

УДК 541.64:532.77

НЕЛИНЕЙНАЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЯЗКОСТИ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

© 2001 г. С. М. Сафонов, Е. М. Березина, Г. А. Терентьев, Е. Б. Чернов, А. Г. Филимошкин

Томский государственный университет
634021 Томск, пр. Академический, 3

Поступила в редакцию 05.05.2000 г.
Принята в печать 28.06.2000 г.

Методом вискозиметрии исследованы растворы ПВХ, ПС и сополимера малеиновый ангидрид–стирол в ДМФА и в 1,4-диоксане. Показано, что значения характеристической вязкости $[\eta]$, найденные из концентрационных зависимостей приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ линейной экстраполяцией по уравнению Хаггинса и нелинейной экстраполяцией по уравнению $\eta_{уд}/c = a + b_1 \exp(-d_1 c) + b_2 \exp(-d_2 c)$, могут как совпадать, так и различаться. Параметры нелинейной экстраполяции a , b_1 и b_2 использованы для количественной оценки энергии сolvатации полимеров, а по значениям $[\eta] = a + b_1 + b_2$ оценена форма макромолекул в растворах.

Установление зависимостей между строением макромолекулярных цепей и термодинамическими параметрами растворов – одна из главных задач физической химии полимеров. При изучении растворов полимеров одним из наиболее доступных и информативных методов является вискозиметрия. Существующие подходы к изучению вязкости направлены прежде всего на получение более достоверных значений характеристической вязкости $[\eta]$, исходя из которой становится возможным оценить ММ полимера и форму макромолекул в растворе. Для расчета $[\eta]$ используются различные уравнения, описывающие эмпирические зависимости приведенной вязкости $\eta_{уд}/c$ от концентрации, наиболее распространенные из которых – линейные уравнения Хаггинса, Кремера, Мартина, Шульца–Блашке, Фуосса [1, 2]. Основными условиями применимости этих уравнений являются сохранение линейной зависимости $\eta_{уд}/c$ от c в определенном концентрационном интервале измерений и отсутствие сильных межмолекулярных взаимодействий. Методы линейной экстраполяции не дают количественной оценки

сolvатационных процессов, а лишь характеризуют сродство растворителя к полимеру в терминах “плохой” или “хороший”.

Обработка эмпирических зависимостей $\eta_{уд}/c$ от c методом нелинейной экстраполяции не ограничена узостью концентрационного интервала измерений и силой межмолекулярных взаимодействий. Посредством нелинейной экстраполяции оценены энергии универсальной и специфической сolvатации, а также форма макромолекул сополимера винилхлорид–малеиновый ангидрид (МА) в растворителях различной природы [3].

Цель настоящей работы заключается в оценке энергетики сolvатационных процессов и формы макромолекул ПС, ПВХ и сополимера МА–стирол в двух различающихся по полярности μ , донорным (DN) и акцепторным (AN) числом растворителях: ДМФА ($\mu = 3.8$; DN = 0.69; AN = 16.9) и 1,4-диоксане ($\mu = 0.45$; DN = 0.38; AN = 10.8). Еще одна цель состоит в сравнении значений $[\eta]$, полученных при обработке экспериментальных данных методами Хаггинса и нелинейной экстраполяции.

E-mail: pio@ipc.tsc.ru (Филимошкин Анатолий Георгиевич).

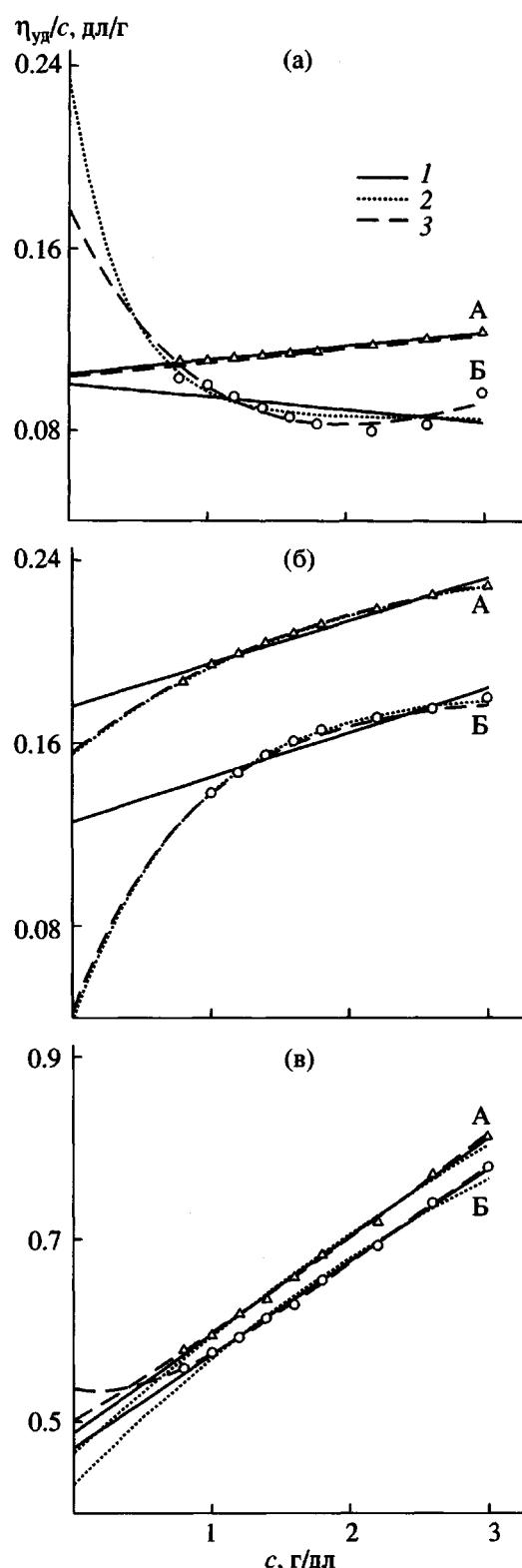


Рис. 1. Концентрационные зависимости приведенной вязкости растворов ПВХ (а), ПС (б) и сополимера малеиновый ангидрид–стирол (в) в диоксане (А) и в ДМФА (Б). Номера кривых соответствуют уравнениям, использованным для обработки данных эксперимента.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментальные зависимости η_{ud}/c от c обрабатывали по уравнению Хаггинса (линейная экстраполяция)

$$\eta_{ud}/c = [\eta] + k[\eta]^2 c \quad (1)$$

и уравнению нелинейной экстраполяции

$$\eta_{ud}/c = a + b \exp(-dc), \quad (2)$$

где a , b и d – эмпирические коэффициенты. В уравнении (2) константы a и b зависят от μ , AN и DN [3]. Взаимодействие различных групп атомов в повторяющихся звеньях макромолекул с растворителем (сольватация) может идти и по донорному, и по акцепторному механизмам. Поскольку это взаимодействие обусловливает как работу сил притяжения, так и работу сил отталкивания, концентрационную зависимость приведенной вязкости целесообразно описывать, включая в уравнение (2) второй экспоненциальный член (по аналогии с потенциалом Морзе) [4]:

$$\eta_{ud}/c = a + b_1 \exp(-d_1 c) + b_2 \exp(-d_2 c) \quad (3)$$

Здесь b_1 и b_2 – параметры взаимодействия, учитывающие одновременно донорность и акцепторность растворителя, сольватирующего макромолекулы, причем $[\eta] = a + b_1 + b_2$.

Из рис. 1 видно, что значения $[\eta]$ для растворов ПВХ, ПС, МА–стирол в диоксане, полученные по уравнениям (1)–(3), совпадают или различаются на 3–12.5% (таблица). Вместе с тем, различие в значениях $[\eta]$ для растворов ПС в ДМФА велико и достигает 67.6%. Интересно отметить, что в растворе ПВХ в ДМФА при уменьшении концентрации полимера наблюдается увеличение вязкости, подобное полизэлектролитному эффекту. Величина $[\eta] = a + b$ для растворов ПВХ в ДМФА, а также для МА–стирол в диоксане и в ДМФА значительно отличается от $[\eta] = a + b_1 + b_2$. Расхождение составляет 25, 7 и 20% соответственно, причем уравнение (2) дает как более высокие, так и более низкие значения $[\eta]$ по сравнению с выражением (3). В то же время минимум дисперсии соответствуют значения $[\eta]$, рассчитанные по уравнению (3). Это дает основание говорить о том, что выражение (3) точнее описывает экспериментальные зависимости η_{ud}/c , чем уравнения (1) и (2).

По значениям $[\eta]$, полученным посредством нелинейной экстраполяции, можно оценить степень свернутости макромолекулы в растворе $\alpha' = \beta[\eta]^{1/3}$, где $\beta = 0.9$ [3]; $\alpha' = 1$ для полностью вытянутой цепи. Результаты расчета α' даны в таблице. Макромолекулы ПС в ДМФА характеризуются самым низким значением $\alpha' = 0.309$, что указывает на их скручивание в этом растворителе. Макромолекулы сополимера МА–стирол в диоксане и в

Вискозиметрические параметры растворов полимеров в диоксане и ДМФА

Растворитель	Полимер	[η], дл/г			α'	k'	ΔG_a	ΔG_{b_1}	ΔG_{b_2}
		(1)*	(2)*	(3)*			кДж/моль		
Диоксан	ПВХ	0.105	0.105	0.105	0.424	0.56	15.9	-13.5	0.07
	ПС	0.176	0.154	0.156	0.484	0.61	3.9	-3.2	1.7
	МА-стирол	0.488	0.467	0.502	0.715	0.45	2.8	-3.1	2.8
ДМФА	ПВХ	0.100	0.235	0.177	0.505	-0.54	4.05	-5.5	3.96
	ПС	0.125	0.0405	0.041	0.309	1.24	11.1	-8.3	-0.4
	МА-стирол	0.472	0.432	0.536	0.731	0.46	5.98	-4.8	1.3

* Номер уравнения, использованного для обработки данных; $\Delta G_a = [a/(a + b_1 + b_2)]RT$; $\Delta G_{b_1} = [b_1/(a + b_1 + b_2)]RT$; $\Delta G_{b_2} = [b_2/(a + b_1 + b_2)]RT$.

ДМФА находятся в виде деформированных стержней ($\alpha' = 0.715$ и 0.731 соответственно). Макромолекулы ПВХ в диоксане и в ДМФА, а также молекулы ПС в диоксане принимают форму рыхлых клубков ($\alpha' = 0.424$, 0.505 и 0.484 соответственно).

По величине константы Хаггинса k' судят о термодинамическом качестве растворителя. Значения k' для растворов МА-стирол в диоксане и в ДМФА практически совпадают, что свидетельствует о равном термодинамическом качестве указанных растворителей по отношению к сополимеру. Интересно отметить, что величины α' для этих же систем разнятся всего на 2 %. Однако k' может принимать значения, которые не всегда удается интерпретировать. Так, для раствора ПВХ в ДМФА $k' < 0$. Если макромолекулы ПС в диоксане и в ДМФА, судя по значениям α' (0.484 и 0.309), можно считать клубками разной плотности, то по величинам k' (0.61 и 1.24) нельзя оценить качество этих растворителей по отношению к ПС.

Параметры межмолекулярных взаимодействий a , b_1 и b_2 использованы для оценки свободной энергии сольватации ΔG [3, 4]. Коэффициент a характеризует изменение энергии сольватации, вызванное неспецифическими (электростатическими) взаимодействиями, а b_1 и b_2 являются мерой изменения энергии специфических (ковалентных) взаимодействий в гидродинамических условиях. Изменения мольных энергий электростатического ΔG_a и специфических взаимодействий ΔG_{b_1} и ΔG_{b_2} , полученные соответственно из коэффициентов a , b_1 и b_2 , количественно характеризуют сольва-

тационные процессы макромолекул. Например, для сольватационного процесса, в котором участвуют макромолекулы ПВХ и электронодонорные молекулы диоксана, $\Delta G_{b_1} = -13.5$ кДж/моль (работа сил притяжения, так как $\Delta G < 0$). При этом диоксан практически не проявляет электроноакцепторных свойств ($\Delta G_{b_2} = 0.07$ кДж/моль), а обратимость сольватационного процесса достигается работой сил электростатического отталкивания ($\Delta G_a = 15.9$ кДж/моль). Аналогичная картина наблюдается в системе ПС-ДМФА (таблица).

Посредством нелинейной экстраполяции были обработаны опубликованные ранее [5] экспериментальные данные по зависимости $\eta_{\text{уд}}/c$ от c для серии водно-этанольных растворов полиметакриловой кислоты (ПМК) в присутствии HCl. Значения $[\eta]$, полученные методом нелинейной экстраполяции и по уравнению (1), во многих системах практически совпали. Вместе с тем, использование нелинейной экстраполяции позволило нам объяснить влияние состава бинарного растворителя на устойчивость растворов ПМК и на высказанную авторами [5] возможность этерификации ПМК этанолом в условиях вискозиметрического эксперимента.

Таким образом, нелинейная экстраполяция концентрационных зависимостей $\eta_{\text{уд}}/c$ к бесконечному разбавлению позволяет получать существенно больше информации о структуре растворов. Исходя из параметров уравнения (3), можно количественно оценивать универсальную и специфическую составляющие энергии сольватации

полимеров в различных растворителях, а также оценивать форму макромолекул в растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ПВХ и ПС синтезировали по методике [6]. Сополимеризацию малеинового ангидрида и стирола проводили в ДХ при 65°C в течение 24 ч при мольном соотношении сомономеров в исходной смеси 1:1 и суммарной концентрации в растворе 7.5% [7]. ДМФА и диоксан очищали по методике [8]. Использовали образцы полимеров со степенью полимеризации ~500. Вязкость растворов ПВХ, ПС и МА-стирол измеряли на вискозиметре Уббелоде с висящим уровнем при 25°C, в интервале концентраций 3–0.8 г/дл. Экспериментальные точки на кривых получены не менее, чем из трех опытов. Аппроксимацию экспериментальных зависимостей приведенной вязкости от концентрации полимера проводили на ЭВМ методом Мак-Кормика.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М.: Мир, 1983. Ч. 1.
2. Энциклопедия полимеров. М.: Советская энциклопедия, 1972. Т. 1.
3. Березина Е.М., Павлова Т.В., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимощкин А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 12. С. 2043.
4. Богословский А.Ю., Прибытов Е.Г., Терентьева Г.А., Чернов Е.Б., Филимощкин А.Г. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 2. С. 294.
5. Priel Z., Silberberg A. // J. Polym. Sci. A-2. 1970. V. 8. P. 689.
6. Серенсон У., Кемпбел Т. Препартивные методы химии полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
7. Торопцева А.М., Белогородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия, 1972.
8. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир, 1976.

Estimation of the Polymer Solution Structure by Nonlinear Extrapolation of the Concentration Dependences of Reduced Viscosity

S. M. Safronov, E. M. Berezina, G. A. Terent'eva, E. B. Chernov,
and A. G. Filimoshkin

*Tomsk State University,
Akademicheskii pr. 3, Tomsk, 634021 Russia*

Abstract—Solutions of poly(vinyl chloride), polystyrene, and maleic anhydride-styrene copolymer in DMF and 1,4-dioxane were studied by viscometry. In some cases, the values of the intrinsic viscosity $[\eta]$ obtained from the concentration dependences of the reduced viscosity η_{sp}/c by linear extrapolation according to the Huggins equation and by nonlinear extrapolation according to the equation $\eta_{sp}/c = a + b_1 \exp(-d_1 c) + b_2 \exp(-d_2 c)$ coincide, whereas in other cases they differ. The parameters of nonlinear extrapolation a , b_1 , and b_2 were used for quantitative estimation of the solvation energy of the polymers. The shape of macromolecules in solutions was estimated from the values $[\eta] = a + b_1 + b_2$.