

УДК 541.64:536.7:539.199

**О ВЛИЯНИИ ЭФФЕКТОВ ПРОТЕКАНИЯ  
И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО НАБУХАНИЯ НА ПОСТУПАТЕЛЬНУЮ  
ПОДВИЖНОСТЬ МОЛЕКУЛ УМЕРЕННО ЖЕСТКИХ ПОЛИМЕРОВ**

Бушин С. В., Астапенко Э. П.

Для ряда систем полимер – растворитель найдены значения статического сегмента Кува и гидродинамического поперечника с учетом влияния на поступательную подвижность молекул эффектов протекания и объемного набухания. Для тех же систем приведены оценки параметра термодинамического взаимодействия полимер – растворитель. Пренебрежение объемными эффектами приводит к кажущемуся увеличению равновесной жесткости и уменьшению гидродинамических поперечников молекул.

Умеренно жесткие полимеры занимают промежуточное положение между типичными гибкоцепными и жесткоцепными полимерами. Анализ свойств их растворов требует учета эффектов гидродинамического протекания молекул, характерных для жесткоцепных полимеров, и эффектов термодинамического набухания молекул, свойственных гибкоцепным полимерам в хороших растворителях. Учет эффектов протекания молекул линейных полимеров на основе гидродинамических теорий характеристической вязкости  $[\eta]$  [1, 2] и поступательного трения [3, 4] выполняется с использованием зависимостей  $M/[\eta]$  и  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  ( $D$  – коэффициент поступательной диффузии,  $M$  – молекулярная масса,  $T$  – абсолютная температура,  $R=8,31$  Дж/(моль·К)). Указанием на объемное набухание полимерных молекул является искривление в сторону оси абсцисс зависимости  $M/[\eta]$  от  $M^{0.5}$ , наблюдавшееся для умеренно жестких полимеров в хороших растворителях [5], и  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  согласно теории поступательного трения персистентной цепи с объемным набуханием [6]. В свою очередь прямолинейный характер зависимостей  $M/[\eta]$  от  $M^{0.5}$  и  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  обычно рассматривают как свидетельство пренебрежимо малых объемных эффектов. Однако в литературе не приводятся данные об искривлении экспериментальных зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  для умеренно жестких полимеров, предсказываемом в работе [6]. Более того, линейный характер зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  практически легко наблюдается для гибкоцепных и умеренно жестких полимеров с объемным набуханием молекул в термодинамически хороших растворителях.

На рис. 1 приведены зависимости  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  для ряда гибкоцепных и умеренно жестких полимеров, проявляющих эффекты объемного набухания в термодинамически хороших растворителях: поли-*bis*-фенолкарбоната в бензole в интервале ММ от  $1,5 \cdot 10^3$  до  $87,8 \cdot 10^3$  [7] (прямая 1), поли-*n*-толилмалеинимида в ДМФА в интервале ММ от  $0,4 \cdot 10^5$  до  $5,6 \cdot 10^5$  [8] (прямая 2), поли-*n*-изобутилмалеинимида в бутилацетате в интервале ММ от  $19 \cdot 10^4$  до  $340 \cdot 10^4$  [9] (прямая 3), политолилизоцианата в ацетоне в интервале ММ от  $3,2 \cdot 10^4$  до  $15,2 \cdot 10^4$  [10] (прямая 4). В качестве причин практического отсутствия кривизны представленных зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  для различных систем полимер – растворитель можно указать как на недостаточную точность измерений  $M$  и  $D$ , так и на степень и характер кривизны теоретических зависимостей  $DM/RT=f(M^{0.5})$ , предсказуемой в работе [6]. Последнее иллюстрируется рис. 2.

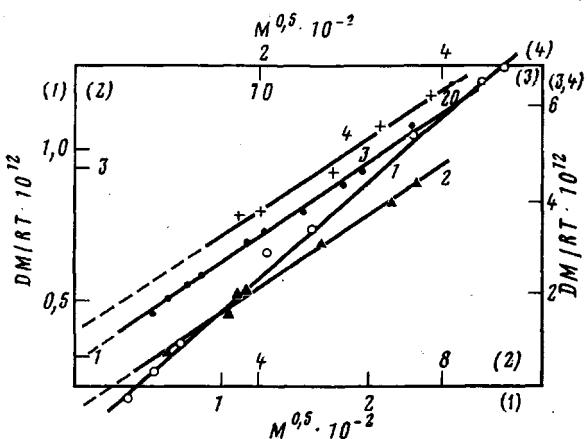


Рис. 1. Зависимости  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  для поли-бис-фенолкарбоната в бензole [7] (1), поли-*n*-толилмалеинимида в ДМФА [8] (2), поли-*n*-изобутилмалеинимида в бутилацетате [9] (3) и политолилизоцианата в ацетоне [10] (4)

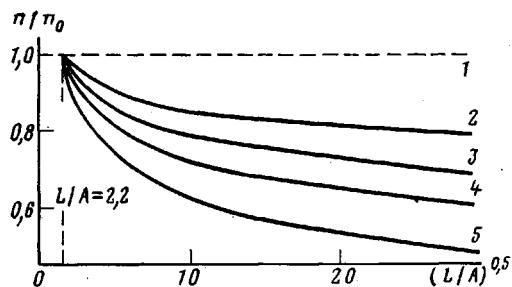


Рис. 2. Зависимости величин  $n/n_0$ , рассчитанных согласно данным работы [6], от  $(L/A)^{0.5}$  при  $\epsilon=0$  (1); 0,08 (2); 0,12 (3); 0,16 (4) и 0,24 (5)

По оси ординат рис. 2 отложены отношения наклонов  $n=d\left(\frac{dM}{RT}\right)/d(M)^{0.5}$  зависимостей  $DM/RT=f(M^{0.5})$  для различных значений термодинамического параметра  $\epsilon \geq 0$  согласно работе [6] к наклону  $n_0=\frac{1}{P\eta_0 N_A}\left(\frac{M_L}{A}\right)^{0.5}$  для  $\epsilon=0$  ( $P=5,11$ ;  $N_A=6,02 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ,  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $A$  — длина сегмента Куна,  $M_L$  — масса единицы длины молекулы вдоль основного направления). Наклоны зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  при всех значениях  $\epsilon$  для  $L/A=2,2$  одинаковы и равны

$$n_0=\frac{1}{P\eta_0 N_A}\left(\frac{M_L}{A}\right)^{0.5} \quad (L \text{ — длина молекулы вдоль основного направления}).$$

При увеличении  $L/A$  наклоны зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  уменьшаются тем сильнее, чем больше параметр  $\epsilon$ . Для систем с умеренным термодинамическим взаимодействием при  $\epsilon \leq 0,12$  общее изменение наклона зависимости  $DM/RT=f(M)^{0.5}$  в широком интервале измерения  $L/A$  от 2,2 до 900 составляет 30% и доходит до 50% лишь для систем с  $\epsilon=0,24$ .

Существенное значение имеет характер кривизны теоретических зависимостей  $DM/RT=f(M)^{0.5}$ . При любых значениях  $\epsilon$  половина всего падения наклона при изменении  $L/A$  от 2,2 до 25, которая имеет большое значение для установления общей кривизны зависимости  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$ . В этой области для гибкоцепных полимеров и полимеров с умеренной жесткостью ММ не превосходит нескольких десятков тысяч. Понижение чувствительности существующих методов измерения ММ полимеров в об-

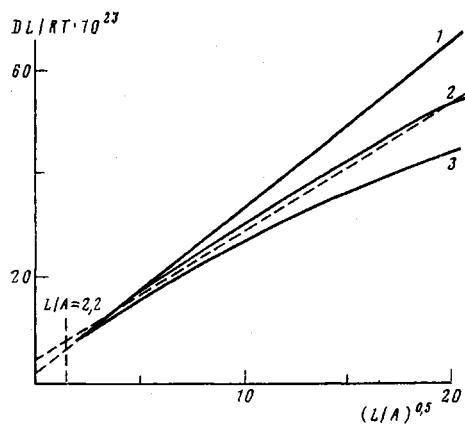


Рис. 3

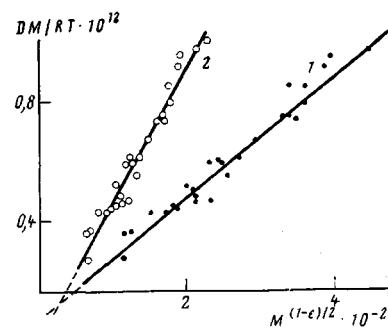


Рис. 4

Рис. 3. Теоретические зависимости  $DL/RT$  от  $(L/A)^{0.5}$  согласно работе [6] для значений  $\varepsilon=0$  (1); 0,12 (2) и 0,24 (3) при значении  $A/d=10$ . Штриховая линия – линейная аппроксимация криволинейной зависимости 2

Рис. 4. Зависимости  $DM/RT$  от  $M^{(1-\varepsilon)/2}$  для поли-*m*-фениленизофталамида в ДМАА при значениях  $\varepsilon=0$  (1) и 0,12 (2)

ласти олигомеров является существенным затруднением для наблюдения кривизны зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$ .

При прямолинейной аппроксимации хода экспериментальных зависимостей  $DM/RT$  от  $M^{0.5}$  с последующим применением теорий поступательного трения персистентных цепей без объемных эффектов [3, 4] наблюдается кажущееся увеличение жесткости и уменьшение поперечника молекулы вследствие пренебрежения объемным набуханием полимера. На рис. 3 представлены теоретические зависимости  $DL/RT$  от  $(L/A)^{0.5}$  для цепей, характеризующихся отношением  $A/d=10$  ( $d$  – гидродинамический поперечник молекулярной цепи), при разных значениях термодинамического параметра  $\varepsilon$  в области  $L/A$  от 2,2 до 400. Из наклона штриховой линии 2 и отрезка, отсекаемого ею от оси ординат, получаем с применением теорий [3, 4] кажущиеся величины  $A_{\text{каж}}=1,7 \cdot A$  для длины сегмента Куна и  $d_{\text{каж}}=d/5$  для величины гидродинамического поперечника молекулы. Такие различия величины  $A$  и  $A_{\text{каж}}$ ,  $d$  и  $d_{\text{каж}}$  легко устанавливаются из сопоставления результатов, получаемых по экспериментальным зависимостям  $DM/RT$  от  $M^{(1-\varepsilon)/2}$  с использованием теорий, изложенных в работах [3, 4, 6].

Крайние оценки роли эффектов протекания и термодинамического набухания в гидродинамическом поведении молекул поли-*m*-фениленизофталамида (ПМФИФА) представлены в работах [11–13]. В пользу заключения о протекании молекул ПМФИФА свидетельствуют повышенные значения  $[\eta]$  для фракций ПМФИФА. Этот вывод сделан также в работах [11, 13] на основании исследований гидродинамических свойств ПМФИФА в ДМАА с добавками LiCl. В то же время достаточно большие ММ, повышенные величины показателей степени  $a$  и  $b$  (таблица) и отсутствие падения их с ростом ММ являются необходимыми признаками наличия объемных эффектов. Величина поперечника молекул ПМФИФА  $d < 0,5 \text{ \AA}$ , рассчитываемая по данным работы [13] в пренебрежении объемными эффектами, и ее повышение до  $d=3 \text{ \AA}$  [11] при расширении данных по диффузии в области малых ММ также могут рассматриваться в свете сказанного, как проявление эффекта набухания молекул. В настоящей работе проанализированы результаты исследований поступательной подвижности молекул ПМФИФА в ДМАА без добавок LiCl на базе червеобразной персистентной цепи с эффектами термодинамического набухания [6] и в их отсутствие [3, 4].

Гидродинамические и конформационные характеристики молекул умеренно жестких полимеров по данным изучения поступательного трения

Полимер *	Растворитель	Интервал ММ	a	b	$A_{[14, 15]}, \text{ \AA}$	Червеобразная модель без объемных эффектов ( $\varepsilon=0$ ) [3]		Червеобразная модель с объемным набуханием [6]		
						$A, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$	$\varepsilon$	$A, \text{ \AA}$	$d, \text{ \AA}$
Политолилизоцианат [10]	Ацетон	$3,2 \cdot 10^4 - 15,2 \cdot 10^4$	0,81	0,63	16	46	0,3	0,24	18	3
Поли- <i>n</i> -бутилмалеинимид [9]	Бутилацетат	$19 \cdot 10^4 - 340 \cdot 10^4$	0,65	0,59	38	109	0,5	0,14	50	4
Поли- <i>n</i> -толилмалеинимид [8]	ДМФА	$4 \cdot 10^4 - 56 \cdot 10^4$	0,7	0,58	48	107	1,5	0,14	65	4
Поли- <i>m</i> -фениленизофталамид **	ДМАЛ	$1,5 \cdot 10^4 - 24,3 \cdot 10^4$	0,65	0,56	19	46	1,0	0,12	29	5
Поли- <i>bis-c</i> -фенолкарбонат [7]	Бензол	$1,5 \cdot 10^3 - 87,8 \cdot 10^3$	0,63	0,56	19	31	4	0,10	24	4
Полицетилметакрилат [16]	Гептан	$1,37 \cdot 10^6 - 12,6 \cdot 10^6$	0,75	0,64	44	245	$\sim 0,01 - 0,02$	0,22 0,26 0,28	67 52 43	3 9,5 14
								0,30	26	27
Полицетилакрилат [17]	Гептан	$0,047 \cdot 10^6 - 13 \cdot 10^6$	0,62	0,56	55	—	$\sim 0,01 - 0,02$	0,10 0,12 0,14	70 62 54	6 8 12
								0,16	48	17
Цетиловый эфир- <i>n</i> -метакрилилоксибензойной кислоты [18]	Тетрахлорметан	$0,16 \cdot 10^5 - 5,00 \cdot 10^5$	0,8	0,6	$64 \pm 10$	—	$\sim 0,01 - 0,02$	0,18 0,20	80 76	28 26
								0,22	69	27

\* Литературные ссылки относятся к данным по интервалу ММ и значениям  $a$ ,  $b$  и  $A$  [14, 15].

\*\* Данные получены на основании измерений, проведенных в настоящей работе.

На рис. 4 показаны зависимости  $DM/RT$  от  $M^{(1-\varepsilon)/2}$  для  $\varepsilon=0$  и  $0,12$  для фракций ПМФИФА в DMAA<sup>1</sup>. Величину  $\varepsilon=0,12$  оценивали по показателю степени  $b=0,56$  экспериментальной зависимости  $D=0,81 \cdot 10^{-8} M^{-0,56}$  · (м/с<sup>2</sup>); ход экспериментальных точек на рис. 4 практически линеен<sup>2</sup>. По наклону прямой 1 и отрезку, отсекаемому ею от оси ординат, найдены в пренебрежении объемными эффектами [3, 4] величины  $A=46$  Å и  $d=1$  Å [3]; характерна малая величина  $d$ . При анализе диффузионных данных на основе теории для персистентной модели с объемным набуханием [6] используется рис. 4, прямая 2. В соответствии с уравнением [6]

$$DM/RT = \left[ P_\infty \eta_0 N_A (1-\varepsilon) \left( 1 - \frac{\varepsilon}{3} \right) \right]^{-1} \cdot \frac{M_L^{(1+\varepsilon)/2}}{A^{(1-\varepsilon)/2}} \cdot M^{(1-\varepsilon)/2} + \\ + \frac{M_L}{3\pi\eta_0 N_A} \left[ \ln \frac{A}{d} + 1 - \psi(\varepsilon) \right]$$

из наклона прямой 2 находится величина

$$\left[ P_\infty \eta_0 N_A (1-\varepsilon) \left( 1 - \frac{\varepsilon}{3} \right) \right]^{-1} \frac{M_L^{(1+\varepsilon)/2}}{A^{(1-\varepsilon)/2}}$$

и, при использовании теоретического значения  $P_\infty=5,11$ , величина  $A_D=29$  Å. Из отсекаемого отрезка находим величину

$$\frac{M_L}{3\pi\eta_0 N_A} \left[ \ln \frac{A}{d} + 1 - \psi(\varepsilon) \right]$$

и гидродинамический поперечник молекулы  $d_D=5$  Å, причем  $\psi(\varepsilon)=2,8175$  [6]. Величины  $A=29$  Å и  $d=5$  Å лучше отражают особенности поведения молекул ПМФИФА в растворе и потому более приемлемы. Величина поперечника  $d=5$  Å согласуется с химическим строением ПМФИФА.

Для ряда гибкоцепных полимеров и полимеров с умеренной жесткостью цепи в таблице приведены величины статистических сегментов Куна  $A$  и гидродинамических поперечников  $d$ , полученных для моделей с разной степенью протекания и объемного набухания: непротекаемого гауссова клубка с объемными эффектами [14, 15], червеобразной персистентной цепи без объемных эффектов [3, 4] и червеобразной персистентной цепи с объемным набуханием в термодинамически хороших растворителях [6].

Для всех представленных в таблице систем полимер — растворитель (за исключением системы поликарбонат — бензол) величины гидродинамических поперечников  $d$ , найденные без учета объемных эффектов, меньше величин  $d$ , полученных с учетом объемного набухания, причем последние коррелируют с химической структурой полимеров. Это согласуется с тем, что для всех систем полимер — растворитель имеют место эффекты объемного набухания молекул. В системе поликарбонат — бензол роль объемных эффектов минимальна. Существенным при анализе гидродинамических данных для поликарбоната является учет эффектов протекания. Это связано с тем, что представленные для поликарбоната данные относятся к коротким молекулам в области олигомеров.

Эффекты протекания незначительны у молекул политолилизоцианата в ацетоне и поли- $n$ -изобутилмалеинимида в бутилацетате. Они в большей мере проявляются у молекул поли- $n$ -толилмалеинимида в DMAA и молекул ПМФИФА в DMAA. Эффекты протекания не имеют места у полицетилметакрилата [16] и полицетилакрилата [17] в гептане и цетилового эфира  $n$ -метакрилилоксибензойной кислоты в тетрахлорметане [18].

Параметры термодинамического взаимодействия полимер — растворитель  $\varepsilon$  для систем полимер — растворитель (таблица) были рассчитаны по величинам показателей степени  $a$  и  $b$ . Для трех последних систем (гребнеобразные полимеры) такая оценка величин  $\varepsilon$  не представляется возможной в связи с ограниченной свернутостью молекул. В этих случаях величина  $\varepsilon$  является варьируемым параметром. В качестве наиболее ве-

<sup>1</sup> ММ фракций ПМФИФА рассчитаны из данных по седиментации в DMAA, полученных П. Н. Лавренко.

<sup>2</sup> Получена на основании измерений, проведенных в настоящей работе.

роятных для представленных полимеров гребнеобразного типа взяты величины  $\epsilon$  и  $d$ , подчеркнутые в таблице, которые получены из условия совпадения величин статистических сегментов Куна  $A$ , рассчитанных согласно работам [14, 15], и полученных для модели червеобразной цепи с объемным набуханием и рассчитанных согласно работе [6].

Величины статистических сегментов Куна  $A$  для ряда систем полимер — растворитель, найденные с учетом объемного набухания и протекания молекул, превосходят соответствующие величины, полученные без учета фактора протекания. Эти величины  $A$  более полно отражают особенности поведения молекул полимеров в растворе. Не наблюдается влияния эффекта протекания на величину  $A$  для молекул политолилизоцианата в ацетоне.

Авторы искренне благодарят В. Н. Цветкова за полезную дискуссию и консультации по данной работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Hearst J. E. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, № 6, p. 1506.
2. Yamakawa H., Fujii M. *Macromolecules*, 1974, v. 7, № 1, p. 128.
3. Hearst J. E., Stockmayer W. *J. Chem. Phys.*, 1962, v. 37, № 7, p. 1425.
4. Yamakawa H., Fujii M. *Macromolecules*, 1973, v. 6, № 3, p. 407.
5. Магарик С. Я., Павлов Г. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 8, с. 1691.
6. Gray H. B., Bloomfield V. A., Hearst J. E. *J. Chem. Phys.*, 1967, v. 46, № 4, p. 1493.
7. Гармонова Т. И., Витовская М. Г., Лавренко П. Н., Цветков В. Н., Коровина Е. В. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 884.
8. Цветков В. Н., Куприянова Н. Н., Тарасова Г. В., Лавренко П. Н., Микунова И. И. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 4, с. 1974.
9. Цветков В. Н., Фомин Г. А., Лавренко П. Н., Штениникова И. Н., Шереметева Т. В., Годунова Л. И. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 4, с. 903.
10. Витовская М. Г., Штениникова И. Н., Астапенко Э. П., Пекер Т. В. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 5, с. 1161.
11. Цветков В. Н., Лавренко П. Н., Павлов Г. М., Бушин С. В., Астапенко Э. П., Бойков А. А., Шильдяева Н. А., Диденко С. А., Маличенко Б. Ф. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2343.
12. Некрасов И. К. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 8, с. 1707.
13. Витовская М. Г., Астапенко Э. П., Николаев В. Я., Диденко С. А., Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 3, с. 691.
14. Fixman M. *J. Chem. Phys.*, 1955, v. 23, № 9, p. 1656; 1962, v. 36, № 12, p. 3123.
15. Cowie J. W. G., Bwywater S. *Polymer*, 1965, v. 6, № 1, p. 197.
16. Цветков В. Н., Харди Д., Штениникова И. Н., Корнеева Е. В., Пирогова Г. Ф., Нитраи К. Высокомолек. соед. А, 1969, т. 11, № 2, с. 349.
17. Цветков В. Н., Андреева Л. Н., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Плате Н. А., Шибаев В. П., Петрухин Б. С. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2226.
18. Цветков В. Н., Штениникова И. Н., Рюмцев Е. И., Погодина Н. В., Колбина Г. Ф., Корнеева Е. В., Лавренко П. Н., Окагава О. В., Америк Ю. Б., Батурина А. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2016.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
6.XI.1984

#### ON THE EFFECTS OF FLOW AND THERMODYNAMIC SWELLING ON TRANSLATIONAL MOBILITY OF MOLECULES IN MODERATELY RIGID POLYMERS

Bushin S. V., Astapenko E. P.

#### Summary

For some polymer-solvent systems the values of the Kuhn segment and hydrodynamic cross-section have been determined taking into account the effects of flow and volume swelling on translational mobility of molecules. For the same systems the parameter of polymer-solvent thermodynamic interaction is evaluated. Neglecting the volume effects results in apparent increase of the equilibrium rigidity and decrease of hydrodynamic cross-sections of macromolecules.