

УДК 541.64:532.73

ПРИВЕДЕНИЙ ПОКАЗАТЕЛЬ КАЧЕСТВА СИСТЕМ ПОЛИМЕР-РАСТВОРИТЕЛЬ

© 1994 г. А. А. Савицкий, И. И. Скороходов

*Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии
элементоорганических соединений
111123 Москва, шоссе Энтузиастов, 38*

Поступила в редакцию 19.07.93 г.

Для характеристики степени взаимодействия между гибкоцепным полимером и растворителем предложен приведенный показатель качества системы полимер-растворитель, принимающий значение, равное нулю в случае θ -растворителя, и значение, равное единице в случае "предельно хорошего" растворителя. Все величины, используемые для описания поведения гибкоцепных полимеров в растворах, а также параметры индивидуальных калибровок для эксклюзационной хроматографии, могут быть представлены как функции приведенного показателя качества. Параметрический характер выведенных уравнений может быть использован для получения различных зависимостей. В частности, в работе выведена оригинальная зависимость $\alpha(Z)$, приложимая к системам, находящимся вблизи θ -точки.

Результаты анализа нелинейной логарифмической зависимости характеристической вязкости гибкоцепных полимеров от их ММ

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

проведенного в работах [1 - 5], позволяют ввести понятие о квази- θ -сегменте, как о фрагменте полимерной цепи с молекулярной массой M_0 , отвечающей точке зависимости (1), касательная к которой имеет угол наклона, равный 0.5. В данном случае уравнением касательной является уравнение Марка-Куна-Хаувинка для θ -условий.

Хотя понятие квази- θ -сегмента носит несколько формальный характер, введение этого понятия, на наш взгляд, вполне оправдано, поскольку все основные величины, характеризующие поведение гибкоцепных полимеров в растворе, можно выразить как функции числа квази- θ -сегментов (отношение M/M_0) и коэффициента C параболической зависимости (1). Так, например, выражение для характеристической вязкости [1] можно записать следующим образом:

$$\lg[\eta] = \lg[\eta]_0 + \frac{1}{2} \lg N_0 + C \lg^2 N_0, \quad (2)$$

где $[\eta]_0 = K_0 M_0^{1/2}$ – характеристическая вязкость квази- θ -сегмента и их количество $N_0 = M/M_0$ в полимерной цепи; выражение для гидродинамического параметра набухания [1] – в виде

$$\lg \alpha_{\eta}^3 = C \lg^2 N_0, \quad (3)$$

а фактор взаимодействия Z как [2]

$$Z = s C N_0^{1/2} \quad (4)$$

(s – численный коэффициент, здесь равный 0.825).

С величинами, характеризующими сегмент Куна, величина M_0 квази- θ -сегмента связана выведенным в работе [1] соотношением

$$\gamma_c = (M_0/M_s)^{1/2} = C A_s^3 / V_s, \quad (5)$$

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

Из соотношения (5) следует, что параметр M_0 связан не только с природой полимера, но также зависит и от термодинамического качества растворителя. При более подробном рассмотрении этого вопроса [3, 4] была выведена функциональная зависимость между гидродинамическим объемом квази- θ -сегмента $V_0 = K_0 M_0^{1.5}$ и качеством растворителя, за меру которого был принят введенный в работе [5] критерий эксклюзационного подобия E_s

$$\lg V_0 = (\lg V_{0\theta} - \lg V_{0s}) \frac{E_s - (E_s)_s}{E_s + \lg V_{0s}} + \lg V_{0s}, \quad (6)$$

и сформулированы представления о предельных гидродинамических объемах квази- θ -сегмента $V_{0\theta}$ и V_{0s} . Предельное значение гидродинамического объема $V_{0\theta}$ и квази- θ -сегмента реализуется в идеальной θ -системе полимер-растворитель в квази- θ - θ -условиях, а предельное значение гидродинамического объема V_{0s} в идеально хорошем растворителе с качеством $(E_s)_s$ – в квази- θ - s -условиях. В последнем случае взаимодействие между макромолекулами и растворителем должно достигать предельно возможного уровня, так что размер квази- θ -сегмента должен приближаться к размеру сегмента Куна ($\gamma_c \rightarrow 1$). Однако совсем не обязательно, чтобы в растворителе с качеством $(E_s)_s M_0$ совпало с M_s , поскольку такого растворителя может и не существовать. Другими

словами, квази- θ - θ - и квази- θ - s -состояния следует рассматривать как некие абстрактные, идеальные состояния, не достижимые на опыте, но полезные при анализе гидродинамических свойств полимеров в растворе.

Введение понятий о квази- θ - θ - и квази- θ - s -условиях, как предельных состояниях систем полимер-растворитель, позволяет предложить для их характеристики особый параметр — приведенный показатель качества системы полимер-растворитель

$$q = \frac{\lg V_{0\theta} - \lg V_0}{\lg V_{0\theta} - \lg V_{0s}}. \quad (7)$$

Приведенный показатель качества принимает значение, равное нулю, для идеального θ -растворителя и значение, равное единице, для растворителя с качеством, в котором должно реализоваться квази- θ - s -состояние.

Используя зависимость (6), выражение для приведенного показателя качества можно записать в другой форме:

$$q = \frac{\lg V_{0\theta} + (Es)_s}{\lg V_{0\theta} + Es}. \quad (8)$$

Необходимость введения приведенного показателя качества системы полимер-растворитель имеет смысл по крайней мере по двум причинам. Во-первых, показатель q можно использовать не только для сравнения систем одного полимера в разных растворителях, но и для сравнения систем с разными полимерами, причем если две системы полимер-растворитель характеризуются одним и тем же значением q , то это означает, что данные системы следует рассматривать как подобные или системы, находящиеся в соответствующих состояниях. Во-вторых, приведенный показатель качества легко ввести в выражения основных величин, характеризующих поведение гибкоцепных полимеров в растворе и тем самым придать соответствующим уравнениям параметрический характер.

Если допустить, что вполне оправдано в рамках развиваемой нами концепции, что величина K_0 примерно равна K_θ и не зависит от качества растворителя, то для параметра γ_C (см. соотношение (5)) можно записать

$$\gamma_C = (V_0/V_{0s})^{1/3}$$

или, используя соотношение (7),

$$\gamma_C = \gamma_0^{1-q}, \quad (9)$$

где $\gamma_0 = (V_{0\theta}/V_{0s})^{1/3}$, постоянная для данного полимера (для ПС $\gamma_0 = 25.7$ [4]).

Далее, с помощью выражения (9) можно получить соотношение для числа квази- θ -сегментов в полимерной цепи

$$N_0 = N_s \gamma_0^{2(q-1)}. \quad (10)$$

Здесь $N_s = M/M_s$ — число сегментов Куна в той же

Характеристики качества растворителей и индивидуальных ПС-калибровок

Растворитель	$C \times 100$	q	Es	$\lg V_0$	D
ТГФ	5.30	0.951	9.04	1.57	0.555
Хлороформ	4.98	0.917	9.58	1.71	0.552
Толуол	4.71	0.887	10.09	1.84	0.537
Бензол	4.08	0.809	11.61	2.17	0.535
Диоксан	3.97	0.794	11.93	2.23	0.514

полимерной цепи.

В работе [5] было выведено выражение для параболического коэффициента зависимости (1)

$$C = \frac{9/16}{Es + \lg V_0},$$

в которое можно ввести приведенный показатель качества, используя соотношения (7) и (8)

$$C = C_s \frac{(q_0 - 1)q}{q_0 - q^2}, \quad (11)$$

где $C_s = \frac{9/16}{(Es)_s + \lg V_{0s}}$ — параболический коэффициент в квази- θ - s -состоянии и $q_0 = \frac{(Es)_s + \lg V_{0\theta}}{\lg V_{0\theta} - \lg V_{0s}}$ — величина, в которую входят постоянные данного полимера различных состояний (для ПС $C_s = 0.0581$ и $q_0 = 3.288$ [4]).

Соотношения (7), (8) и (11) могут быть использованы для определения численного значения показателя качества. Однако наиболее достоверными следует считать значения показателя качества, вычисленные из уравнения (11), связывающего коэффициент C с параметром q , поскольку в этом случае коэффициент C рассчитывается непосредственно из экспериментальных данных [1]. Значения приведенного показателя качества для ряда систем на основе ПС, полученные в результате решения квадратного (относительно q) уравнения (11), приведены в таблице. Там же представлены значения параметров $\lg V_0$ и Es , найденные из соотношений (7) и (8) с использованием вычисленных значений показателя q . Как видно, вновь полученные величины оказались близкими к приведенным ранее в работах [3, 4], за исключением системы ПС-бензол, для которой предложенная процедура расчета позволяет получить более достоверные значения Es и $\lg V_0$.

Приведенный показатель качества можно также связать с тангенсами углов наклона индивидуальных линейных калибровочных зависимостей, обычно используемых в эксклюзионной

хроматографии. Для этого достаточно в ранее [4] выведенное соотношение

$$(D/D_s)^2 = \frac{(Es)_s + \lg V_0}{Es + \lg V_{0s}}$$

(D и D_s – соответственно тангенсы углов наклона линейных калибровок полимера в заданном растворителе и растворителе, в котором реализуется квази- θ -с-состояние) подставить значения $\lg V_0$ и Es из выражений (7) и (8). После преобразований получим

$$(D/D_s)^2 = q. \quad (12)$$

Соотношение (12) достаточно определено показывает, что изменение крутизны калибровочных зависимостей данного полимера при смене растворителей определяется изменением степени взаимодействия между полимером и растворителем, причем с ослаблением этого взаимодействия разрешающая способность хроматографической системы при прочих равных условиях должна возрастать.

Соотношение (12) может быть полезно в практическом отношении: если известно значение D_s для данного полимера, то оно позволяет находить значение показателя q для любой системы полимер–растворитель по экспериментально определенной величине D в этом растворителе, а затем с использованием соотношений (7), (8) и (11) – значения параметров $\lg V_0$, Es и коэффициента C . В рамках настоящей работы такие расчеты были выполнены для системы ПС–диоксан. Значения углового коэффициента D_s для ПС были определены по ранее [4] найденным значениям D для ПС в ТГФ, хлороформе, толуоле и бензоле и рассчитанным значениям показателя q (таблица). Для среднего значения коэффициента D_s была получена величина 0.577, которую использовали в расчетах значений показателя качества, параметров $\lg V_0$, Es и коэффициента C для системы ПС–диоксан.

Обратим внимание на еще одно соображение, связанное с введением приведенного показателя качества. Как было показано выше, основные параметры, характеризующие поведение гибкоцепного полимера в растворе, могут быть представлены как функции этого показателя. Данное обстоятельство открывает возможность получать функциональные зависимости между различными величинами путем исключения из соответствующих уравнений показателя q , а для полимера, для которого известны значения параметров квази- θ - θ - и квази- θ - s -состояний, проводить описание его поведения в любых растворителях.

В подтверждение выведем оригинальную зависимость между параметром набухания α и фактором взаимодействия Z , используя их выражения через показатель q вблизи θ -точки и ММ, стремящейся к бесконечности.

Как известно, соотношения, связывающие статистический параметр набухания с фактором взаимодействия при этих условиях, обычно передаются полиномиальными зависимостями той или иной степени

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

Впервые [6, 7] для этой цели был предложен полином второй степени с коэффициентами $C_1 = 4/3$ и $C_2 = -2.075$. Ямакава [8] добавил к этому полиному кубический член с коэффициентом $C_3 = 6.459$. В одной из последних работ [9] была предложена полиномиальная зависимость шестой степени с коэффициентами $C_1 = 4/3$, $C_2 = -(4/27)(7\pi - 36) = -2.0754$, $C_3 = 6.297$, $C_4 = -25.057$, $C_5 = 116.14$ и $C_6 = -594.72$.

Выражению (4) с учетом соотношения (10) можно придать тот вид, который более отчетливо раскрывает характер зависимости фактора Z от показателя q вблизи θ -точки, причем все не зависящие от качества растворителя величины сведем в одну, а именно

$$Z = \left[\frac{dZ}{dx} \right]_{x=0} x e^x, \quad (14)$$

где $x = q \ln \gamma_0$ (влиянием величины q^2 в выражении (9) для коэффициента C в данном случае можно пренебречь).

Покажем теперь, что величина $\left[\frac{dZ}{dx} \right]_{x=0}$ имеет определенное численное значение при ММ, стремящейся к бесконечности. Для этого разделим соотношения (3) и (4) друг на друга, учитывая существование связи между гидродинамическим и статистическим параметрами набухания: $\alpha_\eta^3 = \alpha^x$ [10]

$$U_1 = \frac{\ln \alpha^2}{Z} = \frac{8\gamma_0 [\ln(N_s^{0.5}/\gamma_0) + x]^2 e^{-x}}{\kappa s N_s^{0.5} \ln 10}. \quad (15)$$

В θ -точке (т.е. при $x = 0$) значение U_1 должно быть равно значению коэффициента C_1 зависимости (13), и это возможно, если допустить, что в θ -условиях при бесконечной ММ отношение $\ln^2(N_s^{0.5}/\gamma_0)/(\kappa s N_s^{0.5})$ является постоянной величиной.

Продифференцировав функцию U_1 по x , после преобразований можно получить выражение, в котором производная $\frac{d \ln U_1}{dZ}$ обозначена через U_2

$$U_2 \frac{dZ}{dx} = \frac{2}{\ln(N_s^{0.5}/\gamma_0) + x} - 1. \quad (16)$$

При $x = 0$ и ММ, стремящейся к бесконечности, производная $\frac{dZ}{dx}$ приобретает определенное

численное значение $\left[\frac{dZ}{dx} \right]_{x=0} = [-1/U_2]_{x=0}$, поскольку, используя соотношение (13), можно выразить $[U_2]_{x=0}$ через коэффициенты C_1 и C_2 : $[U_2]_{x=0} = C_2/C_1 - C_1/2 = -2.223$.

Повторное дифференцирование выражения (16) по x позволяет получить уравнение

$$U_3 \left(\frac{dZ}{dx} \right)^2 + U_2 \frac{d^2 Z}{dx^2} = -\frac{2}{[\ln(N_s^{0.5}/\gamma_0) + x]^2}, \quad (17)$$

в котором $U_3 = dU_2/dZ$.

В свою очередь из выражения (14) следует, что при $x = 0$ отношение $[d^2Z/dx^2]/[dZ/dx]$ равно двум. После подстановки полученного результата в уравнение (17) и небольших преобразований с учетом сделанных ранее выводов окончательно получим

$$[U_3/2U_2^2]_{x=0} = 1. \quad (18)$$

Нетрудно убедиться, что при переходе к θ - растворителю и полимеру с бесконечно длинной цепью выведенное уравнение (18) по существу связывает первые три коэффициента полиномиальной зависимости (13), так как можно показать, что $[U_3]_{x=0} = 2C_3/C_1 - C_2 - (C_2/C_1)^2 + (5/12)C_1^2$. Подстановка величин $[U_2]_{x=0}$ и $[U_3]_{x=0}$ с использованием значений коэффициентов C_m , приведенных в работе [9], в соотношение (18) показывает, что численное значение этого соотношения практически совпадает с единицей. Проведенный обратный расчет приводит к значению коэффициента $C_3 = (2/81)(7\pi - 38)^2 = 6.328$.

В соответствии с полученным результатом выражения (14) и (15) можно переписать

$$Z = [-1/U_2]_{x=0} xe^x \text{ и } \frac{\ln \alpha^2}{Z} = [U_1]_{x=0} e^{-x},$$

где, ввиду сделанного допущения, $[U_1]_{x=0} = C_1$.

Комбинируя эти выражения, можно получить уравнение, связывающее статистический параметр набухания α с фактором взаимодействия Z , вида

$$\alpha^{2k} \ln \alpha^2 = (4/3)Z. \quad (19)$$

Здесь $k = 1/2 - C_2/C_1^2 = (42 - 7\pi)/12$.

Уравнение (19) является общим по отношению к полиномиальной зависимости, и при необходимости функцию α^2 можно разложить по переменной Z в полином любой степени. Ниже, для примера, приводится полином 9-й степени

$$\begin{aligned} \alpha^2 = 1 &+ (4/3)Z - 2.0754Z^2 + 6.328Z^3 - 24.00Z^4 + \\ &+ 101.76Z^5 - 461.93Z^6 + 2195.7Z^7 - 10789.6Z^8 + \\ &+ 54369.8Z^9 - \dots \end{aligned}$$

Несмотря на имеющее место хорошее совпадение значений коэффициентов C_m , полученных здесь и в работе [9], выведенное новое соотношение $\alpha(Z)$ следует пока рассматривать только как удачный пример использования параметрических уравнений для получения функциональных зависимостей между параметрами, определяющими поведение гибкоцепных полимеров в растворе, поскольку вывод соотношения (19) нельзя считать достаточно строгим ввиду сделанного вначале его допущения.

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. 1993. Т. 35. № 5. С. 565.
- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 5. С. 569.
- Савицкий А.А., Скороходов И.И. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 3. С. 143.
- Zimm B.H., Stockmayer W.H., Fixman M. // J. Chem. Phys. 1953. V. 21. P. 1716.
- Fixman M. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. P. 1656.
- Yamakawa H., Tanaka G. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 10. P. 3991.
- Muthukumar M., Nickel B.G. // J. Chem. Phys. 1984. V. 80. № 11. P. 5839.
- Kurata M., Yamakawa H. // J. Chem. Phys. 1958. V. 29. № 2. P. 311.

The Reduced Index of Quality of Polymer-Solvent Systems

A. A. Savitskii and I. I. Skorokhodov

*State Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelemental Compounds,
sh. Entuziastov 38, Moscow, 111123 Russia*

Abstract – In order to characterize the degree of interaction between a flexible-chain polymer and a solvent, the reduced index of quality of a polymer-solvent system, which takes the values equal to zero for a Θ -solvent and unity for a “perfectly good” solvent, is proposed. It is shown that the parameters of individual calibrations for exclusion chromatography, as well as all the quantities used for describing the behavior of flexible-chain polymers in solutions, can be represented as functions of the reduced index of quality. The parametric character of the equations derived is suggested to be used for producing a variety of relations. In particular, the relation between the statistical parameter of swelling α and the factor of interaction Z , which is applicable to the systems in the neighborhood of the Θ -point, is derived.