

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК И ТИПА НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРА НА ЕГО РАСТВОРИМОСТЬ

© 1994 г. Ю. И. Матвеев, А. А. Аскадский

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
117813 Москва, ул. Вавилова, 28*

Поступила в редакцию 15.04.93 г.

Предложен усовершенствованный критерий растворимости полимера, который учитывает зависимость растворимости от степени полимеризации и характера надмолекулярной структуры полимера. Установлена связь между параметром Флори-Хаггинса и химическим строением полимера и растворителя. Определены температуры Флори и Роулисона, а также построена диаграмма состояний полимер-растворитель исходя из химического строения полимера и растворителя.

В работах [1, 2] нами предложен критерий растворимости полимеров в органических растворителях, позволяющий прогнозировать возможность растворения на основании химического строения полимера и растворителя. Этот критерий основан на анализе поверхностных сил, возникающих при введении полимерного материала (порошка, пленки, блока и т.д.) в растворитель. Анализ многочисленных экспериментальных данных показал [2], что предсказательная сила критерия составляет 85%. Однако в работах [1, 2] мы ограничились случаем изотропных аморфных полимеров, имеющих глобулярную надмолекулярную структуру (НМС). Кроме того, в рассмотренном приближении не учитывалось влияние степени полимеризации на растворимость, хотя известно, что оно может быть существенным при переходе к большим молекулярным массам. В настоящей работе сделана попытка учесть влияние НМС и степени полимеризации полимера на его растворимость, а также установить связь между параметрами теории Флори-Хаггинса и химическим строением полимера и растворителя.

Полученное в работах [1, 2] условие растворимости полимера имеет вид

$$\mu \leq 2\rho\beta, \quad (1)$$

где $\mu = \frac{\delta_n^2}{\delta_p^2}$; $\rho = \frac{\epsilon_{max}^n r_p}{\epsilon_{max}^p r_n}$; $\beta = \Phi \left(\frac{\gamma_n}{\gamma_p} \right)^{1/2}$;

δ_n и δ_p – параметры Гильдебранда для полимера и растворителя; γ_n и γ_p – коэффициенты поверхностного натяжения полимера и растворителя,

$$\Phi = \frac{4(V_n V_p)^{1/3}}{(V_n^{1/3} + V_p^{1/3})^2}.$$

Здесь V_n и V_p – молярные объемы полимера и растворителя; ϵ_{max}^n – максимальная относительная

деформация межмолекулярных связей полимера в момент их разрыва и перехода полимера в растворитель; ϵ_{max}^p – максимальная деформация жидкости, т.е. такая деформация, при которой происходит нарушение сплошности; r_p – характерный размер связи френкелевских роев растворителя; r_n – малый радиус глобулы связи для полимера.

В качестве критерия растворимости рассматривается положение точки, характеризующей систему полимер-растворитель, в координатах $\mu-\beta$ по отношению к прямой линии $\mu = 2\rho\beta$ с $\rho = 0.686$. Растворимость должна иметь место для систем, которые описываются точками, лежащими ниже данной прямой. Как уже отмечалось, это предсказание выполняется для 85% исследованных систем. В целях повышения предсказательной силы данного критерия, преобразуем выражение (1). Представим, что в области очень малых деформаций полимер и растворитель ведут себя как упругие тела [3], характеризуемые модулями упругости E_n и E_p соответственно. Тогда

$$\delta_n^2 = E_n (\epsilon_{max}^n)^2 / 2; \quad \delta_p^2 = E_p (\epsilon_{max}^p)^2 / 2$$

и величина μ запишется следующим образом:

$$\mu = \frac{\delta_n^2}{\delta_p^2} = \frac{E_n (\epsilon_{max}^n)^2}{E_p (\epsilon_{max}^p)^2}.$$

В момент отрыва глобулы напряжения в глобуле и растворителе равны, т.е. $\sigma = E_n \epsilon_{max}^n = E_p \epsilon_{max}^p$, и поэтому выражение (1) примет вид

$$r_n/r_p \leq 2\beta.$$

Так как $r_n = n_n^{1/2} a_n$, $r_p = n_p^{1/2} a_p$, где a_n и a_p соответственно размеры повторяющихся звеньев полимера и растворителя, n_n и n_p – число звеньев в глобуле связи полимера и растворителя соответ-

ственno, то с учетом поворотно-изомерной теории [4]

$$\alpha_n^2 = \left(\sum_i \Delta V_{in} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{\Delta E_n}{RT} \right),$$

$$\alpha_p^2 = \left(\sum_i \Delta V_{ip} \right)^{2/3} \exp \left(\frac{\Delta E_p}{RT} \right),$$

где ΔV_{in} и ΔV_{ip} – ван-дер-ваальсовыe объемы i -x атомов, входящих в повторяющееся звено полимера и молекулу растворителя соответственно, ΔE_n и ΔE_p – разности энергий поворотных изомеров полимера и растворителя. С учетом этого выражение (2) можно записать

$$q \leq 2 \left(\frac{n_p}{n_n} \right)^{1/2} \left[\frac{\left(\sum_i \Delta V_{ip} \right)^{1/3}}{\left(\sum_i \Delta V_{in} \right)^{1/3}} \right] \beta, \quad (3)$$

где

$$q = \exp \left(\frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{2RT} \right).$$

Величину n_p найдем (с точностью до константы) из условия, что n_p равно числу молекул растворителя, покрывающих одним слоем глобулу связи. Тогда

$$\begin{aligned} n_p &= 6 \left(n_n \frac{\Delta V_n}{\Delta V_p} \right)^{2/3}, \\ \frac{n_p}{n_n} &= \frac{6}{n_n^{1/3}} \left(\frac{\Delta V_n}{\Delta V_p} \right)^{2/3}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $\Delta V_n = \left(\sum_i \Delta V_{in} \right)$; $\Delta V_p = \left(\sum_i \Delta V_{ip} \right)$. Подставив выражение (4) в формулу (3), получим

$$q \leq 2 \left(\frac{6}{n_n^{1/3}} \right)^{1/2} \beta, \quad (5)$$

т.е. $\rho = (6/n_n^{1/3})^{1/2}$, а q по смыслу равно μ ($q = \mu$).

Учитывая, что не вся глобула связи омывается растворителем (часть ее находится в глобуле – макромолекуле), запишем выражение для ρ :

$$\rho = \left(\frac{6}{n_n^{1/3}} \right)^{1/2} C^{-1},$$

где C – доля поверхности глобулы связи, омываемая растворителем. C – константа и ее величину можно определить из условия $\rho = 0.686$ [1, 2] при $n_n = 24$ [5] (при степени полимеризации $N = 10^4$).

Тогда $C = 2.1$, а условие растворимости (5) примет вид

$$q \leq \left(\frac{6}{n_n^{1/3}} \right)^{1/2} \beta. \quad (6)$$

Величина n_n является функцией только степени полимеризации полимера. Отсюда видно, что чем больше ММ полимера, тем хуже он растворяется.

Пусть $n_n = \xi N$, где $\xi = 0.24 \times 10^{-3}$ при $N = N_0 = 10^4$ [5]. Тогда $n_n^{1/3} = 0.13N^{1/3}$ и условие растворимости (6) можно записать как

$$q \leq \frac{2.1}{N^{1/6}} \beta. \quad (7)$$

Поскольку расчеты всех констант в соотношении (7) были выполнены для $N = 10^4$, а у реальных полимеров N может принимать различные значения, в более общем виде выражение (7) следует записать так:

$$q \leq 1.372 \left(\frac{10^4}{N} \right)^{1/6} \beta, \quad (8)$$

где $2.1/(10^4)^{1/6} = 1.372$ – значение коэффициента при β в выражении (7) при $N = 10^4$.

Величина N_0 , соответствующая $2\rho = 1.372$, получается из графика, приведенного в работе [2], который был построен без учета молекулярных масс анализируемых полимеров. В рамках развиваемого подхода эта величина должна соответствовать некоторой средней степени полимеризации N_0 , при которой необходимо экспериментально оценивать растворимость полимера в различных растворителях. Так как степень полимеризации N реальных полимеров может отличаться от N_0 , условие (8) окончательно примет вид

$$q \leq 1.372 \left(\frac{N_0}{N} \right)^{1/6} \beta. \quad (9)$$

Таким образом, даже если полимер имеет глобулярную НМС, условие его растворимости зависит от степени полимеризации. Чтобы выполнялось условие растворимости в первоначальном виде [1, 2], необходимо выполнить приведение всех систем полимер–растворитель по молекулярным весам, т.е. записать критерий растворимости как

$$\mu^* \leq 1.372 \beta, \quad (10)$$

где $\mu^* = \mu(N/N_0)^{1/6}$, μ имеет тот же смысл, что и в работах [1, 2]. Для иллюстрации влияния степени полимеризации на растворимость полимеров на рис. 1 показан график зависимости μ^*/μ от $(N/N_0)^{1/6}$. Если реальная степень полимеризации $N < N_0$, то растворимость улучшается, и наоборот. Учет влияния молекулярной массы полимера в ряде случаев улучшает предсказательную силу

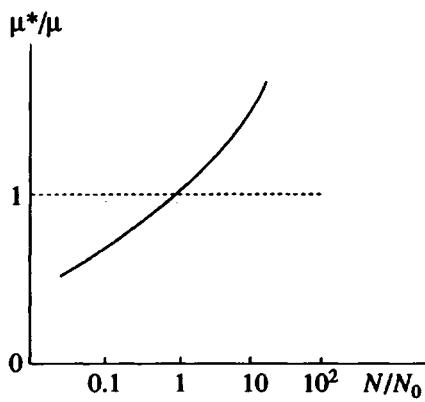
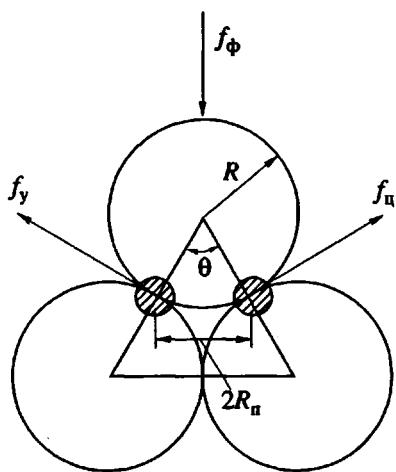
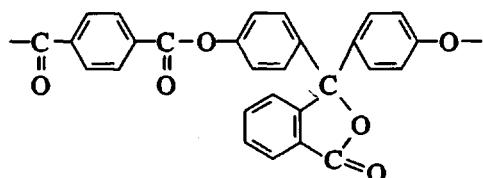
Рис. 1. Зависимость μ^*/μ от N/N_0 .

Рис. 2. Сечение фибрилл и схема приложения поверхностных сил.

критерия. Например, в случае полиарилата на основе терефталевой кислоты и фенолфталеина



и хлороформа в качестве растворителя критерий (1) в его первоначальном виде предсказывает нерастворимость, так как $\mu = 1.512$, а $2\rho\beta = 0.877$. На самом деле данный полимер хорошо растворяется в хлороформе. Если учесть, что обычная степень полимеризации этого полимера равна 67 - 112, то при $N_0 = 10^4$ получаем $\mu^* = 0.656 - 0.715$. Видно, что $\mu^* < 2\rho\beta$, т.е. критерий растворимости выполняется. В дальнейшем потребуется как уточнение величины N_0 , так и анализ применимости критерия к другим системам полимер-растворитель.

В работах [1, 2] критерий растворимости (1) был получен для глобуллярных НМС. Рассмотрим

теперь как изменится критерий (1) при переходе к фибриллярной структуре. Ограничимся случаем, когда соприкосновение фибрилл происходит по образующим. Связь фибриллы с другими фибриллами осуществляется через "цилиндры связи" (ориентированный полимер) в отличие от "глобул связи", детально рассмотренных в работе [2]. На рис. 2 изображено сечение фибрилл и дана схема приложения сил в этом сечении.

Сила f_Φ , прижимающая рассматриваемую фибриллу к другим, согласно закону Лапласа, равна

$$f_\Phi = 2R_n L_\Phi \frac{\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}}{R},$$

где $2R_n$ – расстояние между цилиндрами связи фибрилл (рис. 2); L_Φ – длина образующей цилиндра связи, равная длине фибриллы. Учитывая, что $R_n = R/2$, выражение для f_Φ запишем следующим образом:

$$f_\Phi = L_\Phi (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}). \quad (11)$$

Здесь γ_{pn} – коэффициент межфазного натяжения на границе полимер-растворитель.

Сила f_n , приложенная к цилиндру связи со стороны растворителя и стремящаяся оторвать фибриллу, равна

$$\begin{aligned} f_n &= 2\pi r_\Phi L_\Phi \sin \frac{\theta}{2} \frac{\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}}{R} = \\ &= \pi L_\Phi (\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}), \end{aligned} \quad (12)$$

где r_Φ – радиус цилиндра связи, $\theta = 60^\circ$ (рис. 2).

Первое условие отрыва, согласно которому $f_n - f_\Phi > 0$, имеет такой же вид, как и в работе [2]

$$\gamma_p + \gamma_n > \gamma_{pn}.$$

Это условие выполняется всегда.

Второе условие отрыва связано с работой отрыва

$$A = (f_n - f_\Phi) \varepsilon_{max}^n r, \quad (13)$$

совершаемой силами поверхностного натяжения растворителя, где ε_{max}^n – деформация при разрыве цилиндра связи. Эта работа должна превысить энергию разрыва межмолекулярных связей.

Работу растворителя, затрачиваемую на разрыв цилиндров связи и отнесенную к объему двух цилиндров связи, запишем как

$$\delta_p^{*2} = A/(2V_n).$$

Здесь V_n – объем цилиндра связи, $V_n = \pi r^2 L_\Phi$.

Воспользовавшись выражениями (11) и (12), получим

$$\delta_p^{*2} = \delta_p^2 \rho_\Phi \frac{\gamma_p + \gamma_n - \gamma_{pn}}{\gamma_p}, \quad (14)$$

где

$$\delta_p^{*2} = 3\gamma_p \epsilon_{\max}^p / (4\pi r_p);$$

$$\rho_\Phi = \frac{\epsilon_{\max}^n}{\epsilon_{\max}^p} \frac{r_p}{r_\Phi} \frac{2(\pi - 1)}{3}.$$

Соответственно второе условие можно записать как

$$\delta_n^2 \leq \delta_p^{*2}$$

или

$$\mu \leq 2\rho_\Phi \beta$$

(μ и β имеют такой же смысл, как и в случае глобулярных НМС). Это условие отличается от условия (1) только значением коэффициента ρ . Отношение $\rho_\Phi/\rho_{\text{пл}}$, где $\rho_{\text{пл}}$ соответствует полимеру с глобулярной НМС, можно записать в виде

$$\frac{\rho_\Phi}{\rho_{\text{пл}}} = \frac{2(\pi - 1)}{3} \frac{r_{\text{пл}}}{r_\Phi}$$

($r_{\text{пл}}$ – радиус связи глобулы в глобулярной НМС, r_Φ – радиус цилиндра связи в фибриллярной НМС). Так как, согласно оценкам работы [5], $r_{\text{пл}}/r_\Phi \sim (1/3)^{0.5}$, то соответственно

$$\frac{\rho_\Phi}{\rho_{\text{пл}}} \approx 0.82.$$

Следовательно, условие растворимости фибриллярных структур более жесткое, чем у глобулярных. Действует тот же критерий, но с меньшим коэффициентом: $\rho_\Phi = 1.125$.

Таким образом, полимер с фибриллярной НМС может не растворяться даже при условии растворимости полимера с глобулярной НМС. Для экспериментальной проверки этого вывода необходимо подобрать такие системы полимер–растворитель, для которых имеются надежные значения μ . Растворитель должен быть подобран таким образом, чтобы для полимера, имеющего глобулярную структуру, значение μ^*/β имело отклонение от прямой 1.372 не более чем на 15%. После этого образец полимера с тем же молекулярным весом необходимо подвергнуть вытяжке (ориентированию). В отличие от исходного полимера, ориентированный полимер не должен растворяться в том же растворителе.

Переход к ламелярным (кристаллическим) НМС приведет к дальнейшему уменьшению ρ и ухудшению условия растворимости.

Теперь свяжем предложенный в работах [1, 2] критерий растворимости с параметром Флори–Хаггинса. Воспользуемся для этого результатами работы [6], устанавливающей связь между параметрами Флори–Хаггинса $\chi_{\text{пл}}$ и величиной межфаз-

ного натяжения $\gamma_{\text{пл}}$. Согласно работе [6],

$$\chi_{\text{пл}} = \gamma_{\text{пл}} \frac{2S_c}{kT}, \quad (15)$$

где S_c – минимальная площадь контакта полимерной цепи с растворителем.

Согласно работе [2], условие растворимости можно представить в виде

$$\mu \leq 2\rho\Phi (\Phi - \sqrt{\Phi^2 - 1 + a}). \quad (16)$$

Здесь $a = \gamma_{\text{пл}}/\gamma_p$, Φ имеет тот же смысл, что и в выражении (1).

Полагая $\Phi \approx 1$ (что подтверждается многочисленными расчетами систем полимер–растворитель [2]) и учитывая уравнения (7) и (15), условие (16) запишем как

$$\frac{N^{1/6}}{2.1} q \leq 1 - \sqrt{\frac{\chi_{\text{пл}} kT}{\gamma_p 2S_c}}. \quad (17)$$

Поскольку $\sqrt{\frac{\chi_{\text{пл}} kT}{\gamma_p 2S_c}} \geq 0$, то $1 - \frac{N^{1/6}}{2.1} q \geq 0$. Отсюда

можно сразу же найти максимальную степень полимеризации N_{\max} , при которой полимер еще растворяется

$$N_{\max} = \left(\frac{2.1}{q} \right)^6.$$

В случае $q > 1$, когда $\Delta E_n - \Delta E_p > 0$, $N_{\max} < 2^6 = 64$ (в эту область могут попасть теплостойкие полимеры, имеющие большой молекулярный вес повторяющегося звена). В случае $0 < q < 1$ ($\Delta E_n - \Delta E_p < 0$) $N_{\max} > 64$ и при $q \ll 1$ неограничена сверху.

Условие растворимости (17) можно записать следующим образом:

$$\frac{\chi_{\text{пл}} kT}{\gamma_p 2S_c} \leq \left(1 - \frac{N^{1/6}}{2.1} q \right)^2. \quad (18)$$

Определим температуру $T_{\text{кр}}$, при которой $\chi_{\text{пл}}(T) = 0$. Согласно выражению (18), $\chi_{\text{пл}} = 0$ при $1 - \frac{N^{1/6}}{2.1} q = 0$, а значит,

$$T_{\text{кр}} = \frac{T^* \ln \mu}{\ln 2.1 - \frac{1}{6} \ln N}. \quad (19)$$

Здесь T^* – температура, при которой определена величина μ .

Так как $\mu = 1 \pm \Delta\mu$, где $\Delta\mu \ll 1$, условие (19) примет вид

$$T_{\text{кр}} = \pm \frac{T^* \Delta\mu}{\ln 2.1 - \frac{1}{6} \ln N} = \pm \frac{6T^*}{\ln N_0^*/N} \Delta\mu,$$

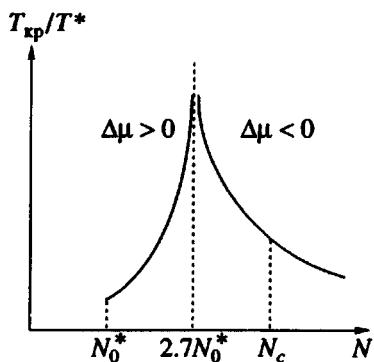


Рис. 3. Схематическое изображение зависимости T_{kp}/T^* от N согласно выражению (19).

где $N_0^* = N_{\max}$, найденной при $\Delta E_n - \Delta E_p > 0, N \geq N_0^*$.

На рис. 3 показана зависимость T_{kp}/T^* от N . Точка $N = 2.7N_0^*$ примерно соответствует величине N_c в теории Дои–Эдвардса [10]. При такой степени полимеризации существенную роль начинают играть физические зацепления между цепями. Область $N_0^* < N < 2.7N_0^*$, куда попадают многие теплостойкие полимеры (полиарилаты, полимииды), соответствует области низкомолекулярных соединений; полимерные подходы к ним применимы с оговоркой. Истинная “полимерная” область начинается с $N_c \approx 5.4N_0^*$.

По теории Флори–Хаггинса, θ -температуре соответствует $\chi_{\text{pp}} = 1/2$. Для оценки возможности существования θ -температуры определим экстремумы функции $\chi_{\text{pp}}(T)$. Условие (18) можно записать как

$$\chi_{\text{pp}} \leq f_1(T)f_2(T), \quad (20)$$

где

$$f_1(T) = \frac{\gamma_p(T^*)2S_c}{[1 - \alpha_\gamma(T - T^*)]kT},$$

$$f_2(T) = \left(1 - \frac{N^{1/6}}{2.1}q\right)^2$$

(α_γ – температурный коэффициент поверхностного натяжения).

Экстремуму функции $\chi_{\text{pp}}(T)$ соответствует T_m , определяемая из условия $\partial\chi_{\text{pp}}/\partial T = 0$. Если воспользоваться выражением (20), это условие примет следующий вид:

$$\frac{N^{1/6}}{2.1}q \frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{kT} =$$

$$= \left[1 - \frac{\alpha_\gamma T}{1 - \alpha_\gamma(T - T^*)}\right] \left(1 - \frac{N^{1/6}}{2.1}q\right). \quad (21)$$

Выражение (21) можно преобразовать

$$q = \frac{2.1}{N^{1/6}} \left[1 + \frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{kT} \times \right.$$

$$\left. \times \frac{1 - \alpha_\gamma(T - T^*)}{1 - \alpha_\gamma(2T - T^*)} \right]^{-1}. \quad (22)$$

Разложим левую и правую части уравнения (22) в ряд в окрестности точки T_{kp} :

$$q = q(T_{kp}) + q(T_{kp}) \left(-\frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{2kT_{kp}^2} \right) (T - T_{kp}),$$

$$\left[1 + \frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{kT} \frac{1 - \alpha_\gamma(T - T^*)}{1 - \alpha_\gamma(2T - T^*)} \right]^{-1} =$$

$$\approx 1 - \frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{kT} \frac{1 - \alpha_\gamma(T - T^*)}{1 - \alpha_\gamma(2T - T^*)} =$$

$$\approx 1 - \frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{kT} \frac{1}{1 - \alpha_\gamma T}.$$

Учитывая, что $2.1(N^{1/6}q(T_{kp}))^{-1} = 1$, условие (22) можно представить в виде

$$T_m - T_{kp} = \frac{2T_{kp}}{1 - \alpha_\gamma T_{kp}}$$

или

$$T_m = T_{kp} \frac{3 - \alpha_\gamma T_{kp}}{1 - \alpha_\gamma T_{kp}}. \quad (23)$$

Определим теперь $\chi_{\text{pp}}(T_m)$. Для этого необходимо вычислить функции $f_1(T_m)$ и $f_2(T_m)$, входящие в выражение (20). Оценка T_{kp} по формуле (19) при $N \approx 10^3$, $N_0^* \approx 64$, $\Delta\mu = -0.15$, $T^* = 300$ К дает $T_{kp} \approx 100$ К; соответственно в этом случае, согласно выражению (23), $T_m \approx 3T_{kp} = 300$ К. Тогда

$$f_1(T_m) \approx \frac{\gamma_p(T^*)2S_c}{kT_m}, \quad (24)$$

а $f_2(T_m)$, используя разложение q в точке T_{kp} , можно записать как

$$f_2(T_m) \approx \left(\frac{\Delta E_n - \Delta E_p}{kT_m} \right)^2 \left(\frac{N}{N_0^*} \right)^{1/3} =$$

$$= 4(\Delta\mu)^2 \left(\frac{T^*}{T_m} \right)^2 \left(\frac{N}{N_0^*} \right)^{1/3}. \quad (25)$$

Учитывая соотношения (24) и (25), выражение для $\chi_{\text{пп}}(T_m)$ можно записать следующим образом:

$$\chi_{\text{пп}}(T_m) = 8(\Delta\mu)^2 \left(\frac{T^*}{T_m} \right)^2 \left(\frac{N}{N_0^*} \right)^{1/3} \frac{\gamma_p(T^*) S_c}{kT_m}. \quad (26)$$

С учетом принятых выше значений параметров

$$\chi_{\text{пп}}(T_m) \approx \frac{\gamma_p(T^*) S_c}{4kT_m}. \quad (27)$$

Если $\chi_{\text{пп}}(T_m) < 0.5$, то у раствора полимера θ -температуры вообще не будет. Если $\chi_{\text{пп}}(T_m) = 0.5$, то у раствора будет только одна θ -температура, которая совпадает с T_m , т.е. $\theta = T_m$. Если $\chi_{\text{пп}}(T_m) > 0.5$, то у раствора будет две θ -температуры [7], причем $\theta_1 < T_m$ соответствует температуре Флори, а $\theta_2 > T_m$ соответствует температуре Рулинсона.

Найдем выражение для температур θ_1 и θ_2 (в дальнейшем их будем обозначать θ_F и θ_R соответственно) в явном виде. Для этого разложим функции $f_1(T)$ и $f_2(T)$, входящие в выражение (20), в ряд вплоть до членов второго порядка малости

$$f_1(T) = f_1(T_m) + f'_1(T_m)(T - T_m) + \frac{1}{2}f''_1(T_m)(T - T_m)^2,$$

$$f_2(T) = f_2(T_m) + f'_2(T_m)(T - T_m) + \frac{1}{2}f''_2(T_m)(T - T_m)^2.$$

Тогда

$$\begin{aligned} \chi_{\text{пп}}(T) &= \chi_{\text{пп}}(T_m) + \frac{1}{2}[f''_1(T_m)f_2(T_m) + \\ &+ 2f'_1(T_m)f'_2(T_m) + f_1(T_m)f''_2(T_m)](T - T_m)^2. \end{aligned} \quad (28)$$

$\chi'_{\text{пп}}(T_m) = 0$, так как при T_m функция $\chi_{\text{пп}}(T)$ имеет экстремум. Из условия $\chi_{\text{пп}}(T) = 0.5$ найдем $\theta_{1,2}$

$$\begin{aligned} \theta_{1,2} &= T_m \pm \{ [1 - (2\chi_{\text{пп}}(T_m))] / [f''_1(T_m)f_2(T_m) + \\ &+ 2f'_1(T_m)f'_2(T_m) + f_1(T_m)f''_2(T_m)] \}^{1/2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Преобразования знаменателя подкоренного выражения дают

$$\begin{aligned} f''_1(T_m)f_2(T_m) + 2f'_1(T_m)f'_2(T_m) + f_1(T_m)f''_2(T_m) &= \\ &= -\frac{\chi_{\text{пп}}(T_m)}{2T_m^2}, \end{aligned}$$

$$\theta_{1,2} = T_m \left(1 \pm 2 \sqrt{1 - \frac{1}{2\chi_{\text{пп}}(T_m)}} \right). \quad (30)$$

Подставляя в выражение (30) $\chi_{\text{пп}}(T_m)$ из формулы (27), получим

$$\theta_{1,2} = T_m \left(1 \pm 2 \sqrt{1 - \frac{2kT_m}{\gamma_p(T^*) S_c}} \right). \quad (31)$$

Проведем анализ минимальной площади контакта S_c полимерной цепи с растворителем. Рассмотрим систему полизобутилен–бензол, для которой θ_F составляет $23^\circ - 24^\circ$, а $\theta_R = 160^\circ$ (так как ММ этого полимера достаточно большая, то θ_F практически совпадает с ВКТР, а θ_R с НКТР). Воспользовавшись выражением (31) получим

$$\frac{\theta_F}{\theta_R} = \frac{1 - 2\sqrt{1 - A}}{1 + 2\sqrt{1 - A}},$$

где $A = 2kT_m / (\gamma_p(T^*) S_c)$, $T_m \approx 3T_{\text{кр}}$; величина $T_{\text{кр}}$ определяется формулой (19).

Для системы полизобутилен–бензол $\mu = \delta_n^2 / \delta_p^2 = 0.745$. При $T^* = 293$ К и $N = 2000$ $T_{\text{кр}} = 164$ К, а $T_m \approx 492$ К. Тогда при $\gamma_p = 29$ дин/см $A = 0.9912$ и $S_c \approx 46 \text{ \AA}^2$. Такая минимальная площадь контакта соответствует внешней поверхности пояска связи между глобулами-макромолекулами:

$$S_c = \alpha 4\pi n \left(\frac{\sum_i \Delta V_{in}}{4/3\pi} \right)^{2/3},$$

где $\left(\sum_i \Delta V_{in} \right)$ – ван-дер-ваальсовый объем повторяющегося звена, $\alpha \approx 0.1$ для системы полизобутилен–бензол. Подстановка значений констант приводят к

$$S_c = 0.55n \left(\sum_i \Delta V_{in} \right)^{2/3}.$$

Как было показано в работе [5], для глобулярной НМС $n \approx N/400$. С учетом этого соотношения выражение для S_c в случае глобулярной НМС имеет вид

$$S_c = 1.375 \times 10^{-3} N \left(\sum_i \Delta V_{in} \right)^{2/3}.$$

Таким образом, растворение происходит путем отрыва глобул-макромолекул, а влияние НМС осуществляется через число звеньев в глобуле связи n . В случае фибрillярной НМС, согласно работе [5],

$$S_c = 4.125 \times 10^{-3} N \left(\sum_i \Delta V_{in} \right)^{2/3}.$$

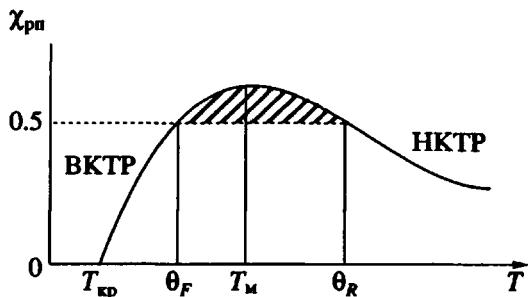


Рис. 4. Схематическая зависимость параметра $\chi_{\text{рн}}$ от температуры. Заштрихованная область – область плохих растворителей. Область под кривой при $\chi_{\text{рн}} < 0.5$ – область хороших растворителей.

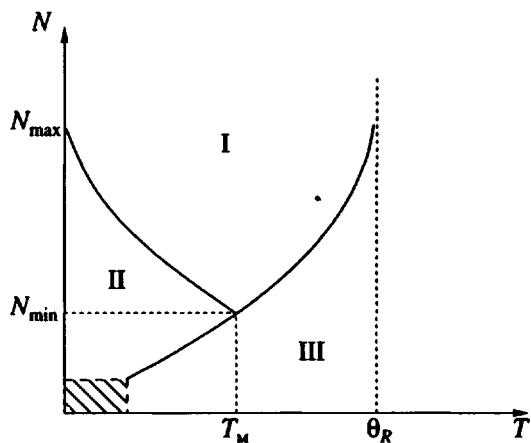


Рис. 5. Диаграмма состояний системы полимер–растворитель. Заштрихованная часть диаграммы характеризует область низкомолекулярных веществ. I – область, соответствующая образованию глобул с опушкой; II – то же, но без опушки; III – область клубков.

Так как $S_c \sim N$, $T_m = 3T_{kp}$, выражение (31) окончательно можно записать в виде

$$\theta_{1,2} = 3T_{kp} \left(1 \pm 2 \sqrt{1 - \frac{T_{kp}}{T_\gamma N}} \right), \quad (32)$$

где $T_\gamma = B\gamma_p(T^*)/6k$, B – константа, зависящая от типа НМС. Выражение (32) как функция степени полимеризации N имеет две характерные точки: N_{\min} , когда $\theta_F = \theta_R$ и N_{\max} , когда $\theta_F = 0$. Если воспользоваться N_{\min} , то с учетом соотношения (19) для T_{kp} выражение (32) можно записать следующим образом:

$$\theta_{1,2} = T_m \left(1 \pm 2 \sqrt{1 - \frac{A}{x(\ln x + A)}} \right), \quad (33)$$

где $x = N/N_{\min}$, $A = \ln(N_{\max}/N_0)$, $N_{\max} = f(\gamma_p, \Delta\mu)$. Найденное с помощью выражения (33) и условия $\theta_F = 0$ соотношение N_{\max}/N_{\min} меняется в очень узких пределах. В реальных системах N_{\max}/N_{\min} меняет-

ся в широких пределах. Это можно учесть, заменив x на y , где $y = x^\alpha$, $0 < \alpha < 1$. Такая замена означает, что зависимость T_m и S_c от N имеет более сложный характер, чем это рассматривалось выше. Тогда формулу (33) можно записать как

$$\theta_{1,2} = T_m \left(1 \pm 2 \sqrt{1 - \frac{A^*}{y(\ln y + A^*)}} \right). \quad (34)$$

Здесь $A^* = A/\alpha$ и соответствующее этой величине $y_{\max} = x_{\max}^\alpha$. Путем выбора α можно обеспечить изменение N в выражении (32) в широких пределах. Однако в любом случае N_{\max} конечна.

Полученные соотношения могут быть использованы для расчета второго вириального коэффициента A_2 [8]. В наших обозначениях

$$A_2 = \frac{d_1}{M_1 d_2} \left(\frac{1}{2} - \chi_{\text{рн}} \right) = \frac{1}{M_2 K_p} \frac{\left(\sum_i \Delta V_{ip} \right)}{\left(\sum_i \Delta V_{in} \right)} \times \\ \times \left(\frac{1}{2} - \chi_{\text{рн}} \right) = f(T),$$

где d_1 и d_2 – плотности растворителя и полимера, M_1 и M_2 – молекулярные массы растворителя и полимера, K_p и K_n – коэффициенты молекулярной упаковки растворителя и полимера, $\left(\sum_i \Delta V_{ip} \right)$ и $\left(\sum_i \Delta V_{in} \right)$ – ван-дер-ваальсовы объемы растворителя и полимера.

Из найденных условий ($\chi_{\text{рн}} = 0$, $\chi_{\text{рн}} = 0.5$) можно определить параметры n_n , ΔE_n , ΔE_p через T_{kp} , θ_F и θ_R . На рис. 4 схематически показана зависимость $\chi_{\text{рн}}$ от T . Эта зависимость имеет две ветви при $\chi_{\text{рн}}(T_m) > 0.5$: область $T \geq \theta_R$ соответствует системам полимер–растворитель с НКТР; область $T \leq \theta_F$ соответствует системам с ВКТР.

Как уже отмечалось ранее [9], для образования НМС необходимо, чтобы макромолекула в растворителе при температуре ниже температуры перехода клубок–глобула имела опушку. Из рассмотренных условий растворения следует, что образование НМС возможно при $0.5 < \chi_{\text{рн}}(T) \leq \chi_{\text{рн}}(T_m)$ и $\theta_F < T < \theta_R$. Этим условиям отвечают плохие для данного полимера растворители. При $\chi_{\text{рн}} < 0.5$, но $\chi_{\text{рн}}(T_m) > 0.5$ (в области хороших растворителей) макромолекулы находятся в виде клубков, которые ниже θ -температуры притягиваются и взаимно проникаемы. В результате образуется “войлокная” структура.

Отмеченные выше соображения относительно области появления НМС могут служить объяс-

нением того, что в известных опытах по рассеянию нейтронов [11] не была обнаружена НМС (для этого при изготовлении образцов надо было соответствующим образом подобрать растворитель и температуру).

Рассмотренный подход позволяет уточнить вид диаграммы состояний полимера в растворе и конкретизировать характерные температуры. На рис. 5 изображена такая диаграмма в переменных N и T , построенная с учетом полученных в данной работе выражений для температур θ_F , θ_R и T_m при $\chi_{pp}(T_m) > 0.5$ и $\chi_{pp}(T_m) < 0.5$.

Таким образом, предложенный подход к определению растворимости полимеров дает возможность не только с хорошей степенью точности предсказывать растворимость полимеров, но и вычислить все традиционные характеристики растворов полимеров (θ -температуры, T_{kp}).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 1. С. 135.
2. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И., Матвесян М.С. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 10. С. 2157.
3. Корнфельд М. Упругость и прочность жидкостей. Л.: ГТТИ, 1951. С. 120.
4. Волькенштейн М.В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1959. С. 466.
5. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 3. С. 526.
6. Van Oss C.J., Arnold K. // J. Macromol. Sci. Chem. 1990. V. 27. № 5. P. 563.
7. Эскин В.Е. Рассеяние света растворами полимеров и свойства макромолекул. Л.: Наука, 1986. С. 288.
8. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964.
9. Матвеев Ю.И., Аскадский А.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 7. С. 1365.
10. Doi M., Edwards S.F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford, U.K.: Clarendon Press, 1986.
11. Структурные исследования макромолекул спектроскопическими методами / Пер. с англ. под ред. Бучченко А.Л. М.: Химия, 1980.

The Effect of Physical Characteristics and Type of Supermolecular Structure of Polymer on Its Solubility

Yu. I. Matveev and A. A. Askadskii

*Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
Ul. Vavilova 28, Moscow, 117813 Russia*

Abstract – The modified criterion of the polymer solubility accounting for the effect of the degree of polymerization and character of supermolecular structure of polymer on its solubility is proposed. The relation between the Flory–Huggins parameter and the chemical structure of polymer and solvent is established. The Flory and Rowlinson temperatures were determined and phase diagram for polymer–solvent system based on the chemical structure of polymer and solvent was plotted.