

УДК 541.64:539.199

## О СРАВНИТЕЛЬНОЙ ВЗАИМОПРОНИЦАЕМОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Эскин В. Е., Барановская И. А., Худайбердиев У. С.

На основе полученных ранее и новых экспериментальных данных в статье анализируется вопрос о зависимости степени взаимопроницаемости макромолекул от термодинамического качества растворителя и ММ полимера. Плотность  $\rho$  сегментов в центре зоны проницаемости двух макромолекул связана с коэффициентом набухания клубков соотношением  $\rho a = P$ , где постоянная  $P$  не зависит от качества растворителя. Степень проницаемости макромолекул, измеряемая отношением радиуса инерции клубков к полурадиусу их исключенного объема, в термодинамически плохих растворителях убывает с ростом ММ полимера.

В ряде публикаций [1–4] мы сообщали, что исследование рассеяния света растворами полимеров при малых концентрациях, когда независимо от природы растворителя достигается квазигоризонтальный участок кривой  $cH/I = f(c)$  ( $I$  – избыточная интенсивность рассеяния,  $c$  – концентрация раствора,  $H$  – его оптическая постоянная), позволяет определить исключенный мольный объем макромолекул  $b$ . В частности, можно проследить за уменьшением  $b$  по мере роста концентрации раствора [4], а также получить данные о взаимопроницаемости макромолекул.

Данная работа посвящена влиянию на взаимопроницаемость таких факторов, как ММ полимера и термодинамическое качество растворителя. С этой целью для ряда фракций ПС были определены «пороговая концентрация» раствора  $c_0$  в метилэтилкетоне и характеристическая вязкость в  $\theta$ -растворителе – циклогексане, и величины  $b$  сопоставлены с данными для растворов ПС в бензole.

Использованное в цитированных работах уравнение Ван-дер-Ваальса для осмотического давления раствора приводит к следующему выражению для величины  $cH/I$ :

$$cH/I = \frac{M}{(M-bc)^2} - \frac{2ca}{M^2 RT}, \quad (1)$$

где  $a$  – энергия взаимного притяжения моля макромолекул при концентрации  $c$ ,  $T$  – абсолютная температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Для установления связи между величинами  $b$  и  $a$  применили соотношение, аналогичные предложенным Дебаем [5], но учитывающие ограничивающий взаимопроникновение макромолекул радиус исключенного объема  $r_i$  [3], что приводит к соотношению

$$a = A(B/b + n), \quad (2)$$

где

$$A = 0,282M^2(\delta\bar{v})^2 \quad (3)$$

$$B = mM[\eta] \quad (4)$$

Здесь  $\delta^2$  – плотность энергии когезии полимера;  $\bar{v}$  – его парциальный объем в данном растворителе;  $n$  и  $m$  – численные множители, зависящие от интервала значений  $b/V_m$  – отношения исключенного объема к собственно объему  $V_m$  моля макромолекул.

Таблица 1

## Параметры макромолекул ПС в различных растворителях

| $M_w \cdot 10^{-5}$ | $[\eta]$ ,<br>$\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$ | $c_0 \cdot 10^{-4}$ ,<br>$\text{г} \cdot \text{см}^{-3}$ | $b_0$ ,<br>$\text{см}^3/\text{моль}$ | $b_0/V_M$ | $r_H/2R$ | $\rho \cdot 10^{-19}$ | $a$               | $b_0$ ,<br>$\text{см}^3/\text{моль}$ | $b_0/V_M$ | $r_H/2R$ | $a$            | $b_0$ ,<br>$\text{см}^3/\text{моль}$ | $b_0/V_M$ | $r_H/2R$ |
|---------------------|---|--|--------------------------------------|-----------|----------|-----------------------|-------------------|--------------------------------------|-----------|----------|----------------|--------------------------------------|-----------|----------|
|                     |   |  | в бензоле                            |           |          |                       | в метилэтилкетоне |                                      |           |          | в циклогексане |                                      |           |          |
| 0,11                | 9,3   | 82   | $3 \cdot 10^5$                       | 2,0       | 0,97     | 13,0                  | 1,2               | $3,6 \cdot 10^5$                     | 3,2       | 1,01     | 1,2            | $2,3 \cdot 10^5$                     | 3,8       | 1,06     |
| 0,48                | 32  | 23   | $5,9 \cdot 10^6$                     | 3,6       | 1,04     | 5,6                   | 1,3               | $4,2 \cdot 10^6$                     | 4,1       | 1,09     | 1,1            | $3,2 \cdot 10^6$                     | 4,8       | 1,14     |
| 0,78                | 38  | 13   | $1,2 \cdot 10^7$                     | 3,7       | 1,05     | 4,7                   | 1,3               | —                                    | —         | —        | —              | —                                    | —         | —        |
| 1,9                 | 79  | 5,8  | $6 \cdot 10^7$                       | 3,7       | 1,05     | 2,2                   | 1,5               | $4,5 \cdot 10^7$                     | 5,0       | 1,17     | 1,2            | $3,1 \cdot 10^7$                     | 6,7       | 1,28     |
| 5,0                 | 90 *  | 3,5 *  | —                                    | —         | —        | —                     | —                 | $2,1 \cdot 10^8$                     | 4,9       | 1,16     | 1,2            | $1,7 \cdot 10^8$                     | 7,1       | 1,31     |
| 5,8                 | 172   | 4,0  | $4,3 \cdot 10^8$                     | 4,0       | 1,08     | 0,94                  | 1,5               | —                                    | —         | —        | —              | —                                    | —         | —        |
| 16                  | 370   | 3,1  | $2,6 \cdot 10^9$                     | 3,2       | 1,00     | 0,45                  | 1,6               | —                                    | —         | —        | —              | —                                    | —         | —        |
| 31                  | 670   | 2,2  | $7,8 \cdot 10^9$                     | 3,5       | 1,03     | 0,28                  | 1,7               | $5,2 \cdot 10^9$                     | 6,0       | 1,24     | 1,2            | $3,0 \cdot 10^9$                     | 8,2       | 1,37     |
| 53                  | 568 *   | 1,2 *  | —                                    | —         | —        | —                     | —                 | $1,6 \cdot 10^{10}$                  | 5,7       | 1,22     | 1,5            | $7,1 \cdot 10^9$                     | 8,9       | 1,41     |

\* Измерено в метилэтилкетоне.

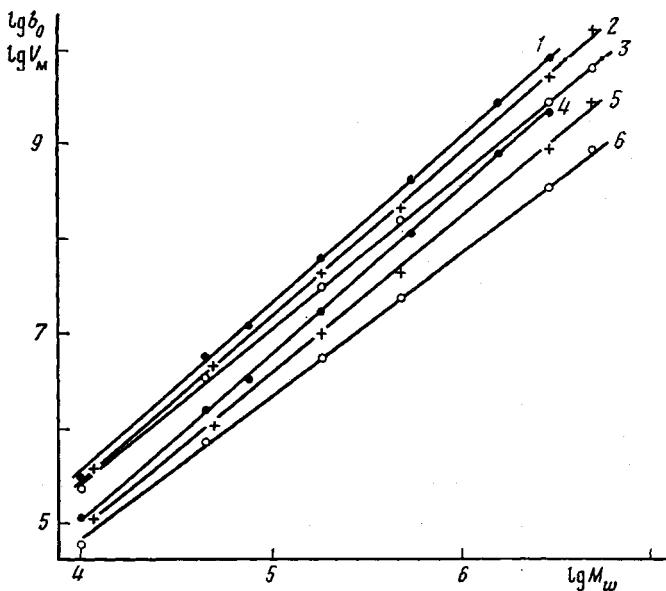


Рис. 1. Зависимости  $b_0$  (1–3) и  $V_m$  (4–6) от  $M_w$  в бензоле (1, 4), метилэтилкетоне (2, 5) и циклогексане в  $\theta$ -смеси (3, 6)

При концентрациях  $c \geq c_0$  выполняется линейная зависимость

$$cH/I = M^{-1} + 2A_2(c - c_0), \quad (5)$$

где  $A_2$  – второй вириальный коэффициент.

Из выражений (1) и (5) в сочетании с выражениями (2)–(4) можно получить уравнение

$$b^3 + \frac{Y}{X} b^2 + \frac{Z}{X} b + 2M^2 AB/X = 0, \quad (6)$$

в котором

$$X = cMRT + 2c^2 An + 2c^2 M^2 RT A_2 \left( 1 - \frac{c_0}{c} \right) \quad (6a)$$

$$Y = 2 \left[ c^2 AB - 2McAn - M^2 RT - 2cM^3 RT A_2 \left( 1 - \frac{c_0}{c} \right) \right] \quad (6b)$$

$$Z = 2 \left[ M^2 An - 2cMAB + M^4 RT A_2 \left( 1 - \frac{c_0}{c} \right) \right] \quad (6c)$$

Уравнение (6) позволяет также получить значение  $b$  при концентрациях  $c \leq c_0$  (при этом члены, содержащие  $A_2$  в уравнениях (5)–(6c), исключаются). Оно имеет то преимущество перед процедурой, применявшейся в работах [2, 4], что исключает некоторую неопределенность в соотношении между значениями «пороговой» концентрации в осмотических явлениях и рассеяния света.

Полученные по уравнению (6) более точные значения  $b_0$  (отвечающие  $c = c_0$ ) содержатся в табл. 1. Зависимости  $\lg b_0$  и  $\lg V_m$  от  $\lg M$ , построенные по этим данным (рис. 1), прямолинейны и приводят к соотношениям  $b_0 \sim M^\beta$  с показателем  $\beta = 1,77$  для бензола, 1,74 для метилэтилкетона и 1,63 для циклогексана при  $T = \theta$ . Попарное сопоставление наклонов прямых рис. 1 для бензола (прямые 1 и 4), метилэтилкетона (2 и 5) и циклогексана (3 и 6) показывает, что в широком интервале значений  $M$  отношение  $b_0/V_m$ , а следовательно, и проницаемость макромолекул практически постоянны в бензоле, сравнительно слабо меняются с ростом

Таблица 2

Экспериментальные данные для фракции ПС с  $M_w=1,9 \cdot 10^5$   
в пяти растворителях

| Растворитель        | $[n]$ ,<br>$\text{см}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ | $\alpha$ | $b \cdot 10^{-7}$ ,<br>$\text{см}^3/\text{моль}$ | $b_0/V_M$ | $r_u/2R$ | $\rho \cdot 10^{-18}$ ,<br>$\text{см}^{-3}$ | $(\alpha\rho) \cdot 10^{-19}$ |
|---------------------|--|----------|--|-----------|----------|---|-------------------------------|
| Бензол, 20°         | 79   | 1,50     | 5,98   | 3,69      | 1,05     | 22,5  | 3,38                          |
| Метилэтилкетон, 20° | 50   | 1,23     | 4,48   | 5,02      | 1,17     | 28,0  | 3,44                          |
| Циклогексан, θ +10° | 34   | 1,07     | 3,50   | 5,85      | 1,23     | 33,6  | 3,59                          |
| Циклогексан, θ      | 29   | 1        | 3,14   | 6,60      | 1,28     | 35,0  | 3,50                          |
| Циклогексан, θ -10° | 24,5   | 0,93     | 2,72   | 7,03      | 1,30     | 37,0  | 3,44                          |

ММ в метилэтилкетоне ( $\sim M^{0,10}$ ) и несколько сильнее в циклогексане<sup>1</sup> ( $\sim M^{0,15}$ ). Более четко влияние растворителя прослежено для одной из фракций ( $M_w=1,9 \cdot 10^5$ ) в пяти растворителях (табл. 2), поскольку здесь исключается разброс погрешностей в определении величин  $M_w$  и  $c_0$ .

Из данных табл. 2 можно заключить, что с ухудшением растворителя исключенный объем  $b_0$  убывает медленнее, чем собственный объем макромолекул  $V_M$ . Вследствие этого растет величина  $b_0/V_M$ , а следовательно, и отношение  $r_u/2R$  полурадиуса  $r_u/2$  исключенного объема (моделируемого сферой радиуса  $r_u$ ) к радиусу инерции клубка  $R$ . Рост величины  $r_u/2R$  представляет собой непосредственный результат перераспределения звеньев в объеме клубка в зависимости от степени набухания в данном растворителе, отражающий термодинамику процесса.

В табл. 2 содержатся также значения коэффициентов набухания  $\alpha$  и плотности звеньев  $\rho$  в центре зоны перекрывания клубков (на расстоянии  $r_u/2$  от их центров). Важным результатом является постоянство (с точностью  $\sim 2\%$ ) произведения  $\rho\alpha$ . Постоянство величины  $\rho\alpha$  для данной фракции в ряду растворителей отражает непосредственную связь между процессами набухания клубков и их взаимопроницаемостью при сближениях в растворе — двумя явлениями, имеющими общую природу. На основе полученного эмпирического соотношения  $\rho\alpha=P=(3,47 \pm 0,08) \cdot 10^{19}$  можно установить характер зависимости  $r_u/2R$  (как меры проницаемости клубков) от коэффициента набухания  $\alpha$ . Плотность сегментов на расстоянии  $r$  от центра клубка дается соотношением [6]

$$\rho = 0,33N/R^3 \exp\left(-\frac{3}{2}r^2/R^2\right), \quad (7)$$

где  $N$  — число звеньев в макромолекуле.

Поскольку  $R=\alpha R_0$  ( $R_0$  — радиус инерции клубка в θ-растворителе), имеем

$$P = 0,33N/R_0^3 \alpha^2 \exp\left(-\frac{3}{2}r^2/R^2\right), \quad (8)$$

откуда

$$r_u/2R = \left(\frac{2}{3} \ln \frac{0,33N}{\alpha^2 R_0^3 P}\right)^{0,5} \quad (9)$$

В данном случае для  $M_w=1,9 \cdot 10^5$  имеем  $N=1,83 \cdot 10^3$ ,  $R_0^3=1,5 \cdot 10^{-18}$  и  $P=3,47 \cdot 10^{19}$ , что дает

$$r_u/2R = \left(\frac{2}{3} \ln \frac{11,6}{\alpha^2}\right)^{0,5} \quad (10)$$

При использовании формул (8) и (9) следует иметь в виду, что значения  $N$  и  $R_0$  зависят от ММ, а эмпирическая постоянная также и от природы полимера. Так, для ПС с  $M_w=3,1 \cdot 10^6$  получено  $P=5,06 \cdot 10^{18}$ .

<sup>1</sup> Поскольку  $c_0$  мало меняется для различных растворителей, для θ-растворителя (где второй вириальный коэффициент равен нулю) использовали среднее значение  $c_0$  из полученных в других растворителях.

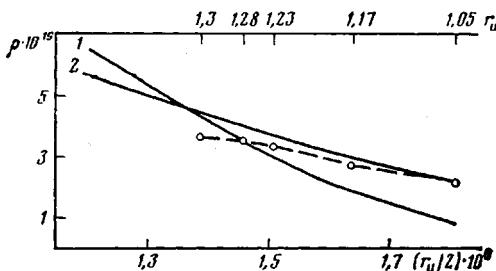


Рис. 2

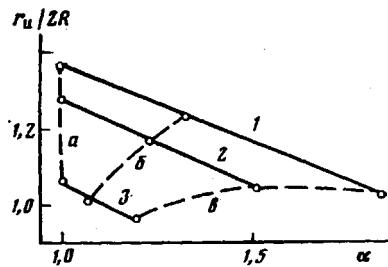


Рис. 4

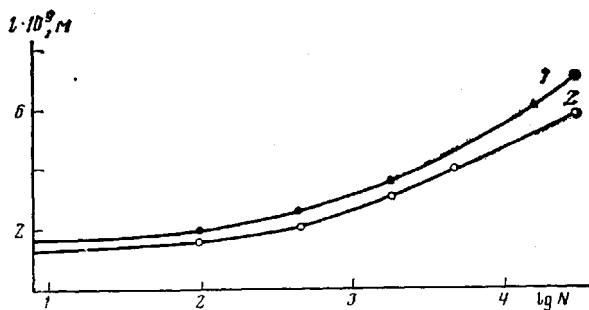


Рис. 3

Рис. 2. Зависимости плотности сегментов  $\rho$  для фракции с  $M_w=1,9 \cdot 10^5$  в центре зоны взаимопроницаемости двух макромолекул от полурадиуса исключенного объема  $r_u/2$ . На штриховой линии первые три точки слева направо получены для растворов в циклогексане, затем в метилэтилкетоне и бензоле. Сплошные линии – функции распределения звеньев в клубке в циклогексане (1) и бензоле (2).

Рис. 3. Среднее расстояние  $l$  между сегментами клубков ПС в центре зоны взаимопроницаемости как функция числа  $N$  звеньев цепи полимера в бензоле (1) и циклогексане (2)

Рис. 4. Зависимость отношения  $r_u/2R$  от коэффициента набухания  $\alpha$  клубков ПС с  $M \cdot 10^{-4}=310$  (1), 19 (2), 1,1 (3) в циклогексане (а), метилэтилкетоне (б) и бензоле (в)

Таким образом, формула (8) представляет искомое соотношение между двумя тесно связанными процессами: набуханием макромолекул (характеризуемым коэффициентом  $\alpha$ ) и степенью их проницаемости  $r_u/2R$  в растворах. Физически такая связь понятна: разрыхление структуры клубков при набухании в термодинамически хорошем растворителе облегчает их взаимное проникновение. Кажущееся противоречие, состоящее в том, что в термодинамически плохих растворителях контакты полимер – полимер энергетически предпочтительней контактов полимер – растворитель, устраняется при рассмотрении плотности звеньев полимера в зоне взаимопроникновения. Из табл. 2 видно, что плотность  $\rho$  звеньев в центре этой зоны с ухудшением растворителя возрастает, что и выражено эмпирической закономерностью  $\rho\alpha=\text{const}$ . Такое соотношение удовлетворяет, таким образом, и энергетическому балансу раствора. На рис. 2 точками отмечены значения  $\rho$  для фракции  $M_w=1,9 \cdot 10^5$  в пяти растворителях. Видно, что существенное значение в относительной величине проницаемости клубков  $r_u/2R$  имеет явление вытеснения в хорошем растворителе большой части звеньев из центра клубка к периферии; кривая  $\rho=f(r/2)$  идет в бензоле при  $r/2>1,4 \cdot 10^{-6}$  выше, чем в циклогексане. Тем не менее значение  $\rho$  в центре зоны проницаемости в циклогексане остается больше.

Знание величины  $\rho$  позволяет вычислить еще одну характеристику рассматриваемого процесса – среднее расстояние  $l$  между элементами цепи (звеньями) в центре зоны проницаемости  $r_u/2$  согласно очевидному соотношению:  $l=\rho^{-1/3}$ . Величина  $l$  полезна для сопоставления степени взаимопроницаемости образцов (фракций) полимера с разной ММ. Соответст-

вующие данные для ПС с  $M_w = 1,05 \cdot 10^4 - 3,1 \cdot 10^6$  представлены на рис. 3. Так как в центре зоны перекрывания суммарная плотность звеньев двух клубков больше, чем в других точках, зависимость  $l$  от числа звеньев цепи  $N$  означает, что дальнейшее взаимопроникновение (по достижении координаты  $r_a/2$ ) прекращается, когда среднее расстояние между элементами структуры снижается до определенного значения  $l$ , которое уменьшается с полной длиной цепи ( $N$  или  $M$ ). Лимитирующее проницаемость влияние величины  $l$  можно охарактеризовать как «эффект длины цепи»: чем длиннее цепи, тем более затруднено их взаимопроникновение несмотря на то, что средняя плотность в клубках падает с ростом ММ. Из рис. 3 видно, что экстраполяция к  $N=8$  ( $\lg N=0,9$ ) отсекает на оси ординат значение  $l=13-17$ , соответствующее величине, близкой к статистическому сегменту ПС ( $\approx 1,6-1,8$  нм). Последнее обстоятельство обнаруживает в отношении адекватности предлагаемой трактовки явления.

Влиянием длины цепных молекул на их взаимную проницаемость объясняется отмеченная выше зависимость отношения  $b_0/V_m$  или  $r_a/2R$  от  $M$ . Этим, в частности, можно объяснить меньшее значение  $b_0/V_m$  для первой фракции ПС в бензole (табл. 1). В метилэтилкетоне и особенно в циклогексане этот эффект выражен в большей степени в силу более уплотненной структуры клубков в этих растворителях (рис. 4). С «эффектом длины цепи» связано также то обстоятельство, что для образцов малой ММ, имеющих наибольшую плотность и наименьшую проницаемость,  $b_0/V_m \sim 4$ , что характерно для сплошных сфер или эллипсоидов вращения с отношением осей 2:1 [7], а с увеличением ММ объем  $b_0$  растет быстрее  $V_m$ , в результате чего отношение  $b_0/V_m$  (а соответственно, и  $r_a/2R$ ) возрастает. Подобная ситуация иллюстрирует непригодность величины  $b_0/V_m$  как меры асимметрии формы макромолекул в том случае, когда последние частично проницают.

Отметим также, что недавно в пользу представлений о проницаемости макромолекул в термодинамически хороших растворителях были выдвинуты теоретические соображения [8, 9].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 3, с. 533.
2. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 10, с. 725.
3. Эскин В. Е., Барановская И. А. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 12, с. 2549.
4. Эскин В. Е. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 5, с. 924.
5. Devye P. J. Chem. Phys., 1959, v. 31, № 3, p. 680.
6. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
7. Isihara A., Hayashida T. J. Phys. Soc. Japan, 1951, v. 6, № 1, p. 46.
8. Халатур П. Г., Хохлов А. Р. Докл. АН СССР, 1981, т. 259, № 6, с. 1357.
9. Witten T. A., Prentis J. J. J. Chem. Phys., 1982, v. 77, № 8, p. 4247.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
11.VI.1984

#### ON COMPARATIVE INTERPERMEABILITY OF MACROMOLECULES IN VARIOUS SOLVENTS

Eskin V. Ye., Baranovskaya I. A., Khudaiberdiev U. S.

#### Summary

Basing on earlier and new experimental data the dependence of the degree of interpermeability of macromolecules on thermodynamic quality of a solvent and MM of a polymer is analysed. The relation between the density of segments in the centre of the permeability of two macromolecules  $\rho$  and the coefficient of swelling of coils  $\alpha$  has been found:  $\rho\alpha=P$ , where  $P$  does not depend on the quality of a solvent. The degree of permeability of macromolecules determined as a ratio of the radius of gyration of coils to the semiradius of their excluded volume in thermodynamically poor solvents is decreased with increasing of MM of a polymer.