

УДК 541.64:536.7

## ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА ПАРАМЕТРЫ КВАЗИ-θ-СОСТОЯНИЯ ГИБКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА

© 1993 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

Государственный научно-исследовательский институт химии и  
технологии элементоорганических соединений  
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38

Поступила в редакцию 17.04.92 г.

По имеющимся экспериментальным данным построена зависимость гидродинамического объема  $V_0$  полимерной цепи, находящейся в квази-θ-состоянии, от термодинамического качества растворителя, за меру которого была принята величина критерия эксклюзационного подобия  $E_s$ . Полученная зависимость показывает, что  $V_0$  уменьшается с улучшением качества растворителя. Выведено уравнение, связывающее эффективный исключенный объем сегмента Куна  $V_s$  с параметрами  $V_0$  и  $E_s$ , по которому были рассчитаны значения  $V_s$  для ПС в растворителях различного качества.

Анализ [1 - 2] параболической зависимости характеристической вязкости  $[\eta]$  от ММ для гибкоцепных полимеров

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

в основу которого было положено понятие о квази-θ-состоянии, позволил получить уравнение

$$V_0 = \Phi_\theta \gamma_C^3 A_s^3, \quad (2)$$

связывающее гидродинамический объем  $V_0$  полимерной цепи, для которой реализуются условия квази-θ-состояния, с величиной сегмента Куна  $A_s$ , рассматриваемого полимера. В уравнении (2)  $\Phi_\theta$  представляет собой известный коэффициент Флори, а  $\gamma_C$  – введенный в работе [2] параметр, характеризующий соотношение между размерами полимерной цепи с молекулярной массой  $M_0$  и сегмента Куна  $M_s$

$$\gamma_C = \sqrt{M_0/M_s} = \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} s C \frac{A_s^3}{V_s}, \quad (3)$$

где  $s$  – числовой коэффициент, равный 0.825 [2], а  $V_s$  – эффективный исключенный объем сегмента Куна.

Комбинируя соотношения (2) и (3), можно получить выражение для эффективного исключенного объема сегмента Куна

$$V_s = \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} s \Phi_\theta^{1/3} C \frac{A_s^4}{V_0^{1/3}}. \quad (4)$$

Учитывая, что

$$C = \frac{9/16}{E_s + \lg V_0}, \quad (5)$$

можно также записать

$$V_s = (9/16) \left( \frac{2\pi}{3} \right)^{3/2} s \Phi_\theta^{1/3} \frac{A_s^4}{(E_s + \lg V_0) V_0^{1/3}}, \quad (6)$$

где  $E_s$  – критерий эксклюзационного подобия, зависящий, как было показано в работе [3], только от термодинамического качества растворителя. Видно, что вид уравнения (6) согласуется с известным фактом [4] возрастания величины эффективного исключенного объема с улучшением качества растворителя (уменьшением значения критерия эксклюзационного подобия). Однако в соотношении (6) наряду с величиной  $E_s$  также фигурирует гидродинамический объем  $V_0$ , характер зависимости которого от термодинамического качества растворителя остается пока неизвестным.

Чтобы прояснить этот вопрос мы построили зависимость  $V_0$  от  $E_s$ , используя имеющиеся в литературе экспериментальные данные для ПС – типичного гибкоцепного полимера.

Значения  $V_0$  и  $E_s$  для ПС в таких растворителях как ТГФ, хлороформ, толуол и бензол были рассчитаны ранее [2, 3], исходя из параболических зависимостей типа (1).

Для получения значений  $V_0$  и  $E_s$  для ПС в растворителях худшего качества мы воспользовались данными по зависимости характеристической вязкости фракций ПС в циклогексане при 45 и 55°C, приведенными в работе [5] (или также в работе [6]) и воспроизведенными в табл. 1.

В работе [1] было установлено, что параметр набухания связан с коэффициентами параболической зависимости (1)

$$\lg \alpha_\eta^3 = \lg ([\eta]/[\eta]_\theta) = C \lg^2 \frac{M}{M_0}. \quad (7)$$

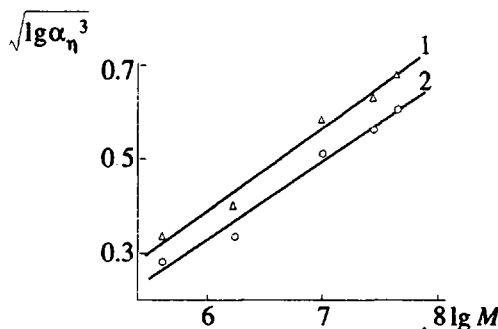


Рис. 1. Зависимость  $\sqrt{\lg \alpha_{\eta}^3}$  от  $\lg M$  для системы ПС — циклогексан при 55 (1) и 45°C (2).

Преобразуем выражение (7) в удобный для анализа вид

$$\sqrt{\lg \alpha_{\eta}^3} = \sqrt{C} \lg M - \sqrt{C} \lg M_0. \quad (7a)$$

Рисунок 1 подтверждает, что зависимости

$\sqrt{\lg \alpha_{\eta}^3}$  от  $\lg M$  для двух рассматриваемых систем, построенные по данным табл. 1, с хорошей точностью (коэффициент регрессии равен 0.989) аппроксимируются прямыми линиями. После установления коэффициентов этих прямых легко найти нужные значения  $C = 0.0277$  и  $\lg M_0 = 4.040$  при 45°C,  $C = 0.0307$  и  $\lg M_0 = 3.804$  при 55°C. Теперь в соотношение (7а) введем другой параметр квази-θ-состояния — гидродинамический объем  $V_0 = K_0 M_0^{1.5}$ , учитывая при этом, что  $K_0 \approx K_\theta$  [1]. После некоторых преобразований получим уравнение, схожее с прежним

$$\frac{3}{2} \sqrt{\lg \alpha_{\eta}^3} = \sqrt{C} \lg(M[\eta]_\theta) - \sqrt{C} \lg V_0. \quad (7b)$$

Линейная аппроксимация уравнения (7b) при 45 и 55°C (коэффициент регрессии равен 0.986) приводит к следующим значениям:  $C = 0.0285$ ,  $\lg V_0 = 3.039$  и  $C = 0.0315$ ,  $\lg V_0 = 2.689$  соответственно. Значения коэффициента  $C$ , рассчитанные из уравнений (7a) и (7b), практически совпали, поэтому в последующих расчетах будем пользоваться усредненной величиной:  $C = 0.0281$  при 45°C,  $C = 0.0311$  при 55°C. Полученный результат

Таблица 1. Характеристическая вязкость фракций ПС в циклогексане при различных температурах

$M \times 10^{-3}$	Значения $[\eta]$ (дл/г) при температуре		
	35°C (θ условия)	45°C	55°C
411	0.57	0.684	0.735
1720	1.22	1.57	1.75
10200	2.35	4.29	5.15
27800	4.40	9.12	10.85
43800	5.50	12.70	15.80

находится в согласии с выводом, сделанным в работе [1], о зависимости квадратичного коэффициента  $C$  от термодинамического качества растворителя. Значения параметра  $E_s$  для двух рассматриваемых систем легко находятся из соотношения (5).

Сложнее получить необходимые данные в области, примыкающей к θ-состоянию. Дело в том, что для идеального растворителя по самому определению этого понятия параболическая зависимость (1) должна вырождаться в классическое линейное уравнение ( $C = 0$ ,  $B = 0.5$  и  $A = \lg K_\theta$ ), а величина  $E_s$  стремится к бесконечности [3]. При этом понятие о гидродинамическом объеме полимерной цепи, находящейся в квази-θ-состоянии, не проявляется в истинном θ-состоянии, поскольку в выражении, определяющем величину  $V_0$ ,

$$\lg V_0 = A + \frac{(2.5 + B)(0.5 - B)}{4C} \quad (8)$$

появляется неопределенность типа 0/0.

Однако, найденные на практике θ-растворители необязательно должны рассматриваться как идеальные. Скорее они должны рассматриваться как θ-растворители, в той или иной степени приближающиеся к идеальному растворителю, причем критерием этого приближения может служить величина коэффициента  $C$  параболической зависимости (1).

Основываясь на данном предположении, нами была проведена математическая обработка 72 пар значений характеристической вязкости (в дл/г) и ММ для системы ПС — циклогексан при температуре 34.5 - 35°C, приведенных в работах [5 - 14], методом наименьших квадратов. В итоге было получено уравнение с коэффициентом  $C$ , близким, но отличным от нуля

$$\lg[\eta] = -2.9631 + 0.4601 \lg M + 0.00359 \lg^2 M, \quad (9)$$

которое аппроксимирует массив данных с точностью до 2.6%.

Из параболической зависимости (9) по уравнению, полученному в работе [1], а также из предыдущего примера, были найдены значения параметра квази-θ-состояния —  $K_0 = 84.4 \times 10^{-5}$  (в θ-растворителе) и  $(95 - 96) \times 10^{-5}$  при 45 и 55°C, соответственно. Эти значения оказались близкими к величине конформационного параметра  $K_\theta$ , рассчитанного из того же массива данных известным способом

$$K_\theta = \frac{1}{72} \sum_{i=1}^{72} \frac{[\eta]_{\theta i}}{M_i^{0.5}} = 85.1 \pm 3.1 \times 10^{-5}.$$

Такой результат подтверждает обоснованность использования примерного равенства  $K_0 \approx K_\theta$  и указывает на надежность значений  $V_0$  и  $E_s$  для ПС в θ-растворителе, которые легко рассчитываются по соотношениям (8) и (5) соответственно.

Все имевшиеся и найденные значения  $\lg V_0$  и  $E_s$  для ПС собраны в табл. 2, а на рис. 2 представлена

зависимость гидродинамического объема полимерной цепи, находящейся в квази-θ-состоянии, от качества растворителя, построенная по приведенным данным.

За параметр, количественно отражающий степень взаимодействия полимера с растворителем, в данном случае принята обратная величина критерия эксклюзионного подобия  $E_s^{-1}$ . Если в соотношении (5) пренебречь сравнительно малым значением  $\lg V_0$ , эта величина пропорциональна коэффициенту  $C$ , который, согласно выражению (7), определяет величину параметра набухания полимера.

Штриховая линия на рис. 2 соответствует гидродинамическому объему сегмента Куна ПС, размер которого равен 20 Å [4]. Это отвечает случаю, когда в соотношении (2)  $\gamma_c$  принимается равной единице.

Из рисунка 2 видно, что все рассчитанные точки укладываются на общую зависимость за исключением точки, соответствующей системе ПС – бензол. Как было замечено, величина  $\lg V_0$  представляет собой малую разность двух относительно больших величин  $1/C$  и  $E_s$ . Поэтому той точности, с которой были определены коэффициенты параболической зависимости (1) в работе [15], могло оказаться достаточной, чтобы расчетная величина  $E_s$  для бензола закономерно укладывалась в ряд изменения качества растворителей, но такой точности может быть недостаточно для определения значения  $\lg V_0$ .

Это следует иметь в виду при определении термодинамических параметров (степень набухания и фактор  $Z$ ), в выражениях для которых используются параметры квази-θ-состояния  $V_0$  или  $M_0$ . Например, в табл. 2 приведены значения эффективного исключенного объема сегмента Куна ПС, рассчитанных из уравнения (6) для растворителей различного качества. Видно, что значение  $V_s$  для бензола явно завышено и не укладывается в зависимость  $V_s$  от  $E_s$ .

Таким образом, гидродинамический объем полимерной цепи, находящейся в квази-θ-состоянии, уменьшается с улучшением термодинамического качества растворителя, т.е. для исследованного интервала изменения качества растворителя выполняются следующие неравенства:

$$\left[ \frac{\partial \lg V_0}{\partial (E_s^{-1})} \right]_{A_1} < 0 \quad \text{или} \quad \left[ \frac{\partial \lg V_0}{\partial E_s} \right]_{A_1} > 0.$$

В заключение остановимся на одном общем выводе, вытекающим из наличия зависимости между гидродинамическим объемом  $V_0$  и термодинамическим качеством растворителя.

Характеристическая вязкость, как известно, является функцией  $MM$  полимера и качества растворителя. Поэтому в трехмерном пространстве, например пространстве  $\lg[\eta]-\lg M-E_s^{-1}$  зависимости  $[\eta]$  от  $MM$  для растворителей разного ка-

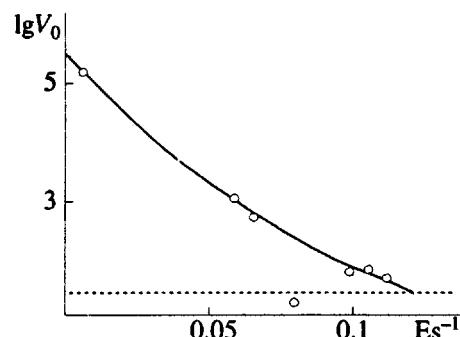


Рис. 2. Зависимость  $\lg V_0$  для ПС от качества растворителя.

чества должны располагаться в параллельных плоскостях  $E_s^{-1} = \text{const}$ . В плоскости  $E_s^{-1} = 0$ , т.е. в идеальном растворителе, зависимость  $\lg[\eta]$  ( $\lg M$ ) должна представлять собой прямую

$$\lg[\eta] = \lg K_0 + 0.5 \lg M. \quad (10)$$

Во всех других плоскостях ( $E_s^{-1} > 0$ ), т.е. в хороших растворителях, рассматриваемые зависимости в связи с проявлением объемных эффектов должны иметь параболический вид (1). Как было показано ранее [1], на каждой такой параболе имеется точка, отвечающая некоторой молекулярной массе  $M_0$ , при которой реализуется квази-θ-состояние, причем касательная к параболе, проведенная в этой точке, совпадает с зависимостью (10).

Точка, отвечающая квази-θ-состоянию, делит параболу на две ветви. Зависимость (1) в области  $MM > M_0$  характеризует объемные эффекты, проявляющиеся в данном растворителе. Однозначная интерпретация ветви параболы в области  $MM < M_0$  пока затруднительна. Однако учитывая, что в этой области  $MM$  значения параметра  $a$  в уравнении Марка–Куна–Хаувинка меньше 0.5 [1], можно предполагать, что здесь должны сказываться эффекты “квазиразветвленности”. В этом случае коэффициенты параболической зависимости (1) могут быть определены посредством применения алгоритма, предложенного в работе [16].

Если спроектировать параболические зависимости (1) для хороших растворителей на плос-

Таблица 2. Значения параметров  $\lg V_0$ ,  $E_s$  и эффективного исключенного объема сегмента Куна для систем ПС–растворитель

Растворитель	$\lg V_0$	$E_s$	$V_s \times 10^{24}$
ТГФ	1.63	8.98	858
Хлороформ	1.76	9.53	730
Толуол	1.72	10.22	711
Бензол	1.19	12.60	930
Циклогексан при			
55°C	2.69	15.40	224
45°C	3.04	16.98	155
35°C (θ-условия)	5.26	151.3	3.6

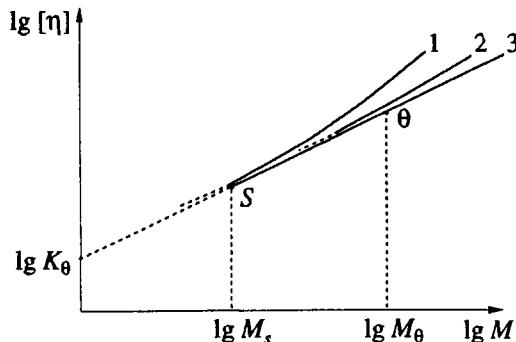


Рис. 3. Проекции параболических зависимостей  $\lg[\eta]$  от  $\lg M$  для растворителей различного термодинамического качества на плоскость идеального растворителя: 1, 2 – параболические зависимости в растворителях с последовательно ухудшающимся качеством ( $C_1 > C_2$ ), 3 – зависимость, отвечающая уравнению Марка–Куна–Хаувинка в идеальном растворителе ( $C = 0$ ).

кость, отвечающую идеальному растворителю ( $Es^{-1} = 0$ ), то должна получиться картина, представленная на рис. 3: проекции всех парабол должны касаться прямой (10). Другими словами, уравнение (10) можно рассматривать как геометрическое место точек, соответствующих квази- $\theta$ -состояниям данного полимера в растворителях различного термодинамического качества.

Однако сделанное утверждение следует относить не ко всей прямой (10), а лишь к ее отрезку. В области малых  $M$  можно найти точку, в которой  $M_0$  численно совпадает с  $M_s$ , а параметр  $\gamma_C$  в соотношении (2) становится равным единице. Это особое для данного полимера квази- $\theta$ -состояние, которое должно проявляться в растворителях с высоким качеством, можно назвать квази- $\theta$ - $s$ -состоянием. Оно характеризуется параметрами полимера  $M_s$  и  $(V_0)_s = \Phi_\theta A_s^3$ , и растворителя, в котором достигается,  $(Es)_s$ . (На рис. 2 точка, отвечающая квази- $\theta$ - $s$ -состоянию, должна находиться на пересечении основной зависимости со штриховой линией.) В области больших значений  $M_0$  рассматриваемый отрезок ограничивается точкой касания параболы, вырождающейся в прямую при

$C \rightarrow 0$ . Значение  $M_\theta = M_0$ , отвечающее данной точке, можно оценить, например, экстраполяцией зависимости, представленной на рис. 2, к нулевому значению  $Es^{-1}$ . Это предельное квази- $\theta$ -состоиние, при котором оно поглощается более общим понятием  $\theta$ -состоиния, можно назвать квази- $\theta$ - $\theta$ -состоинием. Оно характеризуется параметрами  $M_\theta$  и  $V_\theta = K_\theta M_\theta^{1.5}$  при  $Es^{-1} = 0$ .

О точном определении значений параметров этих двух характерных состояний можно будет говорить только после нахождения аналитического выражения для зависимости  $V_0$  от  $Es$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 9. С. 669.
- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 8. С. 613.
- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 143.
- Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 57.
- Slagowski E.L. // Thesis University of Akron. Ohio, 1972.
- Han C.C. // Polymer. 1979. V. 20. N. 9. P. 1083.
- Berry G.C. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. N. 4. P. 1338.
- Orofino T.A., Mickey J.W. // J. Chem. Phys. 1963. V. 38. N. 10. P. 2512.
- Einaga Y., Miyaki Y., Fujita H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. N. 12. P. 2103.
- Fukuda M., Fukutomi M., Kato Y., Hashimoto T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1974. V. 12. N. 5. P. 871.
- Altares T., Wyman D.P., Allen V.R. // J. Polym. Sci. A. 1964. V. 2. N. 10. P. 4533.
- Krigbaum W.R., Flory P.J. // J. Polym. Sci. 1953. V. 11. P. 37.
- Yamaguchi N., Sugiura Y., Okano K., Wada E. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. N. 8. P. 1141.
- Hahn W., Muller W., Webber R.V. // Makromol. Chem. 1956. B. 21. S. 131.
- Wagner H.L. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1985. V. 14. N. 4. P. 1101.
- Беленъкий Б.Г., Виленчик Л.З. Хроматография полимеров. М.: Химия, 1978. С. 239.

## Effect of the Thermodynamic Quality of the Solvent on the Parameters of the Quasi- $\theta$ -State of a Flexible-Chain Polymer

A. A. Savitskii and I. I. Skorokhodov

Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement Compounds, Shosse Entuziastov 38,  
Moscow, 111123 Russia

**Abstract** – The relationship between the hydrodynamic volume  $V_0$  of a polymeric chain in a quasi- $\theta$ -state and the solvent quality was derived on the basis of experimental data. The quality of the solvent was characterized in terms of the criterion of exclusion similitude  $Es$ . The obtained relation shows that  $V_0$  decreases with increasing solvent quality. An expression was derived that related the effective excluded volume of the Kuhn segment  $V_s$  to the parameters  $V_0$  and  $Es$ , from which the values of  $V_s$  were calculated for PS in solvents of various quality.