

В. Е. ЭСКИН, Т. Н. НЕКРАСОВА, У. ЖУРАЕВ

О МОЛЕКУЛЯРНОЙ УПАКОВКЕ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 15 II 1973)

Характер упаковки молекул растворителя вблизи полимерной цепи имеет прямое отношение к протеканию реакций в цепях, матричному синтезу, к ряду других явлений. Между тем экспериментальное изучение факторов, влияющих на молекулярную упаковку полимеров в растворе, по существу, только начинается. Плотность молекулярной упаковки в жидкостях тесно связана с энергией межмолекулярного взаимодействия. Этой связью обусловлено, в частности, хорошо известное явление неаддитивности объемов при смешении жидкостей. Среднюю плотность упаковки цепных молекул в растворе характеризует парциальный удельный объем полимера $\bar{v}$ (п.у.о.). Величина $\bar{v}$ для данного полимера варьирует от растворителя к растворителю в пределах нескольких процентов — величина не малая, если учесть весьма незначительную сжимаемость жидкостей. Измерения п.у.о. полимера в различных растворителях предпринимали в ряде работ (¹⁻⁴). Картина является, однако, настолько сложной, что выявить закономерности, определяющие плотность упаковки $\bar{v}$, до сих пор не удалось.

Из общих соображений ясно, что чем термодинамически лучше для полимера растворитель, тем сильнее взаимодействие его молекул со звеньями полимерной цепи и выше плотность упаковки (меньше). В качестве меры термодинамических свойств растворителя можно апробировать величину характеристической вязкости в нем данного полимера $[\eta]$. На рис. 1 изображен п.у.о. $\bar{v}$ полистирола ($M = 2 \cdot 10^4$) как функция $[\eta]$ в 14 растворителях при 30°. Из рассмотрения этих данных следуют два вывода: 1) зависимость $\bar{v} = f([\eta])$ для полистирола в неполярных (или слабополярных) растворителях распадается на две ветви, отвечающие двум типам молекул растворителя (верхняя — бициклические и молекулы с насыщенным циклом, нижняя — бензол и его производные, тетрагидрометан) и 2) полярным растворителям отвечает плотная упаковка, независимо от величины $[\eta]$ (метилэтилкетон, этилацетат — черные кружки). Если изобразить $\bar{v}$, как функцию параметра растворимости $\delta_1 = (E_1/V_1)^{1/2}$, где E_1 — энергия когезии в 1 моле растворителя, а V_1 — его объем, зависимость $\bar{v} = f(\delta_1)$ распадается на две ветки таким же образом. Аналогичные результаты получены нами ранее для полиизобутилена (⁴). Следовательно, ни $[\eta]$, ни δ_1 не характеризуют однозначно плотность упаковки полимера в растворе.

В теории разбавленных растворов полимеров (⁵) качество растворителя зависит от разности $(\Psi_1 - k_1)$ энтропийного и энтальпийного параметров раствора, определяющей изменение химического потенциала растворителя μ_1 при смешении с полимером

$$\Delta\mu_1 = -RT(\Psi_1 - k_1)\varphi_2^2$$

(φ_2 — объемная доля полимера в растворе).

Поэтому целесообразно исследовать зависимость между плотностью упаковки ($\bar{v}$) и величиной $(\Psi_1 - k_1)$. Значения параметров Ψ_1 и k_1 можно определить, например, по температурной зависимости характеристиче-

ской вязкости полимера в данном растворителе (см. ⁽⁵⁾, гл. 14). Воспользовавшись значениями ψ_1 и k_1 для полиизобутилена и полистирола, собранными в монографии Флори (⁽⁵⁾, стр. 625; ^(6, 7)), мы убедились, что и в этом случае все данные не охватываются единой кривой $\bar{v} = f(\psi_1 - k_1)$. У полистирола из нее выпадают точки для полярных растворителей, у полиизобутилена — для растворителей с цепными молекулами (*n*-алканы). Причина может состоять в том, что оба последних фактора не учитываются теорией ⁽⁵⁾, но влияют на размещение молекул растворителя в растворе.

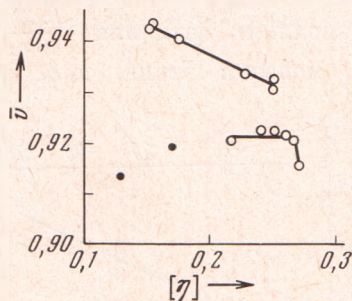


Рис. 1

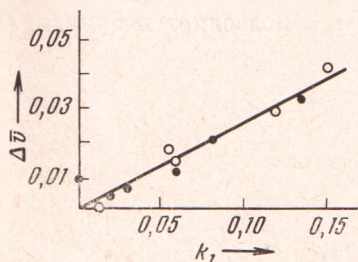


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\bar{v}$ полистирола от $[\eta]$ в различных растворителях

Рис. 2. Зависимость $\Delta \bar{v}$ от величины k_1 , для полиизобутилена (светлые кружки) и полистирола (темные кружки) в различных растворителях

Это обстоятельство отражается, по-видимому, на энтропии смешения, а следовательно, на величине параметра ψ_1 . В то же время зависимость только от энтальпийного параметра раствора k_1 (связанного с энергией взаимодействия молекул) оказывается линейной и охватывает растворители различного типа как для полистирола, так и для полиизобутилена. На рис. 2 представлена величина $\Delta \bar{v} = \bar{v} - \bar{v}_{k_1=0}$, характеризующая изменение плотности упаковки полимера при переходе от одного растворителя к другому, как функция параметра k_1 . На общую прямую ложатся данные для обоих полимеров. Это позволяет предполагать, что термодинамический параметр k_1 наиболее адекватно отражает влияние взаимодействия молекул растворителя со звеньями полимерной цепи на плотность упаковки полимера в растворе.

Значительный интерес представляет установление связи между плотностью упаковки ($\bar{v}$) и сорбцией молекул растворителя на полимерной цепи (сольватация). Явление сорбирования низкомолекулярных молекул на полимерной цепи можно изучать количественно, измеряя рассеяние света растворами данного полимера в ряду смешанных растворителей.

Если полимер (концентрация C , молекулярный вес мономерного звена M_0) находится в смеси двух жидкостей (молярные доли m_1 , m_2 , молекулярные веса M_1 и M_2), первая из которых термодинамически лучше для полимера, то изменение состава окружающего микромолекулы смешанного растворителя вследствие преимущественной адсорбции или молекул типа I характеризуют параметром β :

$$\beta = \lim_{C \rightarrow 0} (-dm_1/dC).$$

Когда показатели преломления жидкостей n_1 и n_2 отличаются настолько, что инкремент $\partial n/\partial m_1$ сопоставим с $\partial n/\partial C$ (n — показатель преломления смеси в $\partial n/\partial m_1$ и раствора в $\partial n/\partial C$), измеряемый светорассеянием молекулярный вес полимера M_k (кажущийся) отличается от истинного, получаемого обычной процедурой в однокомпонентном растворителе. По раз-

личию M_K и M можно определить параметр адсорбции β ⁽⁸⁾:

$$\beta = \left(\frac{M_K^{1/2}}{M^{1/2}} - 1 \right) \frac{\partial n / \partial C}{\partial n / \partial m_1}.$$

Определение β при различных составах смешанного растворителя m_2 позволяет найти величину $\left(\frac{d\beta}{dm_2} \right)_{m_2=0}$. Если выполнить указанные измерения, варьируя молекулярный вес M_2 второго (термодинамически худшего) компонента смешанного растворителя (используя, например, ряд нормальных спиртов), то графическая экстраполяция величины $\left(\frac{d\beta}{dm_2} \right)_{m_2=0}$ к $1/M = 0$ позволяет получить число N_s молекул I типа, сорбируемых

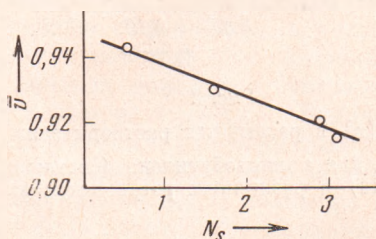


Рис. 3

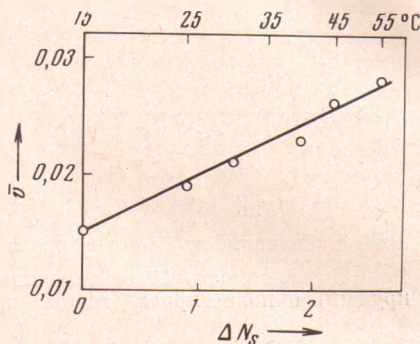


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость $\bar{v}$ от N_s для полистирола в неполярных растворителях

Рис. 4. Зависимость $\bar{v}$ от N_s для полистирола в толуоле в интервале температур 15–55°C

(в среднем) одним звеном цепи полимера ^(9, 10) в чистом ($m_1 = 1$) I компоненте:

$$N_s = \frac{M_0}{V_1} \left(\frac{d\beta}{dm_2} \right)_{m_2=0, M_2 \rightarrow \infty},$$

где V_1 — объем его грамм-моля.

Следует ожидать, что плотной упаковке полимера (малые $\bar{v}$) отвечает большее число N_s молекул растворителя, сорбируемых одним звеном полимерной цепи. На рис. 3 сопоставлены величины $\bar{v}$ и N_s для полистирола в ряде неполярных растворителей — декалине, диоксане (эта работа), толуоле и бензоле ⁽¹¹⁾. Приведенные данные позволяют сделать вывод о линейном уменьшении $\bar{v}$ с ростом N_s . К аналогичному заключению приводит сопоставление на рис. 4 величин $\bar{v}$ (эта работа) и N_s ⁽¹¹⁾ для полистирола в толуоле в интервале температур от 15 до 55°. Следует иметь в виду, что связь между $\bar{v}$ и N_s может быть обусловлена не только сокращением «свободного объема» при сорбировании молекул растворителя звеньями цепи, но и одновременным уменьшением степени тепловой подвижности частей макромолекулы ⁽¹²⁾ вследствие усиления взаимодействия между первыми и вторыми.

Таким образом, тесную связь между $\bar{v}$ и N_s можно считать установленной. Однако уточнение ее детального характера требует дальнейших исследований.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ D. T. Streeter, R. F. Boyer, *Ind. Eng. Chem.*, **43**, 1790 (1951).
- ² G. V. Shulz, M. Hoffman, *Makromol. Chem.*, in press.
- ³ А. Н. Завьялов, Ю. В. Глазковский, Э. А. Завьялова, *Высокомолек. соед.*, **A12**, 2362 (1970).
- ⁴ Т. Н. Некрасова, В. Е. Эскин, *Высокомолек. соед.*, **A15**, № 11 (1973).
- ⁵ P. J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, N. Y., 1953.
- ⁶ T. G. Fox, P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1909, 1915 (1951); *J. Phys. Coll. Chem.*, **53**, 197 (1949).
- ⁷ L. H. Cragg, E. T. Dumitry, J. E. Simkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1977 (1952).
- ⁸ R. H. Ewart, C. P. Roc, J. R. McCartny, *J. Chem. Phys.*, **14**, 687 (1946).
- ⁹ C. Strazielle, H. Benoit, *J' chim. phys.*, **58**, 678 (1961).
- ¹⁰ H. Lange, *Koll. Zs. Polym.*, **199**, 128 (1964).
- ¹¹ H. Lange, *Koll. Zs. Polym.*, **209**, 26 (1966).
- ¹² В. Е. Эскин, О. З. Короткина, *Высокомолек. соед.*, **A14**, 2058 (1972).