

УДК 541.64:536.7

ЗАВИСИМОСТЬ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОГО ОБЪЕМА КВАЗИ- θ -СОСТОЯНИЯ ГИБКОЦЕПНОГО ПОЛИМЕРА ОТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ

© 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.

На основе рассмотрения хроматографического поведения гибкоцепного полимера в растворителях различного термодинамического качества получена зависимость гидродинамического объема полимерной цепи, находящейся в квази- θ -состоянии, от качества растворителя. Последнее охарактеризовали критерием эксклюзационного подобия. Параметрами в полученном выражении являются величины, представляющие особенности квази- θ - θ - и квази- θ - s -состояний полимера. Имеющиеся экспериментальные данные для ПС хорошо согласуются с полученной зависимостью.

В предыдущем сообщении [1] нами была построена экспериментальная зависимость гидродинамического объема V_0 полимерной цепи ПС, для которой реализуется квази- θ -состояние, от термодинамического качества растворителя. За меру последнего был выбран критерий эксклюзационного подобия Es , понятие о котором было введено в работе [2]. Ниже приводится вывод аналитического выражения для этой зависимости.

Отправной точкой для решения поставленной задачи послужило полученное ранее [2] соотношение

$$\left(\frac{D'}{D''} \right)^2 = \frac{C''}{C'} = \frac{Es + \lg V'_0}{Es + \lg V''_0}, \quad (1)$$

связывающее тангенсы углов наклона индивидуальных линейных калибровок (коэффициентов D) двух эксклюзационноподобных полимеров на данной хроматографической системе в некотором растворителе с определенным критерием эксклюзационного подобия и гидродинамическими объемами цепей полимеров, для которых в этом растворителе реализуются квази- θ -состояния (C' и C'' – квадратичные коэффициенты параболических зависимостей характеристической вязкости этих полимеров в том же растворителе от их ММ).

В отличие от рассмотренного случая систем двух различных полимеров в одном растворителе, которые являются эксклюзационно подобными, растворы одного и того же полимера в двух растворителях различного качества таковыми быть не должны. Следовательно, соотношения

типа (1) для этих систем не выполняются. Однако неравенство

$$d_{12} = \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2 \neq \frac{(Es)_1 + (\lg V_0)_1}{(Es)_2 + (\lg V_0)_2}, \quad (2)$$

где D_1 и D_2 – тангенсы углов наклона индивидуальных калибровок для данного полимера в двух растворителях с термодинамическими параметрами $(Es)_1$ и $(Es)_2$, в которых гидродинамические объемы принимают значения $(V_0)_1$ и $(V_0)_2$, можно преобразовать, заменяя в числителе $(Es)_1$ на $(Es)_2$,

а в знаменателе $(V_0)_2$ на V_0^* с тем, чтобы изменение Es было компенсировано соответствующим изменением $\lg V_0$. Тогда получим равенство

$$\left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2 = \frac{(Es)_2 + (\lg V_0)_1}{(Es)_2 + \lg V_0^*}. \quad (3)$$

Далее можно допустить, что различие между $\lg V_0^*$ и $(\lg V_0)_2$ связано только с различием между $(Es)_2$ и $(Es)_1$ и, что разность $\lg V_0^* - (\lg V_0)_2$ пропорциональна разности $(Es)_2 - (Es)_1$, т.е.

$$\lg V_0^* - (\lg V_0)_2 = k[(Es)_2 - (Es)_1] = k\Delta Es.$$

Тогда соотношение (3) можно записать в виде

$$d_{12} = \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2 = \frac{(Es)_2 + (\lg V_0)_1}{(Es)_2 + (\lg V_0)_2 + k\Delta Es}. \quad (3a)$$

Таким образом, проделанная операция позволяет перейти от рассмотрения двух систем с одним полимером к двум эксклюзационно подобным системам с одним растворителем и двумя полимера-

ми, один из которых имеет гидродинамический объем, равный V_0^* .

Изложенную процедуру, естественно, можно осуществить и для перехода от неравенства

$$d_{21} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2 \neq \frac{(Es)_2 + (\lg V_0)_2}{(Es)_1 + (\lg V_0)_1},$$

к равенству

$$d_{21} = \left(\frac{D_2}{D_1} \right)^2 = \frac{(Es)_1 + (\lg V_0)_2}{(Es)_1 + (\lg V_0)_1 - k\Delta Es},$$

меняя, по существу, в соотношении (3а) индексы: "1" на "2" и "2" на "1".

Очевидно, что

$$d_{12} \times d_{21} = 1,$$

и после соответствующих преобразований из этого равенства можно получить уравнение

$$\Delta Es [k\Delta Es + (\lg V_0)_2 - (\lg V_0)_1] (k+1) = 0. \quad (4)$$

Уравнение (4) имеет решение только при $k = -1$, поскольку другие решения противоречат исходным посылкам. С учетом этого соотношение (3а) принимает вид

$$d_{12} = \left(\frac{D_1}{D_2} \right)^2 = \frac{(Es)_2 + (\lg V_0)_1}{(Es)_1 + (\lg V_0)_2}. \quad (5)$$

Выведенное соотношение (5) является более общим по отношению к выражению (1) и переходит в последнее при $(Es)_2 = (Es)_1$.

Соотношение (5) показывает, что при переходе от хорошего растворителя к худшему угол наклона индивидуальной линейной калибровки заданного полимера должен уменьшаться, так как такой переход связан с ростом величины критерия эксклюзионного подобия (значениями $\lg V_0$ в соотношении (5) можно пренебречь, поскольку обычно они почти на порядок меньше Es [1]). Это заключение согласуется с экспериментом. Напри-

мер, расчет калибровочных коэффициентов для ПС в интервале ММ от 4.0×10^3 до 1.8×10^6 по приведенным в работе [3] данным, показывает, что они закономерно уменьшаются в ряду ТГФ ($D = 0.171$) – бензол (0.168) – диоксан (0.164). Подобная картина получена нами для ПС в интервале ММ от 12×10^3 до 16×10^4 на стирогелевой колонке Шодекс 804/S для большего числа растворителей (табл. 1).

Теперь непосредственно перейдем к выводу искомой зависимости V_0 от Es . Соотношения типа (5) можно записать для пары растворителей, одним из которых может быть растворитель, в котором реализуется квази-θ-состояние, т.е. квази-θ-состояние полимерной цепи, гидродинамический объем которой $(V_0)_s = \Phi_0 A_s^3$ [1], где A_s – размер сегмента Куна (для ПС он равен 20 Å), Φ_0 – коэффициент Флори (здесь равный 2.84×10^{21}). Например,

$$\left(\frac{D_1}{D_s} \right)^2 = \frac{(Es)_s + (\lg V_0)_1}{(Es)_1 + (\lg V_0)_s}, \quad (6)$$

а для другой пары

$$\left(\frac{D_2}{D_s} \right)^2 = \frac{(Es)_s + (\lg V_0)_2}{(Es)_2 + (\lg V_0)_s}, \quad (7)$$

Величина $(Es)_s$ характеризует качество растворителя, в котором реализуется квази-θ-состояние, а D_s – угловой коэффициент калибровки, построенной для заданного полимера в этом растворителе.

Комбинируя выражения (6) и (7) вместе с формулой (5), можно получить новое соотношение

$$\begin{aligned} & \left[\frac{(Es)_s + (\lg V_0)_1}{(Es)_1 + (\lg V_0)_s} \right] \left[\frac{(Es)_2 + (\lg V_0)_s}{(Es)_s + (\lg V_0)_2} \right] = \\ & = \frac{(Es)_2 + (\lg V_0)_1}{(Es)_1 + (\lg V_0)_2}, \end{aligned}$$

Таблица 1. Характеристики индивидуальных калибровок ПС в растворителях различного термодинамического качества

Растворитель	ϵ_0 (при 25°C)	$C \times 10^2$	Es	$\lg V_0$	D	$d_{12}^{0.5}$	
						эксперимент	расчет
ТГФ	7.4	5.30	8.98	1.63	0.555	1	1
Хлороформ	4.7	4.98	9.53	1.76	0.552	0.99	0.98
Толуол	2.4	4.71	10.22	1.72	0.537	0.97	0.95
Бензол	2.3	4.08	12.60	1.19	0.535	0.96	0.85
Диоксан	2.2	–	–	–	0.514	0.93	–
Циклогексан при							
55°C	–	3.11	15.40	2.69	–	–	0.83
45°C	–	2.81	16.98	3.04	–	–	0.80
35°C	2.0	0.36	151.3	5.26	–	–	0.31

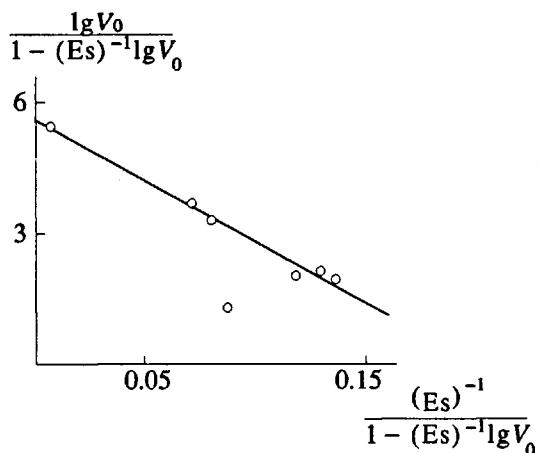


Рис. 1. Линейное представление зависимости (13).

которое в свою очередь можно преобразовать к следующему виду, предварительно обозначив $v = \lg V_0$ и $v_s = (\lg V_0)_s$,

$$\begin{aligned} & \frac{1}{(\text{Es})_s + v_2} \left[1 - \frac{v_2 - v_s}{(\text{Es})_2} \right] + \frac{v_2}{(\text{Es})_1 (\text{Es})_2} \times \\ & \times \left[\frac{(\text{Es})_2 + (\text{Es})_1 + v_s}{(\text{Es})_s + v_2} \right] = \frac{1}{(\text{Es})_s + v_1} \times \\ & \times \left[1 - \frac{v_1 - v_s}{(\text{Es})_1} \right] + \frac{v_1}{(\text{Es})_1 (\text{Es})_2} \times \\ & \times \left[\frac{(\text{Es})_2 + (\text{Es})_1 + v_s}{(\text{Es})_s + v_1} \right]. \end{aligned} \quad (1)$$

Соотношение (8) позволяет перейти к дифференциальному уравнению, решение которого и будет представлять искомое аналитическое выражение для зависимости гидродинамического объема V_0 от термодинамического качества растворителя Es . Действительно, обозначив первые члены в обоих частях соотношения (8) соответственно через F_2 и F_1 , после несложных преобразований можно получить выражение

$$\begin{aligned} & \frac{F_2 - F_1}{v_2 - v_1} = \\ & = -\frac{(\text{Es})_s [(\text{Es})_2 + (\text{Es})_1 + v_s]}{(\text{Es})_1 (\text{Es})_2 [(\text{Es})_s + v_1] [(\text{Es})_s + v_2]}. \end{aligned} \quad (8a)$$

Если теперь допустить, что $(\text{Es})_1 \rightarrow (\text{Es})_2 = \text{Es}$, т. е. сближать термодинамическое качество двух растворителей, то очевидно, что $v_1 \rightarrow v_2 = v$, $F_2 - F_1 \rightarrow dF$, $v_2 - v_1 \rightarrow dv$ и соотношение (8a) переходит в дифференциальное уравнение

$$\frac{dF}{dv} = -\frac{(\text{Es})_s [2(\text{Es}) + v_s]}{(\text{Es})^2 [(\text{Es})_s + v]^2}. \quad (2)$$

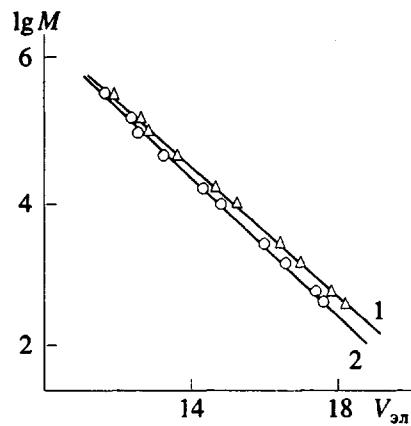


Рис. 2. Калибровочные зависимости ПС в тюльке (1) и в ТГФ (2).

Можно показать, что уравнение (9) после вве-

дения новых переменных $L = \left[\frac{\text{Es} - (\text{Es})_s}{(\text{Es})_s} - l \right]^{-1}$ и $l = \frac{v - v_s}{(\text{Es})_s}$ сводится к линейному дифференциальному уравнению первого порядка

$$\frac{dL}{dl} + L \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{l+a} \right) + \frac{1}{l(l+a)} = 0, \quad (3)$$

где $a = v_s/(\text{Es})_s + 1$.

Решением уравнения (10) является функция

$$L = \frac{l_0 - l}{l(l+a)} \quad (4)$$

(l_0 – постоянная интегрирования).

Для определения этой постоянной можно воспользоваться тем, что при $\text{Es} \rightarrow \infty$, т.е. при переходе к идеальному θ -растворителю, $L \rightarrow 0$, а $l \rightarrow l_0$. Поскольку в этом случае параметр v становится параметром квази- θ - θ -состояния v_θ [1], для постоянной l_0 можно предложить следующую запись: $l_0 = (v_\theta - v_s)/(\text{Es})_s$.

Для практического использования удобнее соотношению (11) придать форму

$$\begin{aligned} \frac{\lg V_0}{1 - \lg V_0/\text{Es}} &= v_\theta + [v_\theta v_s - (v_\theta - v_s)(\text{Es})_s] \times \\ &\times \frac{1/\text{Es}}{1 - \lg V_0/\text{Es}}. \end{aligned} \quad (5)$$

На рис. 1 показана зависимость $\lg V_0/(1 - \lg V_0/\text{Es})$ от $(1/\text{Es})/(1 - \lg V_0/\text{Es})$, построенная по имеющимся экспериментальным данным для ПС, приведенным в табл. 1. Видно, что все точки хорошо укладываются на прямую линию (коэффициент корреляции 0.992). Исключение представляет

Таблица 2. Характеристика ПС-образцов, удерживающие объемы и калибровочные зависимости в толуоле и ТГФ

$\sqrt{\bar{M}_w \bar{M}_n} \times 10^{-3}$	\bar{M}_w / \bar{M}_n	Удерживающие объемы $V_{\text{эл}}$, мл	
		толуол	ТГФ
375	1.15	11.73	11.49
162	1.06	12.39	12.23
113	1.10	12.60	12.42
51	1.10	13.38	13.11
19.2	1.05	14.49	14.20
12.1	1.10	15.14	14.80
3.7	1.10	16.32	15.87
2.0	1.10	16.84	16.43
0.78	1.10	17.68	17.25
0.55	1.09	18.12	17.55
Калибровочные зависимости		$10.542 - 0.4305 V_{\text{эл}}$	$10.749 - 0.4546 V_{\text{эл}}$
Коэффициент корреляции		0.9986	0.9989

лишь экспериментальная точка для бензола, которая явно выпадает из общей зависимости.

Таким образом, можно считать вполне оправданными все допущения, сделанные в ходе вывода соотношения (12). Окончательно запишем аналитическое выражение для зависимости гидродинамического объема полимерной цепи, для которой реализуется квази- θ -состояние, от термодинамического качества растворителя в виде

$$\lg V_0 = (v_\theta - v_s) \frac{Es - (Es)_s}{Es + v_\theta} + v_s. \quad (13)$$

Коэффициенты уравнения (13) включают в себя три величины: гидродинамические объемы полимерных цепей полимера в квази- θ - θ - и квази- θ - s -состояниях и критерий эксклюзион-

ного подобия для растворителя, в котором возможна реализация квази- θ - s -состояния. Величину $(\lg V_0)_s$, как уже отмечалось, можно независимо оценить по размеру сегмента Куна полимера (для ПС $v_s = 1.36$). Остальные две величины находятся при обработке зависимости (12). В данном случае для ПС нами было получено $(Es)_s = 8.32$ и $(\lg V_0)_s = 5.59$. Вторая величина оказалась заметно больше величины параметра $\lg V_0$, рассчитанной ранее [1] для циклогексана при 35°C. Это подтверждает высказанную там же мысль, что система ПС – циклогексан при 35°C не может считаться идеальной θ -системой.

Такой вывод следует также из данных, приведенных в двух последних столбцах табл. 1, по отношениям угловых коэффициентов индивидуальных калибровок ПС для различных растворителей к угловому коэффициенту калибровки ПС для ТГФ, рассчитанных из экспериментальных значений коэффициента D и по выражению (5). Видно, что величина D_1 в системе ПС – циклогексан при 35°C составляет ~30% от величины D_2 системы ПС–ТГФ, тогда как в идеальном θ -растворителе ($Es \rightarrow \infty$), согласно выражению (5), величина d_{12} должна стремиться к нулю.

В качестве дополнения к проведенному сопоставлению экспериментальных и расчетных значений параметра $d_{12}^{0.5}$, нами были построены индивидуальные калибровочные зависимости в широком интервале ММ стандартных образцов ПС в толуоле и ТГФ для хроматографической системы из стирогелевых колонок Шодекс 805/S и 803/S (табл. 2 и рис. 2). В этом случае отношение угловых коэффициентов оказалось равным 0.947.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Савицкий А.А., Скориходов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5.
- Савицкий А.А., Скориходов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 143.
- Sun S.F., Wong R. // J. Chromatogr. 1981. V. 208. P. 253.

Dependence of the Hydrodynamic Volume of the Quasi- θ -State of a Flexible-Chain Polymer on the Thermodynamic Quality of the Solvent

A. A. Savitskii and I. I. Skorokhodov

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

Abstract – The relation between the hydrodynamic volume of a polymeric chain in a quasi- θ -state and the solvent quality was derived on the basis of the chromatographic behavior of a flexible-chain polymer in solvents of various thermodynamic quality. The quality of the solvent was characterized in terms of the criterion of exclusion similitude. The parameters in the obtained expression are the quantities that characterize the features of quasi- θ - θ - and quasi- θ - s -states of the polymer. The relation agrees well with the available experimental data for polystyrene.