

ИЗБИРАТЕЛЬНЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ И КОНФОРМАЦИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В ТРОЙНЫХ СИСТЕМАХ

Л. Х. СИМОНЯН и А. В. ГЕВОРКЯН

Всесоюзный научно-исследовательский и проектный институт
 полимерных продуктов, Ереван

Поступило 8 IV 1974

Исследована избирательная адсорбция макромолекулами полихлоропрена (ПХ) одного из компонентов смешанного растворителя в его бинарных смесях. Установлено, что она не может быть ответственной за несогласованность теории с экспериментом, а несоответствие в невозмущенных размерах молекул ПХ в смешанных растворителях обусловливается величиной избыточной свободной энергии смешения низкомолекулярных жидкостей между собой или параметром χ_{12} , обуславливающим вклад (возмущение) в межмолекулярные взаимодействия дальнего порядка и не исчезающим даже при условии $T = \Theta$.

Рис 4, табл. 1, библиографические ссылки 17.

Теория разбавленных растворов полимеров предсказывала независимость невозмущенных размеров макромолекул от природы растворителя. Однако результаты недавних исследований [1] свидетельствуют о том, что невозмущенные размеры или гибкость полимерной цепи существенно зависят от свойств среды. В ряде случаев, в особенности в тройных системах, может нарушаться также гауссова структура молекулярных клубков.

При исследовании гидродинамического поведения макромолекул в тройных системах необходимо учитывать, что в смешанных растворителях при неодинаковости их термодинамической природы может иметь место избирательная адсорбция полимерной молекулой одного из компонентов бинарной смеси низкомолекулярных жидкостей [2]. Это явление, вносящее определенный вклад в изменение конформаций полимерных клубков [3—6], характеризуется параметром избирательной адсорбции λ' , выражаемым следующим соотношением [2]:

$$\lambda' = \left[\left(\frac{\overline{M}_w^{\text{всм}}}{\overline{M}_w} - 1 \right) \frac{(dn/dc)_{u_1}}{(dn_0/du_1)} \right] \quad (1)$$

где $(dn/dc)_{u_1}$ — инкремент показателя преломления полимера в бинарной смеси растворителя данного состава, dn/du_1 — изменение показателя преломления смешанного растворителя в зависимости от состава, u_1 — объемная доля одного из компонентов растворителя.

Уравнение (1) можно переписать в следующем виде:

$$\lambda = \frac{z_1 V_1^*}{M_n} \quad (2)$$

где z_1 и V_1^* — число и парциальный мольный объем молекул растворителя, избирательно адсорбированных на одном полимерном клубке.

При образовании в разбавленных растворах полимеров молекулярных агрегатов (или других надмолекулярных структур), когда возможность применения светорассеяния строго ограничена, для исследования избирательной адсорбции могут быть привлечены результаты рефрактометрических измерений, что было предложено рядом авторов [7, 8]. В этом случае параметр избирательной адсорбции λ' определяется

$$\lambda' = \frac{(dn/dc)_p - (dn/dc)_{u_1}}{dn_0/du_1} \quad (3)$$

где $(dn/dc)_p$ — инкремент показателя преломления полимера при равенстве химических потенциалов низкомолекулярных компонентов в растворе и растворителе.

В настоящей статье исследовалось влияние избирательной адсорбции на конформацию макромолекул ПХ в смешанных растворителях как непосредственно в Θ -точке, так и вдали от нее сочетанием методов светорассеяния, рефрактометрии и вискозиметрии.

Были исследованы монодисперсные образцы ПХ в бинарных смесях растворителей—бензол-метилэтилкетон (МЭК) и растворитель-осадитель—толуол-*n*-октан, хлороформ-изопропанол и дихлорэтан-ацетон.

Зависимость инкремента показателя преломления $(dn/dc)_{u_1}$ ПХ в бинарных смесях растворителей от их состава приведена на рис. 1.

Типичная диаграмма Зимма для оценки $\bar{M}^{квж}$, A_2 и среднеквадратичных размеров макромолекул $(\bar{h}^2)^{1/2}$ (третьей фракции ПХ в системе бензол—МЭК) приведена на рис. 2.

На рис. 3а, б изображена зависимость изученных молекулярных характеристик ПХ— $\bar{M}^{квж}$, A_2 , λ' и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от состава смеси бензол—МЭК.

Согласно данным работы [9], МЭК при 25° является Θ -растворителем для молекул ПХ. Как видно из рис. 3б, значения вторых вириальных коэффициентов A_2 в случае преобладающего содержания МЭК весьма близки к нулю, соответственно и переход от термодинамически хорошего растворителя к идеальному приводит к существенному уменьшению (более чем в 2 раза) размеров молекул ПХ в растворах. Аналогичная картина наблюдалась и для остальных исследованных систем. Очевидно, что нелинейное изменение A_2 и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ зависит от наличия избирательных взаимодействий в этих системах. На рис. 4 представлены экспериментальная и вычисленная зависимости λ' от состава смешанного растворителя для остальных систем.

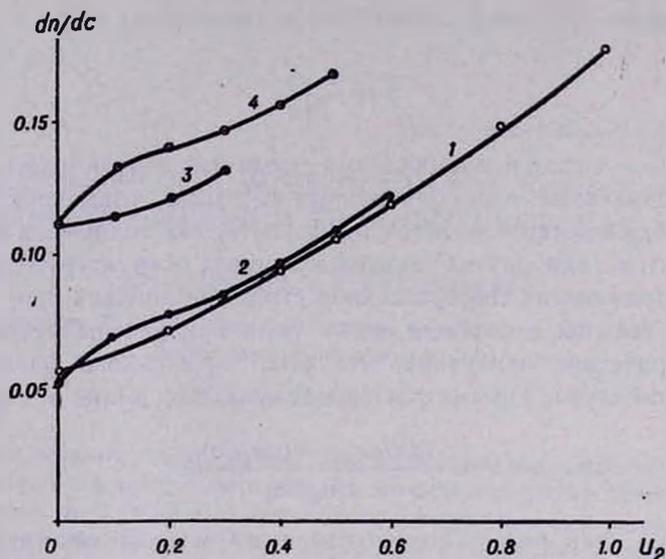


Рис. 1. Зависимость инкремента показателя преломления растворов ПХ в бинарных смесях растворителей: 1 — бензол—МЭК; 2 — хлороформ—изопропанол; 3 — толуол—*n*-октан; 4 — дихлорэтан—ацетон.

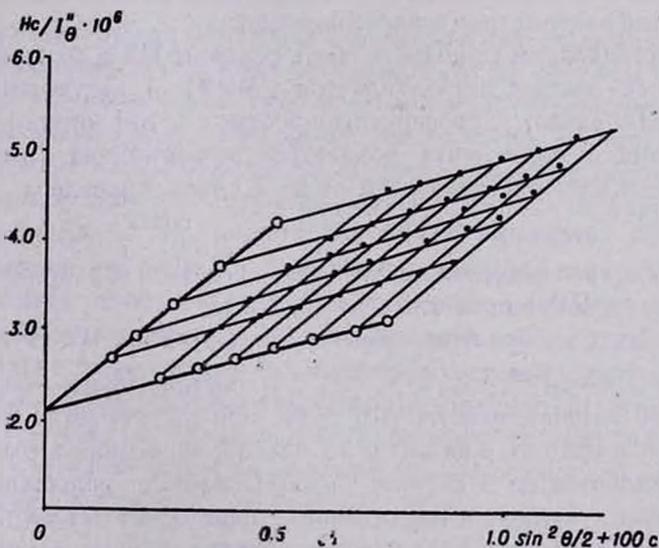


Рис. 2. Диаграмма Зими для третьей фракции ПХ в смеси бензол—МЭК при соотношении 0,8/0,2 по объему.

Зависимость $1/\overline{M}^{каж}$ от объемной доли МЭК, как следует из рис. 3, меняется криволинейно со слабой вогнутостью в сторону оси абсцисс. Из этого же рисунка видно, что во всей области вариации количества МЭК наблюдается преимущественная адсорбция бензола ($\lambda' > 0$) и при

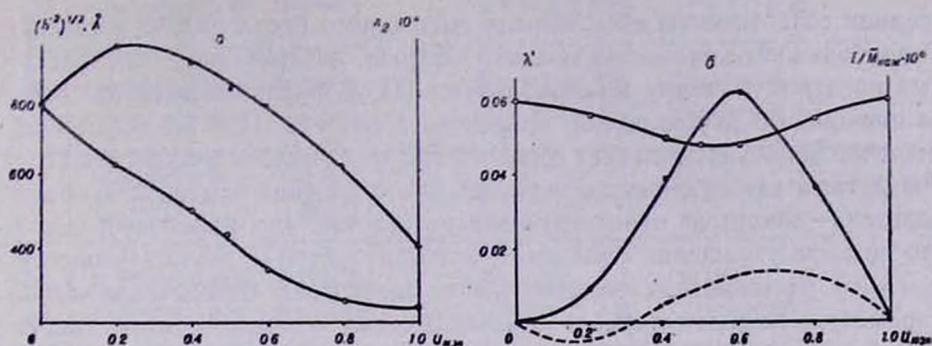


Рис. 3. Зависимость: а) коэффициента избирательной адсорбции λ' и A_2 ; б) $1/\bar{M}^{KAB}$ и $(\bar{h}^2)^{1/2}$ от состава смешанного растворителя бензол—МЭК (пунктир — вычисленная зависимость).

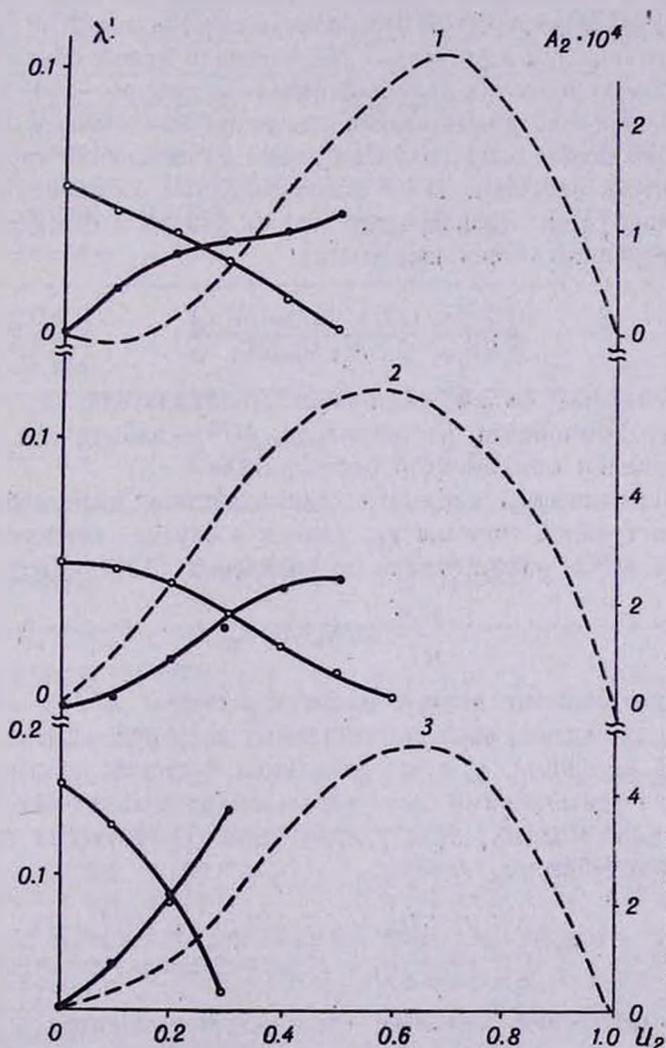


Рис. 4. Зависимость λ' и A_2 от состава смешанного растворителя: 1 — толуол-н-октан; 2 — хлороформ—изопропанол; 3 — дихлорэтан—ацетон.

средних соотношениях компонентов смешанного растворителя параметр λ' наибольший. Количество молекул бензола, избирательно сорбированных на одном сегменте макромолекулы ПХ n_s в зависимости от состава смешанного растворителя, приведено в таблице. При вычислении n_s значение молекулярного веса сегмента ПХ принималось равным 270 [10]. Результаты аналогичных вычислений для остальных систем ПХ—растворитель—осадитель представлены в той же таблице, из которой видно, что по мере ухудшения термодинамического сродства компонентов смешанного растворителя соответственно возрастает термодинамический параметр межмолекулярного взаимодействия бинарной смеси жидкостей χ_{12} , увеличивается число избирательно сорбированных молекул растворителя на сегмент полимерной цепи. Так, для системы ПХ—хлороформ—изопропанол, где χ_{12} имеет значение 0,75 при объемной доле хлороформа 0,7, на каждые 6 звеньев цепи ПХ избирательно сорбируется одна молекула хлороформа. В этом случае степень развития такого ориентационного порядка в растворах ПХ частично может обуславливаться повышенной ассоциацией в полярной смеси хлороформ—изопропанол.

Избыточная свободная энергия смешения компонентов смешанных растворителей может быть получена также из измерений характеристической вязкости растворов ПХ с использованием соотношения [11, 12] для разности $\Delta[\eta]$ растворов полимеров (с учетом и без учета избирательной адсорбции) в бинарных смесях

$$\Delta[\eta] = \frac{1,02 \bar{V} \Phi_0 M \Delta G^E(u_2)}{N_A V_m RT} \quad (4)$$

где V_m — мольный объем смешанного растворителя, u_2 — объемная доля второго компонента растворителя, ΔG^E — избыточная свободная энергия смешения компонентов растворителя.

Термодинамический параметр взаимодействия низкомолекулярных компонентов тройной системы χ_{12} (как и в случае непосредственного определения ΔG^E) рассчитывали по уравнению [13]

$$\frac{\Delta G^E}{RT} = X_1 \cdot X_2 \cdot \chi_{12} \quad (5)$$

где X_1 и X_2 — мольные доли компонентов смеси.

Для сопоставления экспериментальных значений коэффициента избирательной адсорбции λ' в исследованных системах полимер—бинарная смесь с теоретическими было использовано аналитическое выражение, полученное Ридом [14] с учетом термодинамических параметров парных взаимодействий

$$\lambda' = u_1 u_2 \bar{V} \frac{\chi_{12} l^{-1} (u_2 - u_1) + \chi_{22} - \chi_{12} (l^{-1} - 1)}{u_1 + l^{-1} u_2 - 2\chi_{12} u_1 u_2} \quad (6)$$

где l^{-1} — соотношение мольных объемов компонентов смешанного растворителя.

Термодинамические и конформационные параметры молекул ПХ в бинарных смесях растворителей

Система	U_1	V^* , см ³ /г	$\Delta[\eta]$,** см ³ /г	$\Delta G_{\text{геор.}}^E$, кал/моль	$\Delta G_{\text{эксп.}}^M$, кал/моль	$\Delta G_{\text{эксп.}}^E$, кал/моль	χ_{12}	$B \cdot 10^{21}$	$\chi_{\text{см}}^{\text{эксп}}$	$\lambda' \cdot 10^3$	n_s	$K \cdot 10^4$	a	$K_0 \cdot 10^3$	ΔK_0 , %
Бензол-метил-этилкетон	1,0	0,80	0	0	0	0	—	1,020	0,457	0	0,030	1,58	0,700	1,18	2,6
	0,8	0,79	10	6,02	291	8	0,0845	0,812	0,465	0,89	0,027	2,34	0,665	1,23	7,0
	0,6	0,77	13	7,82	390	10	0,0755	0,617	0,472	3,95	0,120	3,63	0,625	1,28	11,3
	0,5	0,78	10	6,02	400	13	0,0870	0,444	0,476	5,27	0,160	5,37	0,590	1,30	13,0
	0,4	0,79	6	3,61	385	15	0,1050	0,240	0,481	6,25	0,190	7,76	0,550	1,26	9,6
	0,2	0,79	1	0,60	287	10	0,1050	0,100	0,488	3,63	0,110	9,55	0,526	1,25	8,8
	0,0	0,76	0	0	0	0	—	0	0,500	0	0	11,48	0,500	1,15	0,0
Хлороформ-изо-пропиловый спирт	1,0	0,79	0	0	—	—	—	1,350	0,448	0	0	1,50	0,710	1,12	-2,6
	0,9	0,75	26	66,50	—	—	—	1,200	0,455	3,86	0,130	1,82	0,690	1,15	0
	0,8	0,75	32	90,00	225	80	0,81	0,750	0,471	8,60	0,290	3,31	0,630	1,18	2,6
	0,7	0,74	—	—	—	—	—	0,050	0,500	14,80	0,500	12,60	0,500	1,23	7,0
	0,6	—	—	—	292	105	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,5	—	—	—	314	115	0,78	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,4	—	—	—	253	105	0,75	—	—	—	—	—	—	—	—
0,2	—	—	—	253	75	0,8	—	—	—	—	—	—	—	—	
Толуол-н-октан	1,0	0,8	0	0	—	—	—	1,29	0,439	0	0	1,32	0,72	1,17	1,7
	0,9	0,81	6	7,9	—	—	—	1,02	0,445	0,3	0,01	1,6	0,7	1,20	4,3
	0,8	0,79	9	12,5	234	23	0,32	0,77	0,456	1,75	0,043	2,3	0,665	1,24	7,8
	0,7	0,78	10	15,7	—	—	—	0,39	0,476	3,4	0,086	4,47	0,6	1,29	12,2
	0,6	0,78	10	15,7	336	34	0,268	0,045	0,496	4,5	0,11	10,0	0,525	1,32	14,8
	0,5	0,76	4	5,7	350	46	0,325	-0,256	0,517	4,6	0,11	25,1	0,44	1,34	16,5
	0,4	0,77	—	—	364	49	0,328	-0,59	0,538	—	—	60,0	0,35	1,33	15,6
	0,2	—	—	—	329	31	0,262	—	—	—	—	—	—	—	—
	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Дихлорэтан-ацетон	1,0	0,76	0	0	—	—	—	0,407	0,486	0	0	5,01	0,575	1,16	0,9
	0,9	0,75	2	1,55	—	—	—	0,256	0,49	1,6	0,05	8,24	0,55	1,18	2,6
	0,8	0,77	6	6,45	232,5	59,5	0,65	0,165	0,494	2,8	0,09	8,32	0,525	1,20	4,3
	0,7	0,74	6	6,6	—	—	—	0,083	0,497	3,3	0,1	11,2	0,51	1,21	7,8
	0,66	0,73	6	6,6	—	—	—	0	0,5	3,8	0,12	13,1	0,5	1,26	10,0
	0,6	0,75	5	6,05	327	73	0,522	-0,105	0,505	4,7	0,15	17,0	0,47	1,27	10,4
	0,5	—	—	—	340	66,5	0,497	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,4	—	—	—	327,5	66,5	0,48	—	—	—	—	—	—	—	—
	0,2	—	—	—	237,5	64,5	0,66	—	—	—	—	—	—	—	—

* Удельный парциальный объем полимера \bar{V} определялся пикнометрически.

** Значения термодинамических параметров получены на основании измерений, проведенных для третьей фракции ПХ.

Термодинамические параметры межмолекулярного взаимодействия полимер—растворитель χ_{12} и χ_{23} определяли на основании измерений давления паров над раствором согласно уравнению

$$\ln \frac{P_i}{P_{0i}} = \ln(1 - \varphi_3) + \varphi_3 + \chi_{i3} \varphi_3^2 \quad (7)$$

($i = 1, 2$; φ_3 — объемная доля полимера), а также из графической экстраполяции зависимости $[\eta]M^{1/n}$ от $M^{1/n}$ по методу Штойкмайера—Фиксмана [15]. В пределах погрешности эксперимента совпадение результатов определения χ_{12} обоими методами удовлетворительно. В случае определения χ_{23} (имеются ввиду системы полимер—осадитель) для оценки последнего использовали [16, 17]

$$\chi(u) = X_1 \chi_{13} + \chi_2 \chi_{23} - X_1 X_2 \chi_{12} \quad (8)$$

Результаты всех этих вычислений для исследованных систем приведены в таблице. Там же приведены значения конформационных параметров K и K_0 . Как видно из таблицы, близкие значения параметра K_0 и экстраполяционных «невозмущенных размеров» наблюдаются лишь в случае однокомпонентных растворителей. Сильные межмолекулярные взаимодействия, в особенности в ассоциирующихся жидкостях, обуславливают заметное отклонение $K_0^{\text{см}}$ от $K_0^{\text{однок}}$.

ՄԱԿՐՈՄՈԼԵԿՈՒԼՆԵՐԻ ԸՆՏՐՈՂԱԿԱՆ ՓՈԽԱԶԴԵՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ԿՈՆՖՈՐՄԱՑԻԱՆԵՐԸ ԵՌԱԿԻ ՄԻՍՏԵՄՆԵՐՈՒՄ

Լ. Խ. ՍԻՄՈՆՅԱՆ և Ա. Վ. ԳԵՎՈՐԳՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ընտրողական ադսորբցիայի երևույթը պոլիքլորապրենային լուծույթներում: Ցույց է տրված, որ ընտրողական ադսորբցիան լուծիչների խառնուրդներում չի կարող պատճառ հանդիսանալ տեսության անհամապատասխանությունը էքսպերիմենտի հետ, իսկ պոլիքլորապրենի մոլեկուլների «խտտորված» շափսերի տարբերությունը խառնուրդային լուծիչներում պայմանավորված է ազատ էներգիայի փոփոխությամբ՝ ցածրամոլեկուլյար հեղուկների խառնման դեպքում:

PREFERENTIAL INTERACTIONS OF MACROMOLECULES DISOLVED IN MIXED SOLVENTS

L. Kh. SIMONIAN and A. V. GEVORKIAN

The preferential adsorption of one of the components of mixed solvents by polychloroprene macromolecules has been studied.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Dondos, H. Benolt, J. Polym. Sci., B7, 335 (1969).
2. R. Ewart, C. Roe, P. Debye, J. McCartney, J. Chem. Phys., 14, 1687 (1946).
3. C. Strastelle, H. Benolt, J. Chem. phys., 38, 678 (1961).
4. J. M. G. Cowle, J. Polym. Sci., C23, 267 (1968).
5. L. Moldovan, C. Strastelle, Makromol. Chem., 140, 201 (1970).
6. E. Casassa, Polym. J., 3, 517 (1972).
7. Z. Tuzar, P. Kratochvil, Coll. Czech. Chem. Comms., 32, 3358 (1967).
8. K. Okita, A. Teramoto, K. Kawakara, H. Fujita, J. Phys. Chem., 72, 278 (1968).
9. K. Hanafusa, A. Teramoto, H. Fujita, J. Phys. Chem., 70, 4004 (1966).
10. А. В. Геворкян, Канд. дисс., ЕГУ, Ереван, 1967.
11. A. Dondos, D. Petterson, J. Polym. Sci., A7(2), 209 (1969).
12. J. Pouchly, K. Solk, A. Zlony, Coll. Crech. Chem. Comms., 34, 2716 (1969).
13. B. Flory, Principles of Polymer Chemistry, N. Y. 1953.
14. B. Read, Trans. Faraday. Soc., 56, 58 (1950).
15. W. Stokmayer, M. Fixman, J. Polym. Sci., C1, 137 (1963).
16. R. Scott, J. Chem. Phys., 17, 268 (1949).
17. A. Shultz, P. Flory, J. Polym. Sci., 15, 231 (1955).