

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

**АНАЛИЗ НЕЛИНЕЙНОЙ ЛОГАРИФМИЧЕСКОЙ
ЗАВИСИМОСТИ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ
ВЯЗКОСТИ ОТ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ
ДЛЯ ГИБКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ**

Проанализированы возможности нелинейности аппроксимации зависимости логарифма характеристической вязкости от логарифма ММ для растворов гибкоцепного полимера (ПС) в хороших растворителях. Традиционно используемые уравнения Марка – Куна – Хаувинка являются корреляционными по отношению к нелинейной зависимости, экстраполяция по которой в область низких ММ позволяет найти область проявления квази-θ-состояния полимера. Используя представления об этом состоянии, найдены выражения для параметров набухания макромолекулярных клубков. Если в нелинейную зависимость ввести параметры квази-θ-состояния, то ей можно придать вид классического уравнения Марка – Куна – Хаувинка, в котором, в согласии с экспериментом, параметр K представляет собой функцию параметра a .

Экспериментальные данные, полученные для систем гибкоцепной полимер – хороший растворитель, показывают, что имеет место непрерывное усиление зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ от ММ полимера по мере ее возрастания. Это означает, что в действительности вторая производная зависимости $\lg[\eta]$ от $\lg M$ не равна нулю, как предполагает обычно применяемое уравнение Марка – Куна – Хаувинка

$$\lg[\eta] = \lg K + a \lg M, \quad (1)$$

являющееся по существу нулевым приближением. Если вторую производную положить постоянной, но не равной нулю, то в этом случае первого приближения, сама зависимость $\lg[\eta]$ от $\lg M$ становится параболической

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

Уравнение (2) уже использовалось для аппроксимации зависимости $[\eta]$ гибкоцепного полимера в хороших растворителях от его ММ. В работе [1] было показано, что это уравнение описывает имеющиеся наборы экспериментальных данных по зависимостям $[\eta]$ от ММ полимера для систем ПС – бензол и ПС – толуол с точностью порядка 6%, тогда как уравнение Марка – Куна – Хаувинка передает те же массивы данных с точностью порядка 14–16%.

Аналогичный результат был получен нами при анализе собственных экспериментальных данных для систем ПС – хлороформ и ПС – ТГФ, приведенных в табл. 1. При получении этих данных в качестве исходных образцов были использованы ПС-стандарты для ГПХ фирмы «Knauf». Определение $[\eta]$ осуществляли на капиллярном вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем при 25° по методике [2]. Математическая обработка данных, проведенная с привлечением метода наименьших квадратов, показала, что параболическое уравнение (2) аппроксимирует эти данные с точностью 3–6%, а линейное уравнение (1) – с точностью 10–13%. Найденные значения коэффициентов параболических уравнений для четырех названных систем сопоставлены в табл. 2. Погрешность определения значений составляет 6–10%.

Учитывая сказанное, по-видимому, допустимо, с одной стороны, рассматривать уравнения Марка – Куна – Хаувинка, предложенные для данной системы полимер – растворитель в том или ином интервале ММ, в качестве корреляционных по отношению к параболическому уравнению, которое как бы обобщает эти линейные уравнения. С другой стороны, можно

Таблица 1

Характеристика исходных ПС-образцов и значения их характеристической вязкости в хлороформе и ТГФ

Характеристика образцов		[η], 100 см³/г		Характеристика образцов		[η], 100 см³/г	
$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	хлороформ	ТГФ	$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	\bar{M}_w/\bar{M}_n	хлороформ	ТГФ
1440	1,30	3,320	4,005	12	1,10	0,125	0,133
612	1,15	1,648	2,003	4	1,10	0,064	0,066
169	1,06	0,691	0,767	2	1,10	0,042	0,045
118	1,10	0,547	0,590	0,8	1,10	0,029	0,031
52	1,10	0,303	0,328	0,55	1,09	0,025	—
19	1,05	0,151	0,177				

Таблица 2

Значения коэффициентов параболических уравнений для систем на основе ПС и параметров, отвечающих квази-θ-условиям

Растворитель	ϵ_0^*	Коэффициенты параболических уравнений			Параметры квази-θ-условий	
		A	B	C	M_0	$K_0 \cdot 10^5$
Бензол	2,3	-2,686	0,272	0,0408	620	99
Толуол	2,4	-2,538	0,203	0,0471	1420	99
Хлороформ	4,8	-2,496	0,184	0,0498	1490	101
ТГФ	7,6	-2,479	0,174	0,0530	1190	105

* Диэлектрическая проницаемость растворителя при 20°.

предположить наличие связи между параметрами набухания макромолекулярных клубков и коэффициентом C квадратичного члена параболического уравнения, поскольку нелинейность зависимости $[\eta]$ от ММ гибкоцепных полимеров Флори и Фокс [3] связывали с изменением значения параметра набухания макромолекулярных клубков в хороших растворителях по мере увеличения размера клубков. Обсуждению этих двух вопросов посвящается настоящая работа.

Как отмечалось, точность аппроксимации в широком интервале ММ линейным уравнением ниже, чем параболической зависимостью. Сужением интервала ММ различие в передаче гидродинамических свойств полимера тем и другим уравнениями должно нивелироваться и исчезнуть, когда уравнение Марка – Куна – Хаувинка станет касательной к параболе в заданной точке.

Связь между коэффициентами параболического и корреляционного по отношению к нему линейного уравнения на том или ином интервале ММ можно установить, минимизируя по параметрам $\lg K$ и a выражение

$$\int_{\lg M_1}^{\lg M_2} (A + B \lg M + C \lg^2 M - \lg K - a \lg M)^2 d \lg M,$$

где M_1 и M_2 – граничные значения рассматриваемого интервала ММ.

После преобразований с выполнением указанной операции для исходных уравнений связи можно получить выражения

$$a = B + C \lg(M_1 M_2) \quad (3)$$

$$\lg K = A - C [\frac{1}{12} \lg^2(M_1 M_2) - \frac{1}{12} \lg^2(M_2/M_1)] \quad (4)$$

В табл. 3 проведено сопоставление экспериментально найденных параметров уравнений Марка – Куна – Хаувинка для различных интервалов

Таблица 3

Сопоставление расчетных и экспериментальных значений параметров
K и ***a***

$(M_1 - M_2) \cdot 10^{-3}$	$K \cdot 10^6$		<i>a</i>		Литература
	расчет	эксперимент	расчет	эксперимент	
Бензол					
4–56000	11,44	7,8	0,735	0,75	[4]
30–607	17,62	9,52	0,691	0,744	[5]
72–900	13,36	11,3	0,713	0,73	[6]
246–2900	7,67	11,5	0,756	0,73	[7]
Толуол					
33–3200	11,13	12,6	0,722	0,71	[8]
49–242	18,57	8,5	0,677	0,74	[9]
72–1500	10,85	13,4	0,723	0,71	[6]
115–2800	8,13	7,50	0,745	0,75	[10]
280–765	8,93	8,81	0,736	0,75	[7]
Хлороформ					
0,55–1440	36,86	40,07	0,627	0,621	Настоящая работа
72–1800	9,43	11,2	0,737	0,73	[6]
115–2800	7,30	7,16	0,757	0,76	[10]
Тетрагидрофuran					
0,55–1440	33,37	30,83	0,646	0,654	Настоящая работа
13–2200	12,42	14,1	0,728	0,70	[11]
50–860	10,70	6,82	0,738	0,766	[12]

ММ с рассчитанными по коэффициентам параболических уравнений, приведенным в табл. 2, с использованием выражений (3) и (4). Из представленных данных видно, что в большинстве случаев экспериментально найденные и расчетные значения находятся в достаточно хорошем согласии.

Положив в выражениях (3) и (4) $M_1 = M_2 = M$, получаем уравнения связи, по которым можно вычислить значения параметров касательной к параболической зависимости в точке с ММ, равной M .

$$a = B + C2 \lg M \quad (3a)$$

$$\lg K = A - C \lg^2 M, \quad (4a)$$

а исключив из уравнений (3a) и (4a) $\lg M$ – дополнительное выражение для параметра K

$$\lg K = A - \frac{(a - B)^2}{4C} \quad (4b)$$

Последнее выражение интересно тем, что оно указывает на наличие функциональной зависимости между $\lg K$ и показателем a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. На рис. 1 изображена область, в которой располагаются четыре кривые зависимости $\lg(1/K)$ от показателя a , рассчитанные по уравнению (4b) с использованием коэффициентов A , B и C , приведенных в табл. 2, и эмпирическая зависимость

$$\lg(1/K) = 1,14 + 3,97a,$$

найденная для ПС в работе [13]. Видно, что эмпирическая зависимость по существу является корреляционной прямой по отношению к параболическим зависимостям (4b), определенным на том же интервале значений показателя a .

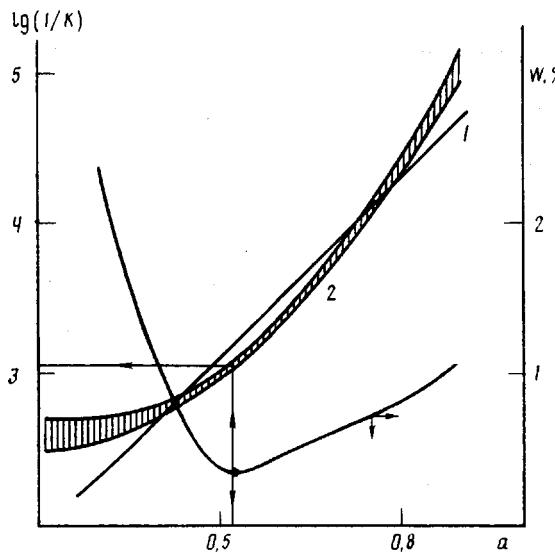


Рис. 1. Зависимость между параметрами уравнения Марка–Куна–Хаувинка для ПС по данным работы [13] (1) и результатам настоящего исследования (2) и коэффициента вариации W от параметра a для уравнения (2)

Коэффициент вариации W , рассчитанный по формуле для параболических зависимостей

$$W = \sqrt{\left(\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \lg^2 K_i\right) / \left(\frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \lg K_i\right)^2 - 1} \cdot 100\%,$$

в функции от показателя a проходит через минимум при значении $a = -0,52-0,53$ и $K = 87-81 \cdot 10^{-5}$ дл/г. В области минимума коэффициента вариации параболические зависимости (4б) должны максимально сближаться, т. е. в этой области должны реализоваться условия, в которых гидродинамические свойства полимера слабо зависят от природы растворителя. Согласно работе [14], такими условиями в хороших растворителях могут быть реализующиеся в области низких ММ так называемые квази- θ -условия, когда различные эффекты, обусловливающие гидродинамические свойства олигомерных молекул, взаимно компенсируются, так что их гидродинамическое поведение приближается к поведению невозмущенных гауссовых клубков. Значения параметров M_0 и K_0 для предполагаемых квази- θ -условий в четырех системах на основе ПС, рассчитанные по формулам (3а) и (4б), в предположении (в соответствии с работой [14]), что $a = -0,5$, приведены в табл. 2. Полученные значения K_0 можно считать вполне удовлетворительными по отношению к значению параметра $K_0 = 86 \cdot 10^{-5}$ дл/г, экспериментально найденному для ПС, когда для этого полимера реализовывались истинные θ -условия [1]. Представляется правомочным соображение, что касательную, проведенную к параболической зависимости $[\eta]$ от ММ полимера в хорошем растворителе с наклоном, равным 0,5 можно с достаточной точностью рассматривать как уравнение Марка – Куна – Хаувинка для полимера в θ -условиях.

Сделанный вывод позволяет предложить процедуру для определения гидродинамического параметра набухания и других, связанных с ним величин, характеризующих поведение макромолекул в растворе, исходя из параболического уравнения (2).

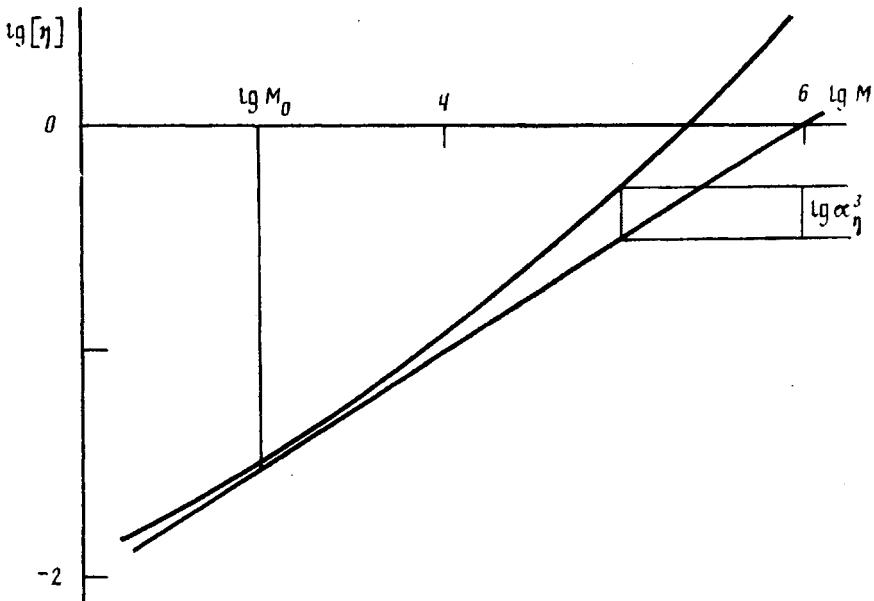


Рис. 2. Схема, поясняющая вывод уравнений (6) и (10)

Гидродинамический параметр набухания, как известно [15], определяется через отношение $[\eta]$ полимера заданной ММ в данном растворителе и в θ -растворителе

$$\alpha_\eta^3 = [\eta]/[\eta]_0 \quad (5)$$

Гидродинамическое поведение полимера заданной ММ как отмечалось выше, можно передать уравнением Марка – Куна – Хаувинка, являющимся касательной к параболической зависимости (2) в точке с молекулярной массой M , а поведение того же полимера в θ -условиях – уравнением Марка – Куна – Хаувинка, представляющим собой касательную с наклоном 0,5 (рис. 2). В этом случае соотношение (5) можно переписать в логарифмической форме в следующем виде:

$$\lg \alpha_\eta^3 = (\lg K - \lg K_0) + (a - 0,5) \lg M \quad (6)$$

Из формул (3а) и (4а) следует, что

$$\begin{aligned} \lg K - \lg K_0 &= C(\lg^2 M_0 - \lg^2 M) \\ a - 0,5 &= 2C(\lg M - \lg M_0) \end{aligned} \quad (7)$$

После подстановки этих выражений в соотношение (6) и соответствующих преобразований для гидродинамического параметра набухания окончательно получаем

$$\lg \alpha_\eta^3 = C \lg^2(M/M_0) \quad (8)$$

Наряду с параметром α_η используется термодинамический параметр ε [15], который является производной статистического параметра набухания α по ММ и определяется выражением

$$\varepsilon = \frac{d \lg \alpha^2}{d \lg M}$$

Дифференцируя соотношение (8) в соответствии с определением параметра ε и пренебрегая в первом приближении различием между гидроди-

намическим и статистическим параметрами набухания, находим, что

$$\varepsilon = \frac{4}{3} C \lg(M/M_0) \quad (9)$$

Если теперь подставить в соотношение (9) значение коэффициента C , найденное из уравнения (7), то получим известное [15] выражение

$$\varepsilon = \frac{2a-1}{3},$$

связывающее термодинамический параметр ε с показателем a в уравнении Марка – Куна – Хаувинка. Этот результат подтверждает, на наш взгляд, справедливость соображений, положенных в основу вывода выражения (8).

Соотношения (8) и (9) не только дают возможность проводить расчеты параметров набухания по значениям коэффициентов параболической зависимости для данной системы полимер – растворитель, но и позволяют уяснить физический смысл коэффициента C при квадратичном члене параболической зависимости. Из рассматриваемых соотношений видно, что любой параметр набухания выражается произведением двух величин. Первая величина (коэффициент C) не зависит от ММ полимера и в силу этого характеризует только склонность данного растворителя вызывать набухание макромолекулярных клубков заданной природы. Чем больше значение коэффициента C , тем больше значение параметра набухания и, следовательно, выше качество растворителя. Из табл. 2 видно, что возрастание значений коэффициентов C происходит симбатно увеличению диэлектрической проницаемости растворителей. Вторая величина, входящая в выражения для параметров набухания, характеризует способность к набуханию макромолекулярных клубков в зависимости от их ММ. Примечательно, что параметры набухания зависят не просто от ММ полимера, а от отношения M/M_0 . Поскольку величина M_0 , при которой для данного полимера реализуются квази-θ-условия, в принципе должна определяться его природой, отношение M/M_0 характеризует не только ММ, но и природу полимера.

Параболическому уравнению (2) можно придать вид классического уравнения Марка – Куна – Хаувинка (1), если в него в качестве независимой переменной ввести отношение M/M_0 . Действительно, из схемы, представленной на рис. 2, с учетом соотношения (8) следует, что

$$\lg[\eta] = \lg[\eta]_0 + 0,5 \lg(M/M_0) + C \lg^2(M/M_0), \quad (10)$$

где $[\eta]_0 = K_0 M_0^{0,5}$ – характеристическая вязкость полимера в квази-θ-состоянии. Если теперь в выражении (10) заменить произведение $C \lg(M/M_0)$ согласно соотношению (7) на $(a - 0,5)/2$, то окончательно можно записать

$$\lg[\eta] = \lg[K(\beta)] + \beta \lg M, \quad (11)$$

где $\lg[K(\beta)] = \lg[\eta]_0 - \beta \lg M_0$ и $\beta = (a + 0,5)/2$, причем здесь параметр a – тангенс угла наклона касательной к параболе.

Принципиальным отличием уравнения (1) от уравнения (11) является то, что в первом уравнении параметр K рассматривается как независимый от показателя a , тогда как во втором уравнении он представляет собой функцию этого показателя. Именно в силу указанного обстоятельства, подтверждаемого экспериментальными данными для большого круга гибкочепных полимеров [13], истинная зависимость $[\eta]$ от ММ полимера должна передаваться параболической зависимостью более точно, чем классическим уравнением Марка – Куна – Хаувинка.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wagner H. L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. № 4. P. 1101.
2. Рафиков С. Р., Будгов В. П., Монаков Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 192.
3. Fox T. J., Flory P. J. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. № 5. P. 1909.
4. Einaga Y., Miyaki Y., Fujita H. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1979. V. 17. № 10. P. 2103.
5. Krigbaum W. R., Flory P. J. // J. Polymer Sci. 1953. V. 11. № 1. P. 37.
6. Bawn C. E., Freeman R. F. J., Kamaliddin A. R. // Trans. Faraday Soc. 1950. V. 46 № 336. P. 1107.
7. Yamamoto A., Fujii M., Tanaka G., Yamakawa H. // Polymer J. 1971. V. 2. P. 799.
8. Nakata M. // Makromolek. Chem. 1971. B. 149. S. 99.
9. Papazian L. A. // Polymer. 1969. V. 10. № 6. P. 399.
10. Oth J., Desreux V. // Bull. Soc. Chim. Belg. 1954. V. 63. P. 285.
11. Benoit H., Grubisic Z., Rempp P., Decker D., Zillox J. // J. Chem. Phys. 1966. V. 63. P. 1507.
12. Boni K. A., Sliemers F. A., Stickney P. B. // J. Polymer Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 1567.
13. Aharoni S. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1977. V. 21. № 5. P. 1323.
14. Меньшов В. М., Коршак В. В., Тимофеева Г. И., Павлова С. А. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 8. С. 1766.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М., 1964. С. 129.

Государственный научно-исследовательский
институт химии и технологии элементо-
органических соединений

Поступила в редакцию
17.12.90

УДК 541.64:539.3

© 1991 г. Л. А. Ершова, Л. Б. Дубилирер, В. И. Кириченко,
А. Ш. Гойхман, Г. К. Мышко, В. К. Осокина

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛЫХ ВОЛОКОН ИЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 В ПРОЦЕССЕ ОДНООСНОЙ ДЕФОРМАЦИИ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ

Исследовано влияние условий деформации и термической стабилизации на структуру и свойства мембран в форме полых волокон на основе поли-4-метилпентена-1. Показана возможность получения газоразделительных мембран в форме полых волокон со стабильной микропористой структурой путем деформирования сформованных из расплава поли-4-метилпентена-1 полых волокон в контакте с адсорбционно-активными жидкостями и последующей термической стабилизации структуры.

Эффект образования микротрещин (крейзов) при деформировании полимеров в контакте с адсорбционно-активными средами (AAC) [1, 2] в настоящее время изучен весьма детально на примере целого ряда полимеров [3–8]. Полимеры, деформированные в жидких AAC, представляют собой высокодисперсную пористую систему, состоящую из разобщенных фибриллярных образований коллоидных размеров (100 Å), соединяющих противоположные стенки специфических трещин – крейзов. В ряде работ была показана возможность улучшения характеристик проницаемости полимерных мембран в форме пленок или волокон путем образования субмикропористой структуры при их деформации в различных средах [7, 9–11]. Наблюдаемые эффекты позволяют ожидать прироста производительности мембран без существенного снижения селективности в случае технологической реализации процесса деформирования полых волокон из