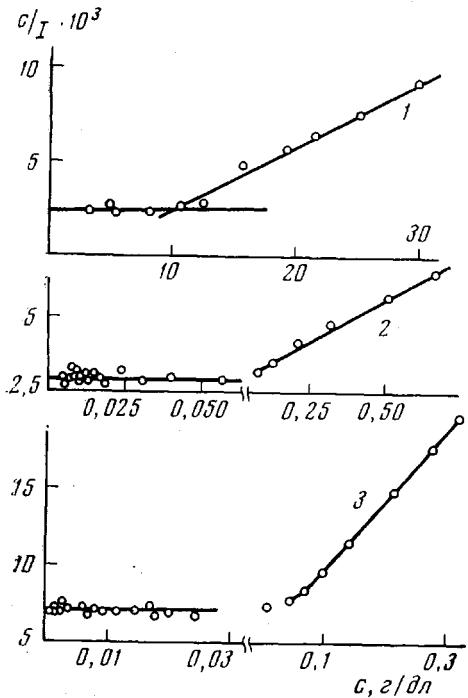


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость c/I от c для бромнафталина в хлороформе (1) и ПС в бензоле с $M_w = 1,9 \cdot 10^5$ (2) и $3,4 \cdot 10^6$ (3)

Рис. 2. Зависимость $\lg c_0$ от $\lg M_w$ для ПС в бензоле

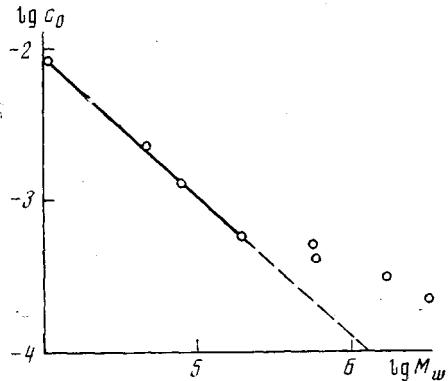


Рис. 2

ствием отклонения статистики клубков от гауссовой по мере дальнейшего увеличения α . В этой ситуации целесообразно вместо уравнения (7) рассматривать отношение V_0 к «эффективному» исключенному объему ($v_0 F$). Оба эти независимо определяемые величины (по измерениям c_0 и A_2) обусловлены одними и теми же межмолекулярными силами. Из выражений (4), (6) следует

$$(V_0/v_0 F)^{1/2} = l_0/l_{\phi} = (2A_2 M c_0)^{-1/2} \quad (8)$$

Величина $(V_0/v_0 F)^{1/2}$ имеет смысл отношения предельного расстояния межмолекулярного взаимодействия в растворе l_0 к эффективному l_{ϕ} , определяющему исключенный объем $v_0 F$. Она составляет (таблица) в среднем по всем образцам ПС 1,8, что близко к ее значению для 1-бромнафталина (1,7). Заметим, что для газов можно вычислить близкую величину (например, для азота $l_0/l_{\phi} \approx 1,5$).

Таким образом, наличие пороговой концентрации c_0 , ниже которой не проявляется действие межмолекулярных сил в растворе, есть общее свойство молекулярно-дисперсных систем, включая и растворы клубкообразных молекул, подчиняющиеся весьма общему соотношению

$$c_0 = (2K_1^3 A_2 M)^{-1}, \quad (8a)$$

где $K_1 = 1,7 - 1,8$. Отношение l_0 к радиусу инерции (\bar{R}^2)^{1/2} клубков ПС, вычисленному по характеристической вязкости $[\eta]$, составляет в среднем по

всем фракциям 4,1 (таблица). Согласно Дебаю [5], средний квадрат радиуса действия межмолекулярных сил в растворе гибких цепных молекул определяется как

$$l^2 = \frac{\int r^2 E(r) dv}{\int E(r) dv},$$

где $E(r)$ — энергия взаимодействия двух клубков, центры которых находятся на расстоянии r друг от друга. В работе [5] показано, что $l^2=2R^2$. Следовательно, межмолекулярное взаимодействие в растворе ПС в бензole не проявляется, когда расстояние между клубками в $4,1\sqrt{2} \approx 3$ раза превышает средний радиус действия межмолекулярных сил. В той же работе можно найти объяснение тому обстоятельству, что экспериментально не удается установить постепенность перехода от наклонного к горизонтальному участку на рис. 1. Энергия взаимодействия двух клубков, находящихся на расстоянии r , $E(r) \sim \exp(-3r^2/4R^2)$. При $l_0^2/R^2 = (4,1)^2 = 16,8$ изменению l_0 на 5% отвечает изменение $E(r)$ на порядок, вследствие чего погрешность в измерении I_0 не позволяет получить контур перехода между двумя отрезками прямых в весьма малом интервале концентраций раствора.

Практическое значение исследованной закономерности состоит, в частности, в том, что молекулярная масса, определяемая экстраполяцией наклонного участка зависимости $cH/I_0 = f(c)$ к $c=0$, оказывается завышенной. Относительная величина этого завышения равна $2A_2c_0M$ или, согласно выражению (8), обратной величине отношения V_0/v_0F , т. е. в среднем $\sim 20\%$.

В заключение отметим, что обсуждаемые здесь явления, вероятно, имеют отношение к «исчезновению» концентрационной зависимости коэффициента диффузии полимеров в растворе в области $\sim 10^{-2}\%$, обнаруженному с помощью поляризационного интерферометра в работе [6] (см. также [3], стр. 383 и [7]) и зависимости от c величины cH/I для граff-полимеров большой молекулярной массы [8].

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Тенфорд, Физическая химия полимеров, «Химия», 1965.
2. Р. Џ. Флори, Principles of Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
3. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964, гл. 1.
4. Н. Уатакава, Modern Theory of Polymer Solutions, N. Y., 1971, ch. 4.
5. Р. Дебае, J. Chem. Phys., 31, 680, 1959.
6. В. Н. Цветков, С. П. Кроzer, Докл. АН СССР, 81, 383, 1951.
7. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 640, 1959.
8. И. А. Барановская В. Е. Эскин, Вестник ЛГУ, 1969, № 22, 159.