

ОБ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПРОВЕРКЕ ТЕОРИЙ ОБЪЕМНЫХ ЭФФЕКТОВ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

А. В. ГЕВОРКЯН, Е. С. ЕГИЯН

В статье проводится сравнение эксперимента с основными термодинамическими и статистическими теориями объемных эффектов растворов полимеров на основании исследований фракций полихлоропрена в бензоле, дихлорэтаноле, толуоле и хлороформе.

Установлено, что наилучшее согласие получается с теориями Фиксмана и Птицына. При этом „невозмущенные размеры“ молекул полихлоропрена, вычисленные с помощью соотношения Штокмайера-Фиксмана, хорошо согласуются со значениями, определенными из вискозиметрических измерений непосредственно в θ -точке.

Вопросу экспериментальной проверки теорий объемных эффектов растворов статистически свернутых цепных молекул посвящено немало работ (напр. [1—8]). Однако результаты, полученные для большого числа полимеров весьма разноречивы, в то время как для надежного определения „невозмущенных размеров“ полимерных молекул является очень существенным точное установление справедливости той или иной теории для каждой системы полимер-растворитель.

В этой связи распространение таких исследований на другие системы полимер-растворитель представляет определенный научный и практический интерес.

В настоящей работе на основании результатов исследований светорассеяния и вязкости растворов фракций полихлоропрена, полученных ранее одним из авторов [9, 10], проводится сравнение эксперимента с основными термодинамическими и статистическими теориями объемных эффектов.

Обсуждение

В своей первоначальной термодинамической теории для равновесной степени набухания клубка α Флори [1], моделируя макромолекулу как облако сегментов с гауссовым распределением, получил уравнение, которое в общем виде можно записать следующим образом:

$$\alpha^5 - \alpha^3 = CN^{1/2} = C_M (1 - 2\chi_1) M^{1/2}, \quad (1)$$

где C — термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия полимер-растворитель, зависящий от температуры;

N — число сегментов в цепи.

Другое решение вопроса об эффекте исключенного объема было предложено в работе [11], в которой для полимерной молекулы при-

менялась эквивалентная эллипсообразная модель. Авторы получили для α новое приближенное уравнение

$$(1 - \alpha^{-2}) \left(\alpha^2 + \frac{1}{3} \right)^{3/2} = C' N^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь C' — параметр, аналогичный параметру C в уравнении (1) и зависящий от эффективной длины связи между соседними сегментами цепи b и от эффективного исключенного объема элемента (сегмента) цепи V_0 .

Как было показано в [2] уравнение (2) является достаточно хорошим приближением для системы полистирол-циклогексан, в то время как для этих же фракций в циклогексане при температурах 45 и 55°C экспериментальные точки неплохо аппроксимируются теорией Флори. В пользу уравнения (1) свидетельствуют также некоторые другие данные, полученные, в частности, в [3] и одним из авторов в [6]. Следует по этому поводу подчеркнуть, что несмотря на то, что в настоящее время считается установленным приближенность уравнения (1), тем не менее, на наш взгляд, не исключена некоторая возможность его сохранения для определенных систем полимер-растворитель.

Сравнительно строгая теория объемных эффектов, развитая Фиксманом в [12], приводит к следующему уравнению:

$$\alpha^3 - 1 = 2Z = 2 \left(\frac{2}{2\pi} \right)^{3/2} B \left(\frac{\bar{h}_0^2}{M} \right)^{-3/2} M^{1/2},$$

$$с B = \bar{V}^2 (1 - 2\chi_1) / v_1 N_A, \quad (3)$$

где $\bar{V}$ — парциальный удельный объем полимера;

v_1 — молярный объем растворителя;

N_A — число Авогадро.

О. Б. Птицын [12], грубо учитывая связь сегментов в цепочку, для α получил уравнение, которое является несколько модифицированным уравнением типа Фиксмана

$$[(4,68 \alpha^2 - 3,68)^{3/2} - 1] = C N^{1/2}. \quad (4)$$

В настоящей работе при экспериментальной проверке уравнений (1—4) значение коэффициента набухания молекулярного клубка α рассчитывалось из известного соотношения Флори [1]

$$[\eta] = \Phi \frac{(h^2)^{3/2}}{M} = \Phi_0 \frac{(\bar{h}_0^2)^{3/2}}{M} \alpha^3 = K_5 M^{1/2} \alpha^3. \quad (5)$$

Однако следует подчеркнуть, что такая оценка α влечет за собой некоторую погрешность, обусловленную альтернативной возможностью зависимости коэффициента Φ от качества растворителя (или α) (напр. [9]).

В табл. 1 представлены результаты измерений молекулярного веса и характеристической вязкости растворов полимергомологического ряда полихлоропрена $[\eta]$ (в интервале $\bar{M}_w$ (2,85—0,64) · 10⁶) в дихлор-

этаноле, толуоле и хлороформе [9] и несколько других фракций полихлоропрена в бензоле, заимствованные из работы [10].

Так как все измерения $[\eta]$ проводились при 20°C, то значение K_0 в уравнении (5) принималось равным $1,33 \cdot 10^{-3}$, что было установлено одним из авторов из измерений $[\eta]_0$ и $\bar{M}_w$ растворов фракций полихлоропрена в θ -точке (смесь: метанол + бензол, 1:4,7, при $T = 21^\circ\text{C}$).

Таблица 1

Результаты измерений молекулярного веса и характеристической вязкости фракций полихлоропрена в различных растворителях при 20°C [9, 10]

№№ фракций	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \frac{d\lambda}{dr}$			№№ фракций	$\bar{M}_w \cdot 10^{-6}$	$[\eta] \frac{d\lambda}{dr}$ в бензоле
		в толуоле	в дихлор- этаноле	в хлоро- форме			
II ^B	2,85	5,35	4,26	3,23	II	2,14	4,64
III	2,42	4,71	3,48	2,80	III	1,60	4,05
V	1,30	3,10	2,58	2,35	V	1,36	3,47
IX	0,86	2,58	1,88	1,72	VI	0,95	2,81
XIII	0,64	1,65	1,40	1,30	VIII	0,58	1,91
					X	0,23	0,92

Действительно, как видно из рисунка 1, значение K_0 для полихлоропрена ($\bar{M}_w = 3,95 \cdot 10^5$) [15] практически не изменяется с θ -температурой (прямая здесь, как и на последующих рисунках, проводилась методом наименьших квадратов).

Как было показано в [15] причиной такой нечувствительности „скелетных размеров“ полихлоропрена является большая степень свертнутости его молекулярных цепей.

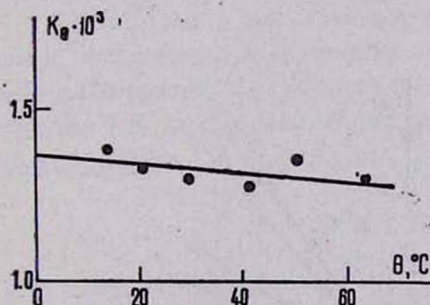


Рис. 1—Зависимость K_0 полихлоропрена от θ -температуры.

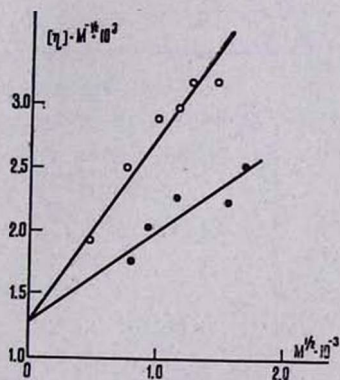


Рис. 2. Зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для фракций полихлоропрена в бензоле (○) и (●).

В недавней своей работе Ковье [16], детально исследуя ряд графических методов определения „невозмущенных размеров“ макромолекул $(\bar{h}^2_0)^{1/2}$ из измерений характеристической вязкости показал, что

наиболее хорошим приближением является экстраполяция от неидеальных растворителей, предложенная Штокмайером и Фиксманом [17]:

$$[\eta] M^{-1/2} = K_0 + 0.51 \Phi_0 B M^{1/2}. \quad (6)$$

На рис. 2 представлена зависимость $[\eta] M^{-1/2}$ от $M^{1/2}$ для растворов фракций полихлоропрена в бензоле и дихлорэтане. Как видно из рисунка, отрезок, отсекаемый от оси ординат, для обеих систем оказался равным $1,32 \cdot 10^{-3}$, что еще раз подтверждает правильность выводов, содержащихся в цитируемой выше работе. Как мы увидим далее, экспериментально установленный этот факт хорошо коррелируется с результатами проверки теорий α .

Согласно уравнениям (1—4) кривые, иллюстрирующие каждую из этих зависимостей, должны иметь прямолинейный характер и проходить через начало координат.

Однако, как видно из рисунков 3а и б, ни одна из прямых (ордината $F(\alpha)$ здесь, как и на рис. 3в и г является левой частью урав-

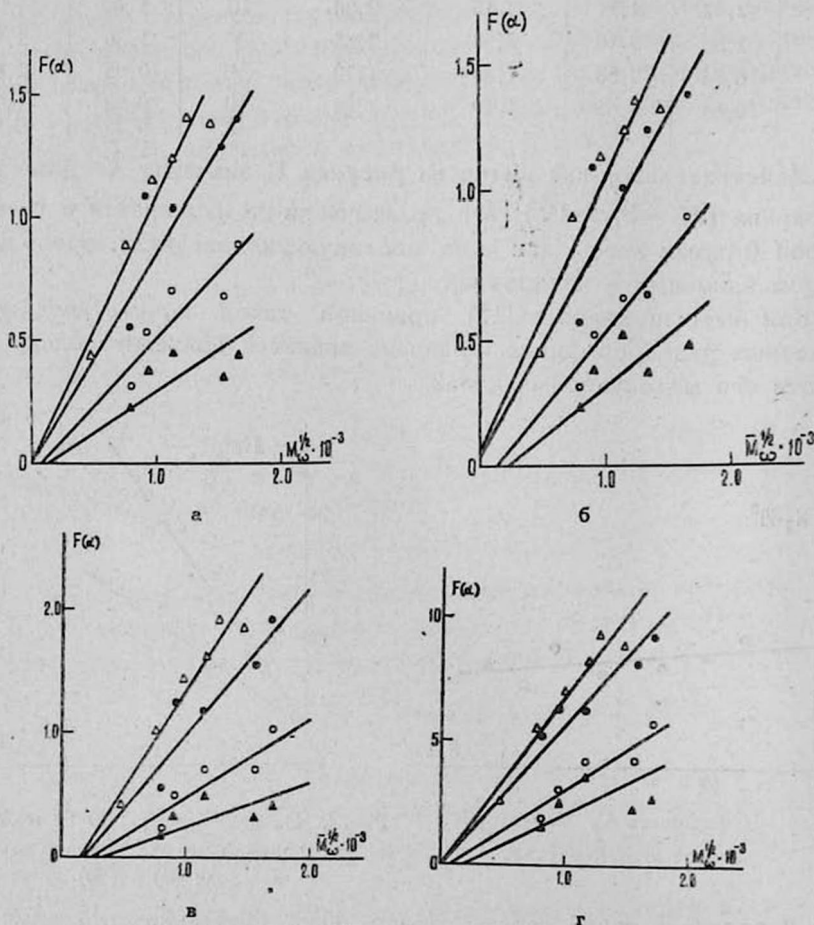


Рис. 3. Зависимость $F(\alpha)$ от $M^{1/2}$ согласно теориям Флори (а), Курата-Штокмайера-Ройга (б), Фиксмана (в) и Птидына (г) для растворов фракций полихлоропрена: Δ —в бензоле; $\bullet$ —в толуоле; $\circ$ —в дихлорэтане $\blacktriangle$ —в хлороформе.

нений (1—4)), построенных на основе уравнений Флори [1] и Курата-Штокмайера-Ройга [2], не удовлетворяет последнему условию и отсекает на оси абсцисс отрезки, которые соответствуют молекулярному весу $\bar{M}_w \sim 10^4$. При этом зависимость $F(z)$ от $M^{1/2}$ для полихлоропрена в бензоле и толуоле по теории [11] имеет отрицательное пересечение. Аналогичное поведение наблюдалось в работе [5] при исследовании ацетата амилозы в смесях нитрометан-метанол с соотношением 75:25 при температурах 30, 40 и 50°C.

Значительно лучшее согласие с экспериментальными данными получается при использовании уравнения Фиксмана [13] и Птицына (рис. 3в и г), несколько плохо выполняющихся для системы полихлоропрен-хлороформ и полихлоропрен-дихлорэтан. Следует отметить, что несмотря на различие выражений в левой части уравнений (3) и (4), они совершенно одинаково в пределах погрешности измерений описывают экспериментальные данные.

В свете вышесказанного можно предположить, что справедливость уравнения (1) для системы полихлоропрен-тетрахлорметан [6] в некоторой степени является чисто случайным результатом, хотя, строго говоря, существующие теории растворов полимеров еще далеки от детального учета специфического взаимодействия полимер-растворитель данного химического состава.

В ы в о д ы

1. На основании результатов измерений светорассеяния и вязкости растворов фракций в бензоле, дихлорэтаноле, толуоле и хлороформе проведено сравнение эксперимента с основными теориями объемных эффектов растворов полимеров.

2. Установлено, что экспериментальные точки одинаково хорошо аппроксимируются теориями Фиксмана и Птицына, в то время как по Флори и Курата-Штокмайеру-Ройгу имеется значительное расхождение.

3. Показано, что „невозмущенные размеры“ молекул полихлоропрена, найденные графической экстраполяцией по уравнению Штокмайера-Фиксмана (6), хорошо согласуются с экспериментально определенными его значениями непосредственно в θ -точке.

ВНИИПОЛИМЕР

Поступила 17 июля 1967

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. P. Flory, Principles of the Polymer Chemistry, N. Y., 1953.
2. R. Okada, Y. Toyoshima, H. Fujita, Makromol. Chem., 59, 137 (1963).
3. В. Е. Эскин, Т. И. Волков, Высокомолекул. соед., 5, 614 (1963).
4. G. Berry, Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints, 4, 141 (1963).
5. R. S. Patel, R. D. Patel, J. Polymer Sci., A3, 2123 (1965).
6. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 157 (1966).
7. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Fujii, P. Matsuo, J. Phys. Chem. 70, 1718 (1966).
8. H. Inagaki, H. Suzuki, M. Kurata, J. Polymer Sci., C15, 409 (1966).

9. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 75 (1966).
10. А. В. Геворкян, Р. В. Багдасарян, Л. Г. Мелконян, Армянский химический журнал, 19, 245 (1966).
11. M. Kurata, W. Stockmayer, A. Roig, J. Chem. Phys., 33, 151 (1960).
12. M. Fixman, J. Chem. Phys., 23, 1656 (1955); 36, 3123 (1962).
13. О. Б. Птицын, Высокомолекуляр. соед., 3, 1673 (1961).
14. Л. Г. Мелконян, Р. В. Багдасарян, А. В. Геворкян, ДАН АрмССР, 41, 36 (1965).
16. А. В. Геворкян, Изв. АН АрмССР, Физика, 1, 195 (1966).
16. J. M. Cowie, Polymer, 7, 478 (1966).
17. W. H. Stockmayer, M. Fixman, J. Polymer Sci., 1C, 137 (1963).

**ՊՈԼԻՄԵՐՆԵՐԻ ԼՈՒԾՈՒՅԹՆԵՐՈՒՄ ԾԱՎԱԼԱՅԻՆ ԷՖԶԵԿՏՆԵՐԻ
ՏԵՍՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՓՈՐՁՆԱԿԱՆ ՍՏՈՒԳՄԱՆ ՎԵՐԱԲԵՐՅԱԼ**

Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԿՅԱՆ, Ե. Ս. ԵՂՅԱՆ

Ներկա աշխատանքը վերաբերվում է պոլիմերների լուծույթներում ծավալային էֆեկտների մասին զոլույթյուն ունեցող հիմնական տեսությունների փորձնական հետազոտմանը՝ պոլիբրոմ-պրենի ֆրակցիաների լուծույթներում լույսի ցրման և մածուցիկության ուսումնասիրության արդյունքների հիման վրա:

Ցույց է տրված, որ փորձի հետ համեմատաբար ավելի մեծ համապատասխանություն ստացվում է Ֆիքսմանի և Պտիցինի տեսությունների դեպքում:

Իդեալական (6) լուծիչում Շտոկմայեր-Ֆիքսմանի հավասարման օգնությամբ հաշված մակրոմոլեկուլի չափերը, բավականին մեծ ճշտությամբ համընկնում են փորձից անմիջապես որոշված արժեքների հետ:

ON THE EXPERIMENTAL TEST OF THE THEORIES OF THE VOLUME EFFECTS IN POLYMER SOLUTIONS

A. V. GUEVORKIAN and E. S. YEGHIAN

The comparison of the experimental data with the principal thermodynamic and statistic theories of volume effects in polymer solutions based on the investigation of the polychloroprene fractions in benzene, dichloroethane, toluene and chloroform is made in this paper. The experimental results are found to be equally well approximated by the Fixman and Ptitin theories, while as compared to the Flory and Kurata-Stockmayer-Roig theories, there are significant discrepancies. It is also shown that "unperturbed dimensions" of polychloroprene molecules determined according to Stockmayer-Fixman's equation (6) are in good agreement with the values obtained from viscosimetric measurements just in θ -point.