

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дистлер Г. И., Власов В. П., Герасимов Ю. Н. Декорирование поверхности твердых тел. М., 1976. 111 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 1. М., 1976. 623 с.
3. Новиков Д. В., Варламов А. В., Мнацаканов С. С. // Журн. прикл. химии. 1990. Т. 63. № 9. С. 2013.
4. Привалко В. П. Молекулярное строение и свойства полимеров. Л., 1987. 237 с.
5. Cigna G. // J. Appl. Polymer Sci. 1970. V. 11. № 6. P. 1781.
6. Бакнелл К. Б. Ударопрочные пластики. Л., 1981. С. 49.
7. Чопра К. Л. Электрические явления в тонких пленках. М., 1972. 434 с.
8. Анисимова В. И., Кротова Н. А., Сухарева Л. А. // Исследования в области поверхностных сил. М., 1967. С. 453.
9. Захаров В. П., Герасименко В. С. Структурные особенности полупроводников в аморфном состоянии. Киев, 1976. 280 с.

Ленинградский институт
киноинженеров

Поступила в редакцию
07.02.91

УДК 541.64:539.199

© 1991 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОНЯТИЯ КВАЗИ-θ-СОСТОЯНИЯ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЛАСТЕЙ ПРИМЕНИМОСТИ СООТНОШЕНИЙ $\alpha(Z)$ И РАЗМЕРОВ СЕГМЕНТА КУНА

Исходя из ранее выведенного выражения для параметра набухания, предложена процедура для определения областей применимости наиболее употребительных соотношений $\alpha(Z)$. Найдено уравнение, связывающее фактор Z с ММ полимера, в которое входят параметры параболической зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма ММ полимера. Гидродинамический объем макромолекулы, находящейся в квази-θ-состоянии, пропорционален кубу размера сегмента Куна.

В работе [1] нами был начат анализ нелинейной зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ для гибкоцепных полимеров вида

$$\lg [\eta] = A + B \lg M + C \lg^2 M \quad (1)$$

Одним из результатов этого анализа явился вывод соотношения, связывающего гидродинамический параметр набухания α_η с коэффициентом C квадратичного члена параболического уравнения (1) и с ММ полимера

$$\lg \alpha_\eta^3 = C \lg^2 (M/M_0), \quad (2)$$

где M_0 — ММ, при которой для данного полимера реализуется квази-θ-состояние.

Кроме того, известно, что параметр набухания α_η однозначно определяется фактором взаимодействия Z , играющим важную роль в теории исключенного объема [2]. Поэтому представлялось интересным попытаться установить связь между фактором Z и коэффициентом C .

К настоящему времени предложено множество различных уравнений, связывающих статистический параметр набухания α (согласно работе [3] $\alpha^{2,43} = \alpha_\eta^3$) с фактором Z , например, уточненное уравнение Флори [4]

$$\alpha^5 - \alpha^3 = 1,276Z \quad (3)$$

уравнение Фиксмана [5]

$$\alpha^3 = 1 + 1,914Z \quad (4)$$

уравнение Птицына [6]

$$4,68\alpha^2=3,68+(1+9,36Z)^{1/3} \quad (5)$$

уравнение Ямакавы [7]

$$\alpha^2=0,541+0,459(1+6,04Z)^{0,46} \quad (6)$$

уравнение теории [8]

$$\alpha^2=1+1,276Z-2,082Z^2 \quad (7)$$

Каждое из этих уравнений было выведено из определенных представлений и, как показывает практика их использования, имеет свою область применимости в зависимости от значения параметра α , иначе говоря от термодинамического качества растворителя. Подбор соотношения между α и Z , наилучшим образом соответствующего заданной системе полимер – растворитель, представляет значительную трудность, так как фактор Z в отличие от параметра α не может быть определен экспериментальным путем. Обычно поступают следующим образом: по экспериментально найденным значениям α рассчитывают значения фактора Z , используя различные уравнения, связывающие эти величины, и за наилучшее соотношение принимают то, которое приводит к значениям фактора Z пропорциональным значениям квадратного корня из ММ, поскольку, согласно решеточной модели растворов полимеров Флори – Хаггинаса [9], фактор Z равен

$$Z=\left(\frac{3}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{2\bar{v}^2}{V_1 N_A} \Psi_1\left(1-\frac{\theta}{T}\right) \left(\frac{M}{h_e^2}\right)^{1/2} M^{1/2}=C_t \sqrt{M}, \quad (8)$$

где C_t – величина, не зависящая от ММ.

Правда, предположение о независимости величины C_t от ММ не всегда согласуется с экспериментом. Например, в работе [2] было найдено, что величина $(\alpha^5 - \alpha^3)\sqrt{M}$, в функции от ММ в интервале ее значений от 10^4 до 10^6 для системы ПИБ – циклогексан проходит через слабо выраженный максимум, а для системы ПС – бензол монотонно растет с увеличением ММ.

Это обстоятельство еще больше затрудняет подбор подходящего соотношения $\alpha(Z)$ для данной системы полимер – растворитель.

Возможен, однако, подход к определению области применимости того или иного соотношения между α и Z , вводящий в рассмотрение коэффициент C параболического уравнения (1).

Действительно, если переписать уравнение (8) в виде $C_t = Z/\sqrt{M}$ и умножить обе его части на \sqrt{M}_0 , то получим выражение

$$Y = Z/\sqrt{X}, \quad (9)$$

где $Y = C_t \sqrt{M}_0$ и $X = M/M_0$, причем величина Y представляет собой неявную функцию двух переменных: величины X и коэффициента C , так как фактор Z через соотношения $\alpha(Z)$ однозначно связан с α , а α , согласно уравнению (2) – функция переменных C и X .

На рис. 1 представлены зависимости $\lg Y$ от $\lg X$ для соотношения Флори (3) (кривые 1, 2 и 3) при различных значениях коэффициента C . При построении кривой 1 было использовано значение $C=0,0408$, найденное для системы ПС – бензол в работе [10]. Как видно, в этом случае имеет место монотонное возрастание $\lg Y$ при увеличении $\lg X$. В построении кривой 2 было использовано малое значение коэффициента C , равное $\sim 0,01$, что отвечает значительному ухудшению термодинамического качества растворителя [1]. Зависимость $\lg Y$ ($\lg X$), в согласии с данными работы [2], проходит через максимум. При определенном промежуточном значении коэффициента C (0,021) на зависимости $\lg Y$ от $\lg X$ появляется плато, в пределах которого величину Y можно рассматривать как независимую от величины Z (кривая 3).

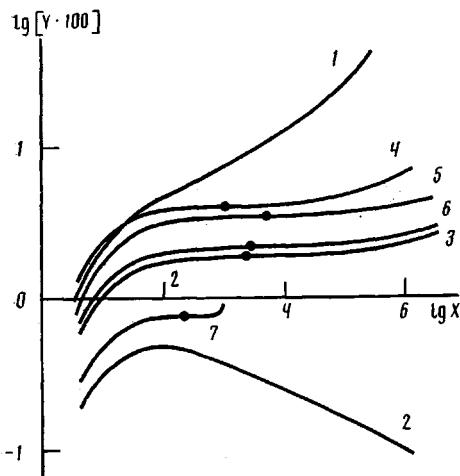


Рис. 1

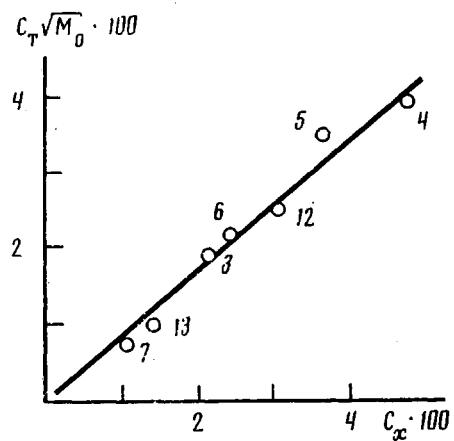


Рис. 2

Рис. 1. Графики, построенные по уравнению (9) с применением различных соотношений: 1-3 соотношение (3) при $C=0,0408$ (1); 0,01 (2) и 0,021 (3). 4-7 соотношения (4)-(7) соответственно

Рис. 2. Зависимость параметра $C_T \sqrt{M_0}$ от коэффициента C_x параболитического уравнения. Номера точек соответствуют номерам уравнений

В свете сказанного задача определения области применимости заданного соотношения $\alpha(Z)$ сводится теперь к отысканию такого значения коэффициента C , при котором величина Y становится практически независимой от величины X .

Величину Y можно считать постоянной на некотором интервале ММ, если в его пределах выполняются условия равенства нулю первой и второй частных производных зависимости Y от X

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial X} \right)_c = 0 \quad \text{и} \quad \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial X^2} \right)_c = 0$$

Вычислив эти производные и приравняв их нулю, можно получить два уравнения

$$4\alpha_x \lg \alpha_x [Z'(\alpha_x)/Z(\alpha_x)] = \lg X_x \quad (10)$$

$$2 \ln \alpha_x \{ \alpha_x [Z'(\alpha_x)/Z(\alpha_x)] - Z''(\alpha_x)/Z'(\alpha_x) \} - 1 = 1, \quad (11)$$

где $Z'(\alpha_x)$ и $Z''(\alpha_x)$ — соответственно значения первой и второй частных производных Z по α для выбранного соотношения $\alpha(Z)$, а α_x и X_x — значения параметра набухания и величины X в точке равенства нулю производных функции Y от X .

Из уравнения (11), представляющего собой уравнение с одним неизвестным, можно определить α_x . При подстановке найденного значения α_x в выражение (10) можно найти X_x , а при последующих подстановках этих величин в уравнения (2) и (9) — соответственно значения C_x и Y_x . Результаты такого расчета, проведенного для соотношений (3)–(7), сведены в табл. 1.

На рис. 1 представлены кривые, построенные с использованием значений C_x . Все они имеют сходную характерную форму: в области малых значений ММ происходит резкое возрастание параметра Y с увеличением X , затем наблюдается горизонтальное плато, после которого вновь начинается рост Y . Во всех исследованных случаях выход параметра Y на плато происходит в высокомолекулярной области, начиная с $M \approx 10^5$, если принять в соответствии с работой [1], что $M_0 \sim 10^3$. Это же допущение было

Таблица 1

Значения параметров α_x , $\lg(M/M_0)_x$, C_x и $(C_T \sqrt{M_0})_x$
для различных соотношений $\alpha(Z)$

Номер уравнения настоящей работы	$Z=f(\alpha)$	α_x	$\lg(M/M_0)_x$	$C_x \cdot 100$	$(C_T \sqrt{M_0})_x \cdot 100$	$\bar{\alpha}$
3	$(\alpha^5 - \alpha^3)/1,276$	1,266	3,41	2,143	1,894	1,14
4	$(\alpha^3 - 1)/1,914$	1,520	3,05	4,747	3,914	1,33
5	$[(4,68\alpha^2 - 3,68)^{1,5} - 1]/9,36$	1,615	3,72	3,644	3,501	1,24
6	$[(2,179\alpha^2 - 1,179)^{2,174} - 1]/6,04$	1,315	3,45	2,434	2,165	1,16
7	$[1 - (6,115 - 5,115\alpha^2)^{0,5}]/3,26$	1,055	2,33	1,044	0,738	1,06

использовано при расчете значений параметра набухания $\bar{\alpha}$, приведенных в последней графе табл. 1, по уравнению (2) при $C=C_x$ и $\lg X=2,5$, являющимся усредненным значением $\lg(M/M_0)$ в пределах ММ от 10^5 до 10^6 .

Сравнение экспериментально определенного параметра набухания α на данном интервале ММ с расчетным, наиболее близко совпадающим значением $\bar{\alpha}$, позволяет определить наиболее подходящее соотношение $\alpha(Z)$ для данной системы полимер – растворитель.

Полезно отметить, что соотношение (7) справедливо лишь вблизи θ -точки, поэтому плато на кривой 7 (рис. 1) проявляется при малых значениях коэффициента C и параметра $\bar{\alpha}$, близкого к единице. Для уравнений Фиксмана и Птицына, напротив, плато (кривые 4 и 5) наблюдаются при больших значениях C и $\bar{\alpha}$, т. е. для полимеров в хороших растворителях. Остальные два соотношения (Флори и Ямакавы) занимают промежуточное положение.

Помимо соотношений (3)–(7), позволяющих достаточно просто находить производные Z' и Z'' , в последнее время были предложены более сложные зависимости $\alpha(Z)$. Так, в работе [11] приведена зависимость, выведенная на основе соотношения Флори (3)

$$(\alpha_h^2)^{15} = \left[1 + 10Z + \left(\frac{70}{9}\pi + \frac{10}{3} \right) Z^2 + 8\pi^2 Z^3 \right]^2, \quad (12)$$

а в работе [12] – полиномиальная зависимость шестой степени

$$\alpha_h^2 = 1 + \sum_{m=1} C_m Z^m, \quad (13)$$

где $C_1=4/3$, $C_2=-2,075$, $C_3=6,297$, $C_4=-25,06$, $C_5=116,13$ и $C_6=-594,72$.

В этих случаях для решения рассматриваемой задачи, уравнение (11) удобно разрешить относительно Z , представляя α , Z' и Z'' функциями параметра Z . Для соотношения (12) в итоге находим: $Z_x=0,762$, $\alpha_x=1,289$, $\lg(M/M_0)_x=2,96$, $C_x=0,0305$ и $C_T \sqrt{M_0}=0,0252$, а для соотношения (13) – $Z_x=0,124$, $\alpha_x=1,068$, $\lg(M/M_0)_x=2,21$, $C_x=0,0142$ и $C_T \sqrt{M_0}=0,0097$ (различие между $\alpha=\alpha_x$ и α_h при применении данного метода несущественно).

Как видно из полученных результатов зависимость (12) занимает место между соотношениями (5) и (6) и применимо в более хороших растворителях по сравнению с уравнением Флори (3). И напротив, соотношение (13) действует вблизи θ -точки, но дальше от нее, чем зависимость (7).

Таблица 2

Расчет значений отношения γ_c/C и величины сегмента Куна ПС по известным [1] параметрам квази-θ-состояния и молекулярной массе сегмента ПС ($M_s=822$) [13]

Растворитель	C	M_0	γ_c/C	$K_0 \cdot 10^5$	$A_s \cdot 10^6, \text{ см}$	V_0	$(\gamma_c A_s) \cdot 10^8, \text{ см}$
Бензол	0,0408	620	21,3	99	20,2	15,4	17,6
Толуол	0,0471	1420	28,0	99	20,1	52,9	26,5
Хлороформ	0,0498	1490	27,1	101	20,3	57,8	27,3
ТГФ	0,0530	1190	22,6	105	20,6	42,9	24,7

Дальнейшее рассмотрение приводит к выводу о наличии линейной корреляции между термодинамическим параметром $C_t \sqrt{M_0}$ и коэффициентом C параболического уравнения, которую хорошо иллюстрирует рис. 2. Постоянство отношения между параметром $C_t \sqrt{M_0}$ и коэффициентом C

$$C_t \sqrt{M_0}/C = 0,825 \pm 0,092$$

подтверждает сделанный ранее [1] вывод о том, что величина коэффициента C отражает термодинамическое качество растворителя, а также позволяет записать, пользуясь соотношением (9), выражение, связывающее фактор Z с коэффициентом C , в виде

$$Z = 0,825 C \sqrt{M/M_s} \quad (14)$$

Из выражения (14) видно, что фактор Z пропорционален квадратному корню из отношения ММ полимера к ММ, при которой для полимера реализуется квази-θ-состояние.

Известно [13], что величина фактора Z для гибкоцепных полимеров пропорциональна квадратному корню из числа сегментов Куна.

$$Z \simeq \frac{V_s}{A_s^3} \sqrt{M/M_s}, \quad (15)$$

где M_s , A_s и V_s — соответственно, ММ, размер и эффективный исключенный объем сегмента Куна.

Из сопоставления выражений (14) и (15) вытекает, что

$$\gamma_c \simeq C \frac{A_s^3}{V_s} \quad (16)$$

Здесь $\gamma_c = \sqrt{M_0/M_s}$.

Выражение (16) показывает, что параметр M_0 связан не только с природой полимера [1], но и зависит от термодинамического качества растворителя. В хороших растворителях для гибкоцепных полимеров принимается $V_s \sim A_s^3$ [14]. Как видно из данных, приведенных в табл. 2, значения отношения γ_c/C для ПС довольно близки между собой, что свидетельствует о малой зависимости M_0 в хороших растворителях от их качества, причем значения параметра M_0 приближаются к величине ММ сегмента Куна для ПС.

Величина сегмента Куна определяется [15] соотношением

$$A_s = M_L (K_\theta / \Phi_\theta)^{1/2}, \quad (17)$$

где $M_L = M_s/A_s$ — ММ единицы длины полимерной цепи; K_θ — параметр уравнения Марка — Куна — Хаувинка для полимера в θ-условиях, Φ_θ — коэффициент Флори, равный в данном случае $2,84 \cdot 10^{21}$, если $[\eta]$ выражается в $100 \text{ см}^3/\text{г}$.

В уравнении (17) параметр K_0 можно, как было показано в работе [1], заменить на параметр K_s , находимый экстраполяцией в проявляющееся при ММ M_0 квази-θ-состояние, с использованием параболической зависимости (1). После соответствующих подстановок получаем

$$A_s = M_s^{1/2} (K_s/\Phi_s)^{1/2} \quad (18)$$

Величины сегмента Куна для ПС, определенные по значениям K_s , приведены в табл. 2, из которой следует, что они практически совпадают с ранее найденным значением -20 \AA [13].

Из соотношения (18) можно получить уравнение, связывающее гидродинамический объем V_0 молекулярной цепи, находящейся в квази-θ-состоянии, с объемом сегмента Куна. Для этого достаточно ввести в формулу (18) выражение для гидродинамического объема $V_0 = K_s \cdot M_0^{1/5}$. После преобразования окончательно получим

$$V_0 = \Phi_s \gamma_c^3 A_s^3 \quad (19)$$

Соотношение (19) позволяет не только по известным параметрам квази-θ-состояния приближенно оценивать размеры молекулярной цепи (табл. 2, последний столбец), находящейся в квази-θ-состоянии, но и может способствовать в дальнейшем решению обратной задачи: по размерам сегмента Куна определять параметры параболической зависимости (1).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Савицкий А. А., Скорогодов И. И. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 10.
2. Flory P. J. Principles of the Polymer Chemistry. N. Y., 1953.
3. Kurata M., Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 1. P. 311.
4. Stockmayer W. // J. Polymer Sci. 1955. V. 15. № 3. P. 595.
5. Fixman M. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. № 4. P. 1656.
6. Птицын О. Б. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 11. С. 1673.
7. Yamakawa H., Tanaka G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 8. P. 3991.
8. Zimm B., Stockmayer W., Fixman M. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. № 4. P. 1716.
9. Flory P. J., Krigbaum W. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 2. P. 1086.
10. Wagner H. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
11. Domb C., Barrett A. J. // Polymer. 1976. V. 17. № 3. P. 179.
12. Muthukumar M., Nickel B. G. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 11. P. 5839.
13. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 286.
14. Бирштейн Т. М., Скворцов А. М., Сербян А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 607.
15. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 177.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии
элементоорганических соединений

Поступила в редакцию
11.02.94