

УДК 541.64:539.199

**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ НА ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ
РАЗМЕРЫ ХАОСТИЧЕСКИ РАЗВЕТВЛЕННЫХ
МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕПЕЙ**

*Коган С. И.,¹ Отрадина Г. А.,¹ Будтов В. П.,
Беляев В. М.²*

На примере сополимеров винилиденфторида с тетрафторэтиленом изучено влияние объемных эффектов на размеры хаотически разветвленных молекул с использованием методов поступательной диффузии, седиментации и вискозиметрии. Экспериментально и путем моделирования на ЭВМ показано, что в термодинамически хорошем растворителе набухание разветвленного полимера отстает от набухания его линейного аналога.

Исследование свойств разветвленных полимеров показало, что величина объемных эффектов (коэффициент набухания, второй вириальный коэффициент A_2 , θ -температура) зависит от параметров и типа разветвленности [1–5]. Как следует из этих работ, для разветвленных полимеров можно говорить о существовании двух характеристических температур: θ_a -температуры, при которой коэффициент набухания макромолекулы $\alpha=1$, и θ_{A_2} -температуры, при которой второй вириальный коэффициент $A_2=0$. Обе температуры зависят от типа ветвления и параметров разветвленности и отличаются от θ -температуры, при которой одновременно выполняется следующее условие: $\alpha=1$ и $A_2=0$.

Поэтому при оценке параметров с помощью известных аналитических соотношений возникают трудности, так как они получены для θ -условий. Кроме того, для ряда хаотически разветвленных полимеров, например фторполимеров, для которых вообще трудно подобрать растворитель, подбор θ -условий практически невозможен. В связи с этим возникает необходимость исследования влияния объемных эффектов на размеры разветвленных макромолекулярных цепей.

Влиянию объемных эффектов на размеры разветвленных молекулярных цепей посвящено большое количество экспериментальных и теоретических работ [6, 7]. Для характеристики набухания цепи в хороших растворителях обычно используют отношения квадратов размеров клубка в хорошем и θ -растворителе

$$\alpha_p^2 = \langle R^2 \rangle_{p,x} / \langle R^2 \rangle_{p,\theta}; \quad \alpha_l^2 = \langle R^2 \rangle_{l,x} / \langle R^2 \rangle_{l,\theta} \quad (1a)$$

$$\beta_g = g_x/g_\theta = \alpha_p^2/\alpha_l^2; \quad \beta_h = h_x/h_\theta; \quad \beta_G = G_x/G_\theta, \quad (1b)$$

где $g = \langle R^2 \rangle_p / \langle R^2 \rangle_\pi$; $h = F_{cp}/F_{cl}$; $G = [\eta]_p / [\eta]_\pi$; $\langle R^2 \rangle$ — среднеквадратичный радиус инерции макромолекулы; F_c — эффективный гидродинамический радиус Стокса; $[\eta]$ — характеристическая вязкость; индексы подстрочные p и l относятся соответственно к разветвленной и линейной макромолекулам, а x и θ — к хорошему и θ -растворителям.

Согласно аналитическим теориям [1–5], представляющим собой применение теории Флори к разветвленным цепям, коэффициент набухания разветвленного полимера α_p больше, чем коэффициент набухания аналогичного линейного полимера. В то же время большое количество экспериментальных фактов свидетельствует об ослаблении влияния объемных эффектов на размеры разветвленных цепей по сравнению с влиянием объемных эффектов на размеры линейных макромолекул. На рис. 1 представлены результаты сопоставления G -факторов разветвленности в хорошем

и θ -растворителях для модельных разветвленных образцов ПС и ПВА типа «гребней» и «звезд» [8–10], а также для хаотически разветвленного ПВА [11] и ПММА [12]. При этом $G_x = G_\theta \frac{\alpha_p^3}{\alpha_x^3}$. Оценка влияния объем-

ных эффектов с помощью G -фактора разветвленности свидетельствует об ослаблении объемных эффектов вследствие наличия разветвленности в цепях макромолекул. Но при анализе влияния качества растворителя на геометрические размеры, т. е. при оценке изменения размеров по g -фактору разветвленности, мы сталкиваемся с противоположным эффектом: на рис. 2 представлено соотношение между g -факторами «звезд» [8] и «гребней» [10] ПС, измеренных в хорошем и θ -растворителях. Для одних и тех

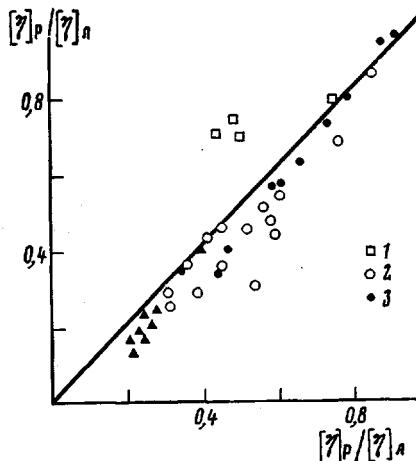


Рис. 1

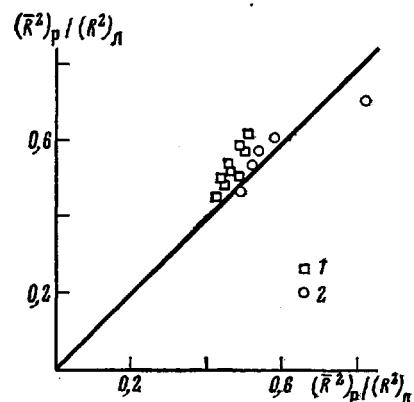


Рис. 2

Рис. 1. Сравнение величин G -факторов разветвленности в хорошем (по ординате) и θ -растворителе (по абсциссе): 1 – «гребни» ПС [8], 2 – «звезды» ПС [9, 10], 3 – хаотически разветвленные ПММА и ПВА [11, 12]

Рис. 2. Сравнение величин g -факторов разветвленности в хорошем (по ординате) и θ -растворителе (по абсциссе): 1 – «гребни» ПС [8], 2 – «звезды» ПС [10]

же образцов модельного полимера оказалось, что G_θ больше, чем G_x , и g_θ меньше, чем g_x . Мы считаем, что этот факт объясняется принципиальными недостатками определения размеров разветвленных полимеров методом светорассеяния. Действительно, при исследовании разветвленных полимеров методом светорассеяния возникает трудность разделения противоположного влияния полидисперсности и разветвленности на начальный и асимптотический наклон индикаторы рассеяния. Кроме того, этим методом определяются $\langle R_z^2 \rangle$ – средние размеры молекулярного клубка и \bar{M}_w , т. е. размеры разветвленной и линейной макромолекул (если $\langle R^2 \rangle$ и \bar{M}_w определяются методом светорассеяния), практически сравниваются с различной ММ [13]. Поэтому, по нашему мнению, более достоверным является экспериментальное определение влияния объемных эффектов на эффективные гидродинамические размеры, которое может проводиться независимыми вискозиметрическими, седиментационными и диффузионными измерениями.

Прямой «машинный эксперимент» по расчету размеров звездообразных полимеров [14] с достоверностью показал, что звездообразные макромолекулы набухают в хорошем растворителе слабее, чем линейные молекулы той же ММ. Причина расхождения результатов экспериментальных работ с результатами теорий типа Флори, по мнению автора работы [15], заключается в том, что теории не учитывают концентрационной зависимости коэффициента набухания макромолекул. Известно [6], что в области умеренно концентрированных растворов коэффициент набухания линейного гибкоцепного полимера уменьшается с увеличением средней кон-

центрации мономерных звеньев. Практически этот факт связан с увеличением концентрации «чужих», не принадлежащих данной макромолекуле мономерных звеньев. В случае разветвленной макромолекулы мономерные звенья, не принадлежащие данной субцепи, практически также являются «чужими» по отношению к этой субцепи, и при определенной степени разветвленности (при достаточно большом количестве центров ветвления) будет наблюдаться заметный концентрационный эффект, приводящий к ослаблению действия объемных эффектов на размеры разветвленной макромолекулы. Естественно, что в разветвленной молекуле деление на «свои» и «чужие» мономерные звенья условно: под «чужими» можно понимать звенья, не принадлежащие субцепи, соединяющей заданные две точки субцепи, набухание которой рассматривается. Неточность предложений работ [1–5] заключалась в том, что авторы не учитывали влияния концентрационных эффектов на набухание, считая, что наличие разветвленности просто приводит к росту концентрации «своих» мономерных звеньев в макромолекуле и, следовательно, к большему набуханию молекулярной цепи.

Количественный учет влияния концентрационных эффектов на коэффициент набухания «гребней» и «звезд», выполненный в работе [15], позволил автору получить следующие аналитические выражения: в случае «густого гребня» при $\sigma \gg 1$, где σ — отношение числа мономерных звеньев в ветвях к числу звеньев в основной цепи

$$\alpha_p^5 - \alpha_p^3 = \text{const} (\tau N^{1/2} \sigma^{-1/2}), \quad (2)$$

где N — общее число мономерных звеньев в молекуле, $\tau = (T - \theta)/\theta$ — относительное расстояние до θ -точки. Для «звезд»

$$\alpha_p^5 - \alpha_p^3 = \text{const} (\tau N^{1/2} n^{-1/2}), \quad (3)$$

где n — число ветвей в молекуле.

Из соотношений (2) и (3) следует, что коэффициент набухания разветвленного полимера меньше, чем коэффициент набухания линейного полимера α при одинаковом N

$$\alpha_x^5 - \alpha_x^3 = \text{const} (\tau N^{1/2}) \quad (4)$$

С ростом степени разветвленности (σ или n увеличиваются) α_p уменьшается, и различия между α_p и α_x становятся еще значительнее.

Однако если для «гребней» и «звезд» существует хоть и противоречивая, но обширная литература, то работ, посвященных влиянию объемных эффектов на размеры хаотически разветвленных макромолекул, практически нет, за исключением экспериментальной работы [12], в которой для ПММА установлено, что отношение $\alpha_{x,p}/\alpha_{x,n}$ меньше 1 и уменьшается с ростом числа узлов ветвления.

Цель настоящей работы — изучение влияния объемных эффектов на эффективные гидродинамические размеры хаотически разветвленных макромолекул как с помощью изучения свойств растворов хаотически разветвленного сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ), так и с помощью «машинного эксперимента» по расчету на ЭВМ размеров хаотически разветвленных молекул в различных растворителях.

Методами поступательной диффузии, седиментации и вискозиметрии были исследованы гидродинамические свойства фракций одного линейного и трех разветвленных образцов сополимера ВДФ с ТФЭ, содержащего 25 мол.% ТФЭ. Способ получения образцов, метод фракционирования, а также методы определения коэффициентов диффузии, седиментации и способ определения M_n описаны в работе [16]. Поскольку для исследуемого фторполимера практически невозможно подобрать θ -растворитель, измерения величины характеристической вязкости $[\eta]$ проводили в двух различных по термодинамическому качеству растворителях — ДМФ и ацетоне. Кроме того, для фракций линейного и наиболее разветвленного образца сополимера были измерены коэффициенты диффузии D , седиментации S и величины характеристической вязкости $[\eta]$ в наименее термодинамически выгодном растворителе — ДМСО. Соотношение Марка — Ку-

на — Хаувинка для фракций линейного образца в этих растворителях имеет вид

$$[\eta] = 3,9 \cdot 10^{-5} \cdot M_{SD}^{0,78} \quad (\text{ДМСО}) \quad (5)$$

$$[\eta] = 3,5 \cdot 10^{25} \cdot M_{SD}^{0,80} \quad (\text{ДМФ}) \quad (6)$$

$$[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-5} \cdot M_{SD}^{0,86} \quad (\text{ацетон}), \quad (7)$$

где M_{SD} — молекулярная масса фракций, измеренная с помощью определения коэффициента D и S обычными методами [6]. На рис. 3 представлена зависимость $\lg [\eta] \sim f(\lg M_n)$ для фракций линейного и разветвленных образцов сополимера ВДФ с ТФЭ в ацетоне. Ход кривых в ДМСО аналогичен ходу кривых, представленных на рис. 3. Измерение коэффи-

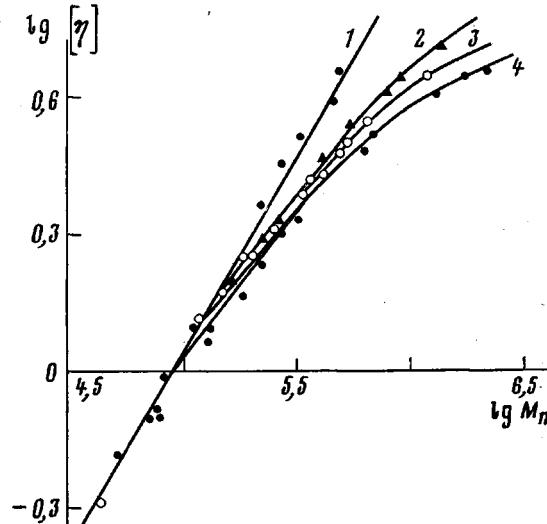


Рис. 3. Зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_n$ для фракций линейного (1) и разветвленных (2–4) образцов сополимера ВДФ с ТФЭ

циентов D и S для фракций линейного образца сополимера ВДФ с ТФЭ позволило установить соотношения между величинами D , S и M_{SD}

$$D = 7,1 \cdot 10^{-5} \cdot M_{SD}^{-0,57} \quad (8)$$

$$S = 1,1 \cdot 10^{-2} \cdot M_{SD}^{0,43} \quad (9)$$

Измерение коэффициентов D и S позволило рассчитать величины факторов разветвленности h из диффузионных и седиментационных измерений h_D и h_S

$$h_D = \frac{D_p}{D_n} \quad (10a)$$

$$h_S = \frac{S_n}{S_p} \quad (10b)$$

В табл. 1 представлены величины факторов разветвленности G и h для фракций наиболее разветвленного образца сополимера ВДФ с ТФЭ, измеренные в ацетоне и ДМСО.

Число узлов ветвления определено с помощью соотношения [6]

$$h^{-1} = 0,385(1+2m)^{\frac{1}{2}}[1+1,58(1+3m)^{-\frac{1}{2}}] \quad (11)$$

Отсутствие теоретических работ, а следовательно, и обоснованных соотношений, связывающих G -фактор и параметры разветвленности, заставляет делать определенные предположения о связи G - и g -факторов разветвленности [6]

$$G = h^3, \quad gh, \quad g^{\frac{1}{2}} \quad (12)$$

Таблица 1

Параметры длинноцепной разветвленности сополимера ВДФ с ТФЭ

Фракция, №	G		h_D	h_S	m	μ
	DMSO	ацетон	DMSO			
1	0,56	0,46	0,65	0,64	70	1,3
2	0,69	0,54	0,78	0,71	40	1,1
3	0,86	0,69	0,86	0,84	10	1,0
4	0,88	0,71	0,94	0,92	2	1,8
5	0,93	0,74	0,97	0,95	1	1,4
6	1,0	0,79	1,0	1,0	0	1,0

Таблица 2

Параметры длинноцепной разветвленности образцов сополимера
ВДФ с ТФЭ по данным вискозиметрических измерений

Образец, №	Фракция, №	$P_n = \frac{M_n}{M_0} \cdot 10^{-3}$	G		m
			ацетон	ДМФ	
1	1	19,4	0,49	0,53	80
	2	12,7	0,48	0,64	30
	3	11,0	0,62	0,67	22
	4	7,7	0,69	0,74	13
	5	6,3	0,76	0,81	7
	6	5,8	0,77	0,80	8
	7	4,5	0,89	0,90	2
2	1	30,0	0,36	0,37	180
	2	18,3	0,40	0,44	97
	3	9,2	0,61	0,67	22
	4	9,2	0,56	0,65	26
	5	8,5	0,57	0,64	27
	6	5,9	0,72	0,75	10
	7	4,6	0,79	0,82	6
3	1	23,6	0,37	0,38	150
	2	11,0	0,61	0,60	36
	3	8,0	0,69	0,71	16
	4	7,2	0,70	0,71	16
	5	6,9	0,68	0,72	15
	6	5,0	0,75	0,79	8
	7	4,5	0,72	0,87	3

или в общем виде

$$G = h^\mu, \quad G = g^* \quad (13)$$

Параллельное проведение измерений G - и h -факторов разветвленности для фракций разветвленного сополимера ВДФ с ТФЭ позволяет для этого полимера снять неопределенность в выборе того или иного показателя степени μ в соотношении (13), а установление величины μ в свою очередь дает возможность оценивать величину ε . На рис. 4 представлена зависимость $\lg G \sim f(\lg h)$. Видно, что экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую, угол наклона которой дает величину $\mu = 3/2$. Принимая в первом приближении, что $h = g^{1/2}$ [17], получаем для хорошего растворителя

$$G = h^\mu = g^{3/4} \quad (14)$$

В табл. 2 представлены величины факторов разветвленности G фракций образцов сополимера ВДФ с ТФЭ, измеренные в ДМФ и ацетоне, и среднее число узлов ветвления, рассчитанное с помощью соотношения (11) с использованием выражения $\mu = 3/2$.

Видно, что в более термодинамически выгодном растворителе — ацетоне значение G для фракций всех разветвленных образцов меньше, чем

значение G в ДМФ, т. е. набухание разветвленного полимера отстает от набухания его линейного аналога. Эти экспериментальные данные подтверждают выводы работы [15].

Ранее [18] была предложена модель хаотически разветвленной молекулы, отражающая реальный процесс ее образования и роста и позволяющая рассчитать геометрические и эффективные гидродинамические размеры хаотически разветвленных молекул. В данной работе выполнен расчет среднеквадратичных радиусов инерции $\langle R^2 \rangle$, гидродинамических радиусов Стокса F_c , факторов разветвленности g и h для разветвленных цепей, имеющих от 1 до 31 центра ветвления на одну молекулу в различных по термодинамическим качествам растворителях. Предполагали, что

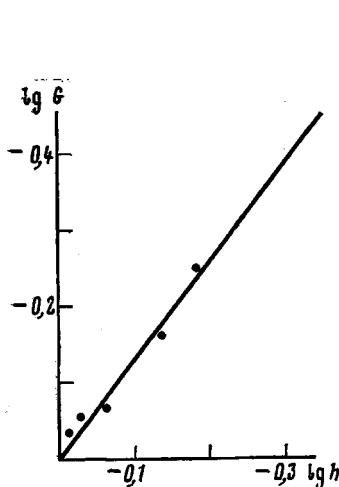


Рис. 4

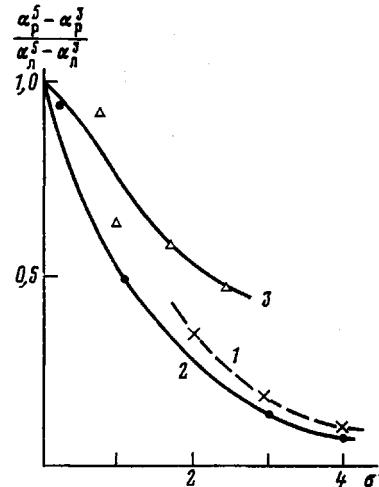


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $\lg G$ от $\lg h$ для фракций хаотически разветвленного сополимера ВДФ с ТФЭ

Рис. 5. Зависимость отношения $(\alpha_p^5 - \alpha_p^3) / (\alpha_n^5 - \alpha_n^3)$ от σ' : 1 – по данным работы [15] при $\sigma' \gg 1$, 2 – равномерный закон роста ветвей, 3 – убывающий закон роста ветвей

расстояние между сегментами цепи подчиняется следующему соотношению:

$$\langle h_{ij}^{pq} \rangle = |i+j+\alpha_{pq}|^\beta A^2, \quad (15)$$

где h_{ij}^{pq} – расстояние между i -тым и j -тым сегментами, принадлежащими p -й и q -й субцепи соответственно; A – размер сегмента Куна; α_{pq} – расстояние между началами p -той и q -той субцепей; β – величина, отражающая объемные эффекты (для θ -условий $\beta=1$, в хорошем растворителе β может достигать значения 1,2).

В табл. 3 приведены результаты расчетов параметров g и h хаотически разветвленных молекулярных цепей, у которых в процессе роста возникают ветви равной длины.

Из данных, приведенных в табл. 3, можно заключить, что набухание хаотически разветвленных молекулярных цепей, как и «звезд» и «гребней» [15], отстает от набухания их линейных аналогов. В случае рассмотренной нами модели трудно подобрать параметр, аналогичный параметру σ для «гребня». Но чтобы иметь возможность сравнивать полученные нами результаты расчета и результаты работы [15], в качестве аналога параметра σ можно выбрать $\sigma' = (N-W)/N$, где N – общее число сегментов в макромолекуле, а W – число сегментов между наиболее удаленными между собой сегментами цепи.

Таблица 3

Результаты расчета факторов разветвленности хаотически разветвленных молекул в различных растворителях

m	g			h			G		
	$\beta=1,0$	$\beta=1,1$	$\beta=1,2$	$\beta=1,0$	$\beta=1,1$	$\beta=1,2$	$\beta=1,0$	$\beta=1,1$	$\beta=1,2$
1	0,860	0,856	0,819	0,963	0,957	0,948	0,981	0,923	0,919
2	0,564	0,502	0,454	0,854	0,817	0,802	0,812	0,738	0,718
13	0,429	0,326	0,283	0,748	0,706	0,687	0,647	0,593	0,569
31	0,341	0,197	0,164	0,686	0,548	0,516	0,568	0,406	0,371

На рис. 5 представлена зависимость величины отношения $\frac{\alpha_p^5 - \alpha_p^3}{\alpha_n^5 - \alpha_n^3}$

по данным работы [15] для случая $\sigma \gg 1$ (кривая 1) и по результатам «машинного эксперимента» (кривая 2). Видно, что ход теоретической кривой, построенной в соответствии с соотношением (3), аналогичен ходу кривой, построенной по результатам нашего расчета. При σ' , стремящейся к 0, величина $\frac{\alpha_p^5 - \alpha_p^3}{\alpha_n^5 - \alpha_n^3} \approx 1$, что и соответствует результатам работы [15].

Таким образом, несмотря на условность выбора параметра σ' , имеется несомненное качественное и количественное совпадение результатов наших расчетов и расчетов работы [15]. С другой стороны, расчет влияния объемных эффектов на размеры хаотически разветвленных макромолекул, у которых в процессе роста возникают ветви неравной длины, показал, что область применимости аналитических выражений, данных в работе [15], ограничивается простейшими моделями разветвленности. На рис. 5 кривая 3 представляет собой результат расчета зависимости отношения $\frac{\alpha_p^5 - \alpha_p^3}{\alpha_n^5 - \alpha_n^3}$ от σ' для хаотически разветвленных цепей, у которых

в процессе роста ветвь последующего поколения уменьшается в 1,5 раза. Видно, что для такой модели наблюдается уменьшение влияния объемных эффектов по сравнению с линейным аналогом, и отношение α_p/α_n убывает с ростом m , однако ход кривой уже не описывается соотношением (2).

Таким образом, выполненный в работе эксперимент по определению влияния объемных эффектов на размеры хаотически разветвленных макромолекулярных цепей свидетельствует об ослаблении влияния объемных эффектов, которое необходимо учитывать для корректной оценки параметров разветвленности полимеров в случае затруднения выбора θ -условий. Расчет показал, что имеющиеся в литературе соотношения, учитывающие зависимость величины объемных эффектов от параметров разветвленности, применимы лишь для простейших моделей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Vrij A. J. Polymer Sci. A-2, 1969, № 7, p. 1627.
2. Cassasa E. F. J. Polymer Sci. A-2, 1970, № 8, p. 1651.
3. Candaau F., Rempp P., Benoit H. Macromolecules, 1972, № 5, p. 627.
4. Candaau F. Makromolek. Chem., 1973, B. 170, S. 165.
5. Птицын О. Б. Ж. физ. химии, 1955, т. 29, с. 396; Птицын О. Б., Эйзнер Ю. Е. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 7, с. 966.
6. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М.: Наука, 1978. 328 с.
7. Фармазян З. М., Павлова С.-С. А., Дубровина П. В. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 1, с. 124.
8. Decker D. Macromolec. Chem., 1969, v. 125, p. 136.
9. Meunier J. C., Leemput R. Macromolec. Chem., 1971, v. 147, p. 191.
10. Zilliox J. G. Macromolec. Chem., 1972, v. 156, p. 121.
11. Berry G. C., Hobbs L., Long V. Polymer, 1964, v. 5, № 1, p. 31.

12. Kamado K. Polymer J., 1971, v. 2, № 5, p. 593.
13. Эскин В. Е. Рассеяние света растворами полимеров. М.: Наука, 1973. 350 с.
14. Mazur J., McCrackin F. Macromolecules, 1977, v. 10, № 3, p. 325.
15. Хохлов А. Р. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 543.
16. Отрадина Г. А., Будтов В. П., Домничева Н. А., Веселовская Л. Н., Макеенко Т. Г. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 572.
17. Kurata M., Fukatsu M. J. Chem. Phys., 1964, v. 45, № 9, p. 2934.
18. Будтов В. П., Коган С. И., Отрадина Г. А. Высокомолек. соед. А, т. 22, 1980, № 2, с. 360.

Охтинское научно-производственное
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию
22.IX.1982

**INFLUENCE OF VOLUME EFFECTS ON HYDRODYNAMIC DIMENSIONS
OF RANDOMLY BRANCHED MACROMOLECULAR CHAINS**

Kogan S. I., Otradina G. A., Budtov V. P.

S u m m a r y

The influence of volume effects on dimensions of randomly branched molecules of vinylidene fluoride - tetrafluoroethylene copolymers has been studied using translational diffusion, sedimentation and viscometry methods. It was shown experimentally and by computer simulation that in thermodynamically good solvent swelling of branched polymer proceeded slower, than of its linear analog.