

На правах рукописи

Сафронов Сергей Михайлович

НЕЛИНЕЙНАЯ ЭКСТРАПОЛЯЦИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ
ЗАВИСИМОСТЕЙ ВЯЗКОСТИ И СТРУКТУРА РАСТВОРОВ
ПОЛИМЕРОВ

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2004

Работа выполнена в Томском государственном университете

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Филимошкин Анатолий Георгиевич

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор
Колпакова Нина Александровна

доктор химических наук, профессор
Кряжев Юрий Гаврилович

Ведущая организация:

Иркутский институт химии СО РАН, г.Иркутск

Защита состоится 21 октября 2004 г в 14.00 час. в ауд. 212 на заседании диссертационного совета Д 212. 267. 06 в Томском госуниверситете по адресу: г. Томск, ул.Аркадия Иванова 49.

Факс: (3822)491936; (3822)493158

E-mail: poly@ipc.tsc.ru

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета

Автореферат разослан « ____ » _____ 2004 года

Ученый секретарь
диссертационного совета



Слизов Ю.Г.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Важным вопросом теории растворов является оценка роли межмолекулярных взаимодействий (ММВ) как стартовых условий любых химических процессов. Однако представления о взаимосвязи между природой компонентов и ММВ, с одной стороны, и влиянии стартовых условий на механизм и скорость химических реакций, – с другой, из-за их чрезвычайной сложности до сих пор слабо развиты. Результаты экспериментальных методов, несомненно, дают реальные представления о процессах взаимодействия в растворах. Вместе с тем, экспериментальное исследование проблем ММВ в растворе сталкивается с существенной трудностью, заключающейся в необходимости сопоставления *микроскопических* характеристик компонентов с *макроскопическими* экспериментальными данными измерений. Поэтому подбор инструментальных методов для оценки ММВ должен быть тщательно обоснован с точки зрения методологии. Так, вискозиметрия оценивает свойства растворов высокомолекулярных соединений, напрямую зависящих от типа и энергии ММВ.

Сложившиеся подходы к анализу экспериментальных данных по вязкости растворов базируются на кинетической теории Френкеля-Эйринга, связывающей абсолютное значение вязкости с энергией активации вязкого течения. Большинство работ в этой области направлено скорее на теоретический расчет коэффициентов вязкости жидкостей. Основной задачей существующих теорий вязкости разбавленных растворов полимеров является описание через молекулярные характеристики полимера параметров поступательного и вращательного движения макромолекул в сплошной среде растворителя. Вязкость трактуется как мера рассеяния кинетической энергии движения *механистической* природы, в котором макромолекулы являются центрами препятствий, мешающих невозмущенному течению сплошной среды растворителя. В литературе представлена достаточно полная картина поведения макромолекул в идеальных растворах, согласно которой гибкая макромолекула в θ -условиях имеет форму статистического клубка. Основной задачей конформационной статистики и термодинамики макромолекул в неидеальных растворах является теоретический учет (прогноз) эффектов исключенного объема и их влияния на конформационные свойства макромолекул.

В последние годы теория растворов усложнилась, обогатилась большим объемом нового материала, превратившись в систему знания, в которой проблемы термодинамики, статистической физики и кинетики переплетаются с вопросами квантовой механики, теории строения вещества, молекулярной оптики и многими другими. Но пока теория растворов не будет способна предсказывать величину изменений свободной энергии Гиббса, ее нельзя применять к описанию химических процессов, в которых ММВ играют главную роль. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть с

существующих позиций вязкость как термодинамическую функцию энергии ММВ.

Целью диссертационной работы является экспериментально-теоретическое обоснование с термодинамических позиций взаимодействий *полимер-растворитель* на основании нелинейной экстраполяции приведенной вязкости растворов полимеров. Для достижения цели сформулированы следующие задачи:

1. Теоретически обосновать и экспериментально подтвердить физико-химический смысл констант эмпирического уравнения зависимости приведенной вязкости от концентрации: $\eta_{уд}/c = a + b_1 \exp(-d_1 c) + b_2 \exp(-d_2 c)$.
2. Оценить и сравнить количественные энергетические параметры сольватации макромолекул в гидродинамических условиях растворов ряда карбоцепных полимеров в растворителях, различающихся по физико-химическим параметрам.
3. Провести физико-химический анализ систем *полимер-растворитель* на примере растворов сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид (ВХ-МА) по изотермам вязкости
 - в изомолярных сериях бинарных растворителей,
 - а так же в индивидуальных растворителях при нескольких температурах. В качестве индивидуальных растворителей выбраны 1,4-диоксан (ДО), диметилформамид (ДМФА), диметилсульфоксид (ДМСО), этилацетат (ЭА), уксусный ангидрид (УА) при температурах от 12 до 65 °С. Для приготовления изомолярных серий при 25 °С использованы следующие пары растворителей: ДМФА–ДО, ДМФА–ДМСО, ДМФА–ЭА, ДО–ЭА (всего 40 серий).

Научная новизна работы. Впервые предложен термодинамический подход к трактовке характеристической вязкости как меры теплового рассеяния энергии, при преодолении сил многочастичного межмолекулярного связывания в процессе течения. Вязкое течение предложено рассматривать с позиций термодинамического цикла Джоуля как цикличную последовательность элементарных процессов: двух изохорических – передачи тепла и двух изотермических – изменения объема.

На примере растворов полистирола, поливинилхлорида, сополимера малеиновый ангидрид-стирол и сополимера ВХ-МА в растворителях различной природы показано, что метод нелинейной экстраполяции концентрационных зависимостей вязкости является более точным и универсальным при описании свойств растворов полимеров, чем широко используемые линейные уравнения. На основании существующих представлений о механизмах ММВ и вязкого течения обоснована связь коэффициентов уравнения метода нелинейной экстраполяции с энергией ММВ посредством введенного нами параметра – **потенциала сольватации**. Потенциалом сольватации предложено оценивать энергию, которую необходимо затратить на производство работы по преодолению сил межмолекулярного связывания частиц в растворе при их

удалении друг от друга на определенное расстояние с образованием свободного объема.

Количественно оценены потенциалы сольватации названных полимеров в перечисленных выше растворителях, а так же полиметакриловой кислоты в серии бинарных водно-этанольных смесей.

Потенциалы сольватации макромолекул в растворе оценены в виде двух составляющих: электростатической и ковалентной, причем основной вклад в работу сил притяжения, как оказалось, вносит ковалентная составляющая, а в работу сил отталкивания – электростатическая.

Практическое значение работы. Созданы предпосылки к разработке технологических методов селективного разделения РЗЭ на основе результатов исследования ММВ сополимера ВХ-МА с четырьмя редкоземельными элементами (La, Eu, Tb, Yb) в серии бинарных водно-органических растворителей (вода–диоксан и вода–уксусная кислота).

Положения выносимые на защиту:

- новый подход к анализу концентрационных зависимостей приведенной вязкости как функции ММВ в растворах полимеров;
- элементарный акт вязкого течения с позиций термодинамического цикла;
- потенциал сольватации макромолекул в растворах, как мера энергии, которую необходимо затратить на совершение работы по преодолению сил ММВ в процессе вязкого течения;
- уравнение метода нелинейной экстраполяции со свободным и двумя экспоненциальными членами как более адекватная аналитическая форма описания концентрационных зависимостей приведенной вязкости растворов полимеров.

Апробация работы. Результаты работы доложены на V Всероссийской конференции "Физика и химия элементарных процессов" (Черноголовка, 1997), на VII международной конференции по проблемам сольватации и комплексообразования в растворах (Иваново, 1998), на III и V международных корейско-российских симпозиумах по науке и технологии (Новосибирск, 1999; Томск, 2001), на научно-практической конференции "Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий" (Томск, 2000) и на III Всероссийской Каргинской конференции "Полимеры-2004" (Москва, 2004).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 11 работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 3-х глав, выводов, приложения и списка литературы, содержащего 106 наименований, общим объемом 138 страниц машинописного текста, иллюстрированного 22 рисунками и 6 таблицами.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1. Потенциалы сольватации макромолекул как мера межмолекулярных взаимодействий электростатической и ковалентной природы в среде индивидуальных растворителей.

1.1. Теоретическая концепция. Вязкость как макроскопическое свойство жидкой системы, является обобщенной производной сил ММВ частиц в микросистемах, из которых состоит исследуемая макросистема. С этой точки зрения смысл вязкости подобен смыслу температуры, как средней меры кинетической энергии всех молекул системы. Действительно, понятие температуры одной, двух и более частиц, как и вязкости двух или нескольких взаимодействующих частиц, лишено смысла. В данном случае можно говорить лишь о силе (энергии, потенциале) их взаимодействий.

Необходимость оценки энергии взаимодействия в растворах приводит к постоянному поиску аналитических видов функции как адекватно описывающих экспериментальные данные, так и связывающих коэффициенты этих функций с физическими и физико-химическими параметрами компонентов системы. Поэтому аналитический вид функции вязкости от концентрации полимера, включающий физические и физико-химические параметры компонентов системы *полимер-растворитель*, позволяет судить о вязкости как функции ММВ.

Эмпирический поиск вида функции приведенной вязкости от концентрации (c) привел к уравнению

$$\eta_{уд}/c = a + b \exp(-dc) \quad (1)$$

где a , b и d – эмпирические коэффициенты. Найдены следующие зависимости коэффициентов уравнения (1) от таких параметров растворителей, как дипольный момент (μ), акцепторное (AN) и донорное (DN) числа растворителей

$$a = a_{(0)} + a_{(1)}\mu + a_{(2)}\mu^2 + a_{(3)}\mu^3 + a_{(4)}\mu^4 + \dots \quad (2)$$

$$b = b_{(0)} + b_{(1)}AN + b_{(2)}DN + b_{(3)}AN^2 + b_{(4)}DN^2 + \dots \quad (3)$$

Эмпирические уравнения, позволяющие рассчитывать энергию парных ММВ (потенциалы Морзе, Леннард-Джонса, Бэкингема и др.), включают члены, которые описывают меру энергии притяжения и отталкивания взаимодействующих частиц. А поскольку величина вязкости определяется как средняя мера всех ММВ в системе, то в уравнение (1) нами включен второй экспоненциальный член

$$\eta_{уд}/c = a + b_1 \exp(-d_1c) + b_2 \exp(-d_2c). \quad (4)$$

В уравнениях (1) и (4) коэффициенты a , b , b_1 и b_2 имеют определенный физический смысл, а их сумма дает значение $[\eta] = a + b_1 + b_2$. Уравнения (2) и (3) позволяют судить о коэффициентах как о неких параметрах слабых взаимодействий, причем природа коэффициента a обусловлена наличием частичного заряда на молекулах, а природа коэффициентов b_1 и b_2 –

взаимодействием внешних электронных оболочек молекул растворителя (среды) с макромолекулами.

Очевидно, что тип и сила сольватационных взаимодействий определяют $[\eta]$ и задают форму макромолекул. Кроме этого значения $[\eta]$ определяются гидродинамическим поведением макромолекул в ламинарном потоке в капилляре вискозиметра. Многочисленные условные участки длинных макромолекул (сегменты) попадают в большое число, движущихся с различной скоростью, слоев ламинарного потока, что и определяет значительное увеличение вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя. Поэтому в значениях коэффициентов a , b_1 и b_2 содержится также информация об энергетических потерях, связанных с вращением и упругими деформациями макромолекулярного клубка в потоке. Деление коэффициентов на $[\eta]$, дает безразмерные коэффициенты, значения которых отражают сольватационные взаимодействия макромолекулы в растворе в квазистационарных условиях

$$a' = a/[\eta]; \quad b_1' = b_1/[\eta]; \quad b_2' = b_2/[\eta]. \quad (5)$$

Коэффициенты a' , b_1' и b_2' качественно оценивают ММВ, и лишь при обобщении большого числа экспериментальных данных они могут стать полуколичественной мерой сродства полимера и растворителя, подобно коэффициенту Хаггинса k' . Связав a' , b_1' и b_2' со свободной энергией Гиббса, можно получить параметры, напрямую отражающие энергетику ММВ (сольватации).

В основу концепции положена следующая феноменологическая картина течения жидкости. Для осуществления направленного перемещения сегмента макромолекулы в каком-либо направлении, необходимо наличие микроскопической пустоты, в которую перемещается сегмент макромолекулы из предыдущего положения. Для образования пустоты следует извне приложить силу, чтобы совершить работу разрушения взаимосвязанности частиц и удалению их друг от друга на расстояние r . Механизм образования микроскопической пустоты в жидкости под действием внешней силы сравним с макроскопическим расширением газа в цилиндре. Стремление газа увеличить свою энтропию и расширяться до бесконечности приводит к возникновению силы, действующей на поршень изнутри. Лишь уравновешивающее действие внешней силы (внешнего давления) сохраняет объем газа постоянным при неизменных условиях. В жидкостях аналогичный процесс регулируется межмолекулярными силами притяжения и отталкивания, но только на микроскопическом уровне:

$$(P_{эл} V)_a = a'RT; \quad (P_{ков1} V)_{b1} = b_1'RT; \quad (P_{ков2} V)_{b2} = b_2'RT. \quad (6)$$

Правая часть уравнений (6) равна работе расширения микросистемы до некоторого свободного совокупного объема с участием ММВ, а члены левой части приобретают следующий смысл: V – это микроскопический объем в жидкой системе, который определяется размерами молекул (сегментов) и

радиусом их межмолекулярного взаимодействия. P – функция энергии определенного типа ММВ (соответственно – электростатических и ковалентных).

При течении раствора полимера внешней силой, способной изменить микроскопический объем и привести систему в новое состояние, является *импульс*, который сообщается молекулам и сегментам макромолекул при движении их в потоке. Его величина равна переносу того количества энергии, которое необходимо затратить на преодоление сил межмолекулярного связывания частиц. Это количество энергии определим как потенциал сольватации:

$$\xi_a = a'RT; \quad \xi_{b1} = b_1'RT; \quad \xi_{b2} = b_2'RT, \quad (7)$$

где ξ_a , ξ_{b1} и ξ_{b2} – потенциалы сольватации, которые равны энергии, необходимой для производства работы по преодолению сил межмолекулярного связывания частиц в растворе при их удалении друг от друга на определенное расстояние с образованием свободного объема. Численные значения ξ равны энергии ММВ притяжения и отталкивания по электростатическому и ковалентному механизмам.

В рамках механизма вязкого течения природу потенциалов ξ_a , ξ_{b1} и ξ_{b2} с точки зрения термодинамики можно выразить как цикличную последовательность элементарных процессов в стационарных условиях. Максимальная работа цикла определена посредством термодинамических параметров системы (рис.1, а). Во всем объеме жидкости определенный элементарный объем (подсистема) содержит конечное число частиц (молекулы растворителя, сегменты макромолекул и т.п.). Понятие частицы, как структурной единицы раствора полимера в рамках концепции, содержит требование ее конкретизации. С одной стороны, растворы полимеров в качестве частиц, наряду с молекулами растворителя, содержат макромолекулы, с другой – кинетически независимыми частицами являются сегменты макромолекул, которые совершают независимые колебательные и поступательные движения в потоке. В настоящей модели подразумевается, что подсистема в качестве главных структурных единиц термодинамической системы содержит сегменты.

Пусть при температуре T подсистема имеет свободный объем V . Для определения работы цикла вязкого течения в основу описания подсистемы положены уравнения (6). Цикл вязкого течения представляет собой последовательность четырех элементарных процессов, представленных на рисунке 1. Каждый процесс описывается уравнениями:

$$\Delta H_{12} = C_V(T_1 - T) \quad (8)$$

$$A_{23} = RT_1 \ln(V_1/V) \quad (9)$$

$$\Delta H_{34} = -C_V(T_1 - T) \quad (10)$$

$$A_{41} = -RT \ln(V_1/V) \quad (11)$$

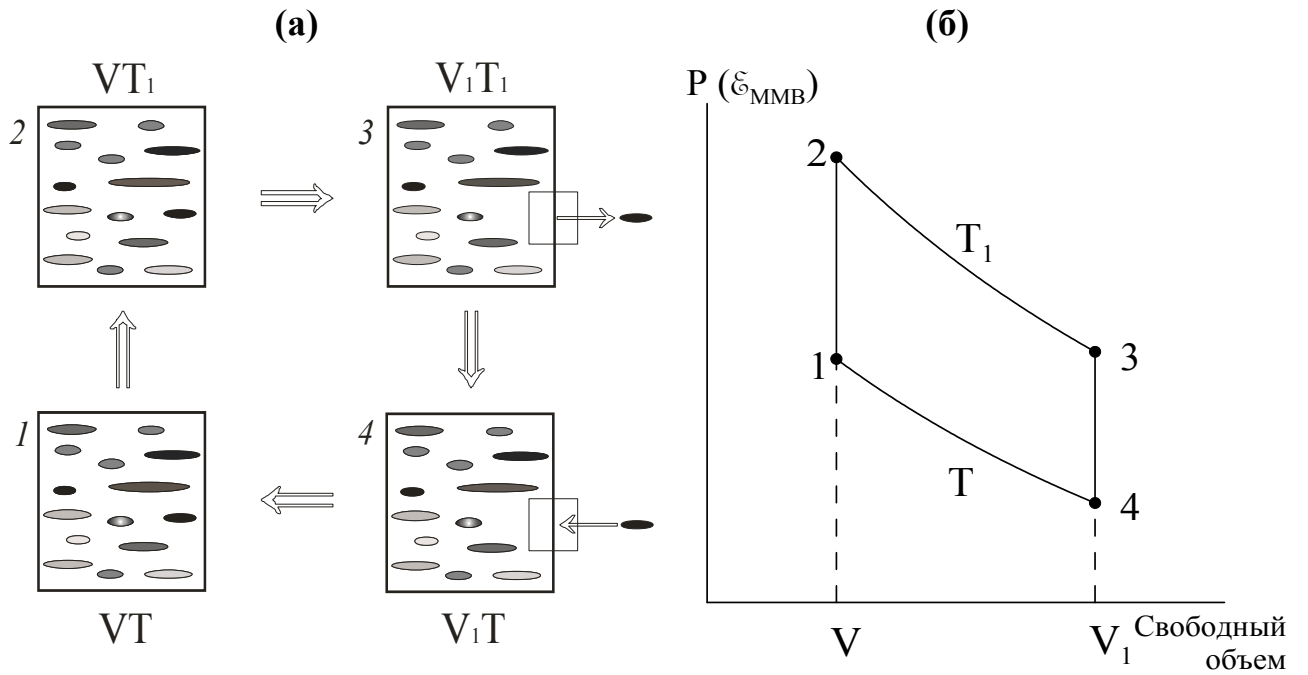


Рис.1. Феноменологическая модель (а) и термодинамический цикл (б) вязкого течения жидкостей.

Максимальная работа системы за весь цикл (в классической термодинамике этот цикл известен как цикл Джоуля) равна сумме работ A_{23} и A_{41} или площади фигуры 1234 (рис.1, б)

$$A_{\max} = RT_1 \ln(V_1/V) - RT \ln(V_1/V) \quad (12)$$

или

$$A_{\max} = (T_1 - T) R \ln(V_1/V) \quad (13)$$

Величину работы вязкого течения реальной системы с наличием ММВ предложено нами определять по уравнениям (7), (14)

$$A_{\max \text{ эл}} = a' RT_1 \quad A_{\max \text{ ков1}} = b_1' RT_1 \quad A_{\max \text{ ков2}} = b_2' RT_1, \quad (14)$$

и (15)

$$\left. \begin{aligned} a' &= ([T_1/T] - 1)_{\text{эл}} \ln(V_1/V)_{\text{эл}} \\ b_1' &= ([T_1/T] - 1)_{\text{ков1}} \ln(V_1/V)_{\text{ков1}} \\ b_2' &= ([T_1/T] - 1)_{\text{ков2}} \ln(V_1/V)_{\text{ков2}} \end{aligned} \right\} (15)$$

Из уравнений (15) видно, что величина безразмерных коэффициентов a' , b_1' и b_2' , а следовательно и энергий, рассчитываемых по этим коэффициентам, определяется отношениями величин температуры и объема при элементарном акте течения. Это значит, что значение $\xi=0$ соответствует условию $T=T_1$ или $V=V_1$, т.е. начальная температура подсистемы соответствует той температуре, при которой возможен самопроизвольный перескок частиц на вакантное место, или свободный объем жидкости имеет ту величину, при которой перескоки частиц могут осуществляться без дополнительного подвода энергии к системе.

И наоборот, более высокие значения ξ соответствуют более высоким значениям T_1 и V_1 , которые необходимо иметь подсистеме для перемещения частиц. Уравнения (15) соответствуют выводу из теории вязкого течения Френкеля–Эйринга: энергия образования "дырки" ξ должна быть тем больше, чем меньше свободный объем жидкости.

В результате компьютерной обработки результатов измерений различных систем оказалось, что потенциалы сольватации $|\xi|$ принимают значения от практически нулевых до ~ 40 кДж/моль. Обращает на себя внимание тот факт, что во всех системах значения потенциалов $\xi_a > 0$, а $\xi_{b1} < 0$, причем значения ξ_{b2} как правило > 0 и зачастую $|\xi_{b2}| \rightarrow 0$. Кроме того, изменения ξ с изменением состава растворителя в изомолярных сериях происходят антибатно, т.е. увеличение одной составляющей сопровождается уменьшением другой и наоборот. В реальных жидкостях действие сил притяжения и отталкивания между структурными единицами раствора происходит одновременно, а следствием их результирующего действия является минимум потенциальной энергии взаимодействующих частиц.

Феноменологическую картину взаимодействия компонентов раствора можно представить следующим образом. Для простоты рассмотрим систему из двух частиц, которые находятся на бесконечно большом расстоянии друг от друга, и между ними не действуют никакие силы. При сближении частиц на некотором расстоянии друг от друга, между ними возникает взаимодействие электростатической природы как наиболее дальнедействующее. При этом электростатическое взаимодействие вносит основной вклад в работу сил притяжения. За счет действия этих сил расстояние между частицами уменьшается до некоторого равновесного расстояния r , которое соответствует равенству сил притяжения и отталкивания электростатической природы. Но на расстоянии r уже возникает взаимодействие, обусловленное химической природой частиц, которое, начиная с расстояния r , превалирует во вкладе сил притяжения и сближает частицы до другого равновесного расстояния r' ($r' < r$). Следует отметить, что химическая природа частиц может приводить не только к притяжению (взаимодействия типа донор–акцептор, кислота–основание, нуклеофил–электрофил и др.), но и к отталкиванию. Вполне очевидно, что на расстояниях меньших r' , электростатическое взаимодействие проявляется только в работе сил отталкивания.

Таким образом, потенциалы $\xi_a > 0$ и $\xi_{b2} > 0$ описывают работу сил отталкивания электростатической и ковалентной природы соответственно, а $\xi_{b1} < 0$ – работу сил притяжения ковалентной природы.

1.2. Экспериментальная оценка концепции. В рамках предложенной концепции для оценки энергетики сольватационных процессов макромолекул исследовано более ста различных систем полимер–растворитель. В качестве примера приведем некоторые из них, а именно: полистирол (ПС), поливинилхлорид (ПВХ), сополимеры стирол-малеиновый ангидрид (СТ-МА) и ВХ-МА в двух различающихся соответственно по μ , DN и AN числам, растворителях – диметилформамиде (ДМФА) (3.8; 0.69; 16.9) и 1,4-диоксане (0.45; 0.38; 10.8). Экспериментальные зависимости $\eta_{уд}/c$ от c обрабатывали методом Мак-Кормика по уравнениям нелинейной экстраполяции (1) и (4). Кроме того, для сравнения концентрационные зависимости приведенной вязкости обработали по линейному уравнению Хаггинса:

$$\eta_{уд}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c \quad (16)$$

где k' – константа Хаггинса.

Значения $[\eta]$ растворов ПВХ, ПС, СТ-МА и ВХ-МА в диоксане, полученные по уравнениям (1), (4) и (16) могут совпадать или различаться (табл. 1). В то же время, минимуму дисперсии соответствуют значения $[\eta]$, рассчитанные по уравнению (4). Исключение составляет система ВХ-МА в диоксане.

Таблица 1. Характеристическая вязкость $[\eta]$ (дл/г) растворов полимеров в диоксане и в ДМФА.

Растворитель	Полимер	$[\eta]$	$s \cdot 10^5$	$[\eta]$	$s \cdot 10^5$	$[\eta]$	$s \cdot 10^5$
		(1)*		(4)*		(16)*	
Диоксан	ПВХ	0.105	0.373	0.105	0.015	0.105	0.37
	ПС	0.154	0.078	0.156	0.078	0.176	4.26
	СТ-МА	0.467	10.5	0.502	5.34	0.488	11.7
	ВХ-МА	0.164	6.21	0.153	7.24	0.189	16.0
Диметил- формаид	ПВХ	0.235	55.2	0.177	0.048	0.100	42.1
	ПС	0.0405	0.448	0.041	0.267	0.125	12.9
	СТ-МА	0.432	11.7	0.536	3.77	0.472	11.7
	ВХ-МА	0.203	0.67	0.212	0.416	0.246	7.99

*Номер уравнения, использованного для обработки экспериментальных зависимостей $\eta_{уд}/c$ от c ; s – дисперсия.

Потенциалы ξ_a , ξ_{b1} и ξ_{b2} , полученные соответственно из коэффициентов a , b_1 и b_2 , количественно характеризуют сольватационные процессы макромолекул (табл. 2). Так, например, макромолекулы ПВХ участвуют в сольватационном процессе с электронодонорными молекулами диоксана с $\xi_{b1} = -13.5$ (работа сил притяжения, $\xi < 0$), а обратимость сольватационного процесса достигается работой сил электростатического отталкивания ($\xi_a = 15.9$).

Молекулы диоксана по отношению к ПВХ практически не проявляют электроноакцепторных свойств ($\xi_{b2}=0.07$).

По величине k' можно лишь на качественном уровне судить о сродстве полимера и растворителя. Кроме того, k' может принимать значения, которые не удастся интерпретировать. Так, раствор ПВХ в ДМФА характеризуется величиной $k' < 0$.

Таким образом результаты обработки зависимостей $\eta_{уд}/c$ от c систем *полимер–растворитель* (всего около 100) дают основание считать предложенное уравнение (4) более точным, чем (16), а эмпирические коэффициенты уравнения (4) позволяют оценивать ММВ макромолекул в

Таблица 2. Потенциалы сольватации ξ и константы Хаггинса k' полимеров в диоксане и в ДМФА.

Растворитель	Полимер	ξ_a	$-\xi_{b1}$	ξ_{b2}	k'
		кДж/моль			
Диоксан	ПВХ	15.9	13.5	0.07	0.56
	ПС	3.9	3.2	1.7	0.61
	СТ-МА	2.8	3.1	2.8	0.45
	ВХ-МА	2.65	4.97	4.79	0.86
Диметил- формаид	ПВХ	4.05	5.5	3.96	-0.54
	ПС	11.1	8.3	-0.4	1.24
	СТ-МА	5.98	4.8	1.3	0.46
	ВХ-МА	3.8	1.6	0.3	0.33

растворе посредством введенных нами потенциалов сольватации ξ , как меры сродства *полимер–растворитель*.

2. Межмолекулярные взаимодействия сополимера ВХ-МА в среде бинарных растворителей.

В работе использованы четыре изомолярные серии бинарных растворителей (системы) переменного состава: 1) ДМФА и диметилсульфоксид (ДМСО); 2) ДМФА и ДО; 3) ДМФА и этилацетат (ЭА); 4) диоксан (ДО) и ЭА. Критерий подбора бинарных систем основан на количественных значениях μ , AN и DN растворителей. Сольватационные взаимодействия макромолекул сополимера ВХ-МА (Р) с молекулами бинарного растворителя происходят на фоне сольватационных взаимодействий собственно молекул бинарного растворителя (S_1 и S_2) между собой, что отражается на конформационном состоянии макромолекул в растворе.

Для выявления типа взаимодействий самих молекул S_1 и S_2 проведен анализ изотерм зависимости динамической вязкости от состава бинарных

растворителей без полимера. Показано, что в системах, содержащих ДМФА+ДМСО и ДО+ЭА происходит образование ассоциатов состава 1:4 и 4:1 соответственно. Система, содержащая ДМФА+ДО, не имеет ассоциатов с четкой стехиометрией, но слабые ассоциаты все же образуются в широкой области 0.4-0.8 мольных долей ДО. В системе ДМФА+ЭА образование устойчивого ассоциата имеет место при соотношении 4:1.

Трехкомпонентная система, содержащая сополимер ВХ-МА и бинарный растворитель ДМФА+ДМСО (рис.2, а), характеризуется наиболее высокими

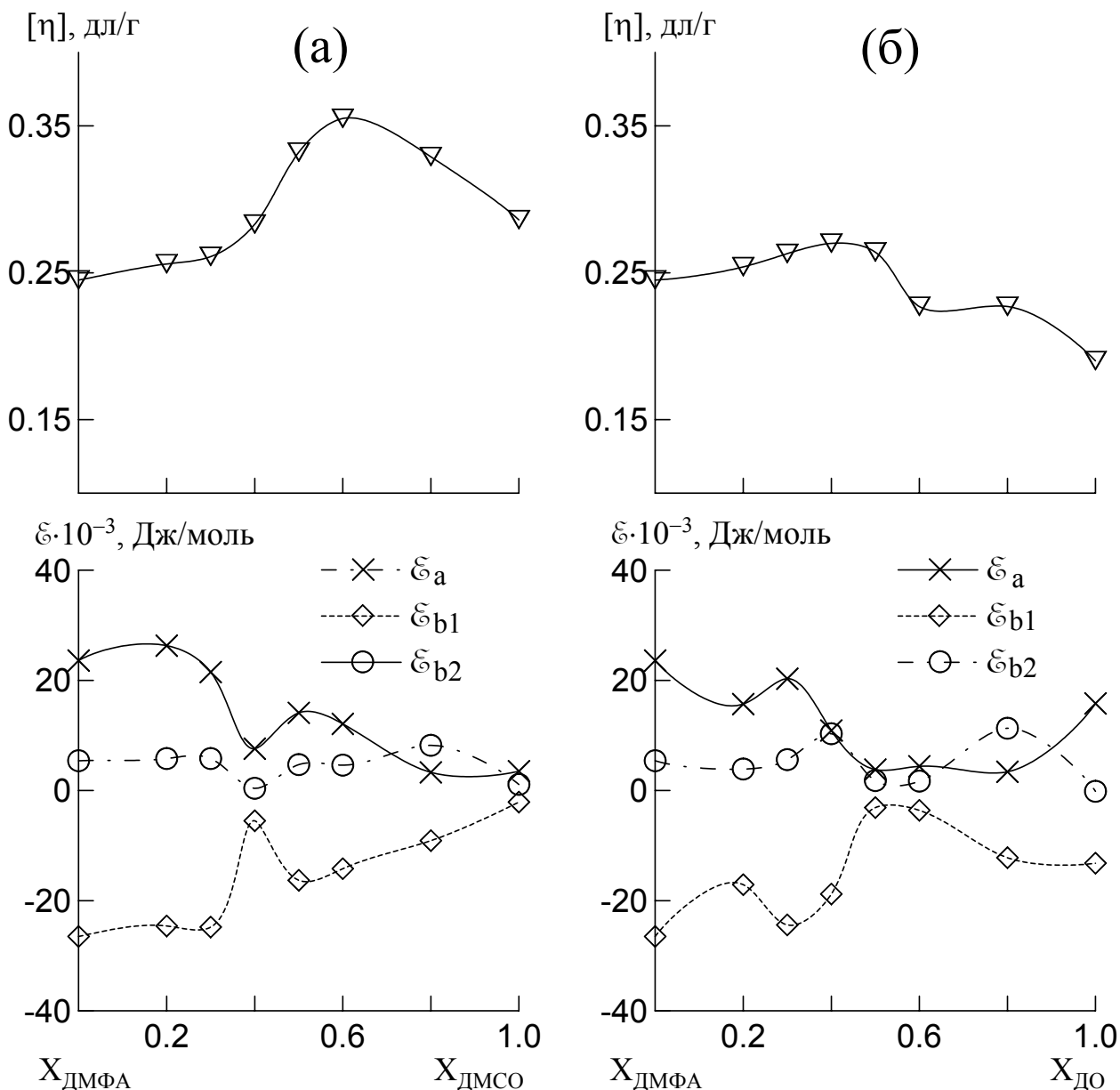


Рис.2. Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и потенциалов сольватации (ϵ) макромолекул ВХ-МА от состава бинарного растворителя ДМФА-ДМСО (а) и ДМФА-ДО (б). X_{DMFA} , X_{DMCO} и X_{DO} – мольные доли растворителей.

значениями ξ в области состава с большим содержанием ДМФА. В то же время значениями $[\eta]$ (0.35 дл/г), но уже в ДМСО-области. Более высокие значения ξ свидетельствуют о наличии взаимодействий, предшествующих или сопутствующих образованию комплексов с переносом заряда енольных фрагментов ВХ-МА и ДМФА (S_1). Но с ростом доли ДМСО (S_2), молекулы S_1 образуют прочные сольватоконплексы с молекулами S_2 , видимо, из-за высоких значений μ как S_1 , так и S_2 .

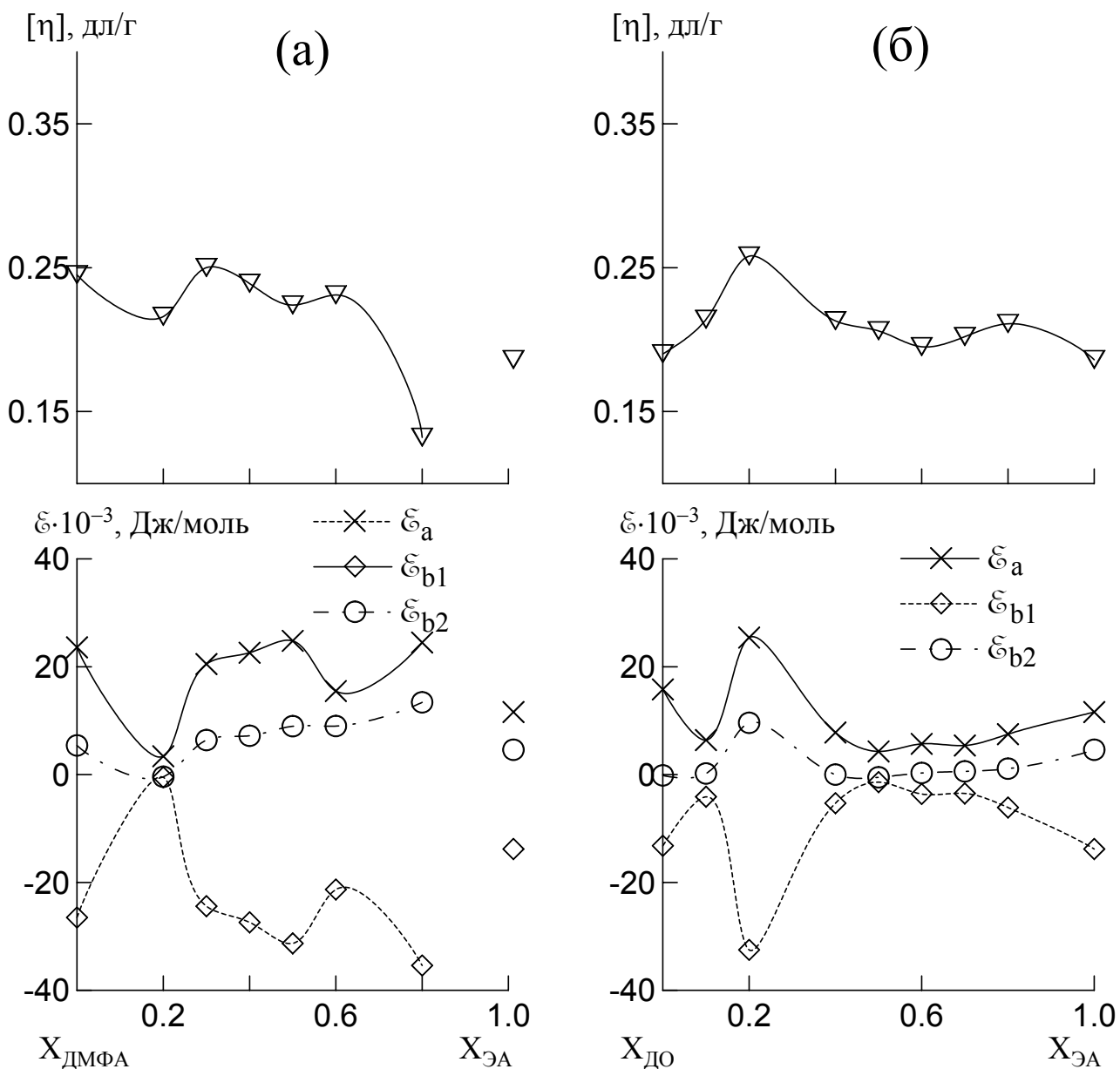


Рис.3. Зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и потенциалов сольватации (ξ) макромолекул ВХ-МА от состава бинарного растворителя ДМФА-ЭА (а) и ДО-ЭА (б). $X_{\text{ДМФА}}$, $X_{\text{ДО}}$ и $X_{\text{ЭА}}$ – мольные доли растворителей.

В системе (ДМФА-ДМСО) происходит конкуренция сольватационных процессов макромолекул ВХ-МА как с молекулами ДМФА, так и ДМСО, – с одной стороны, и молекул S_1 и S_2 между собой, – с другой.

Потенциалы сольватации ξ_a и ξ_{b1} макромолекул ВХ-МА молекулами растворителя, содержащего ДМФА+ДО, имеют более высокие значения в области большего содержания ДМФА. Они падают по мере увеличения содержания ДО до 0.5-0.6 мольных долей, и при переходе к чистому ДО несколько увеличиваются (рис.2, б).

Известно, что молекулы ДМФА взаимодействуют с енольными и диенольными производными сополимера ВХ-МА, с образованием комплексов с переносом заряда [ВМС, сер.А, 1997, Т.39, №12, С.1986]. Более высокие потенциалы ξ_a и ξ_{b1} в ДМФА-области свидетельствуют об избыточности энергии ММВ, являющихся стартовыми условиями химических реакций ВХ-МА. Малые значения потенциалов сольватации ξ_a и ξ_{b1} свидетельствует о наличии в изомолярных сериях $X_{ДО} \geq 0.5$ как взаимодействий типа *полимер–растворитель* (P...S), так и *растворитель–растворитель* (S...S). В данных условиях конформация макромолекулы соответствует наименее возмущенному ее состоянию $[\eta] = 0.227$ дл/г (рис.2, б).

Растворы ВХ-МА в изомолярных сериях ДМФА+ЭА характеризуются самыми высокими потенциалами ξ (рис.3, а). Исключением является система ДМФА:ЭА=4:1, в которой образуются наиболее устойчивые ассоциаты молекул ДМФА и ЭА. В то же время макромолекулы ВХ-МА принимают наименее возмущенную конформацию, характеризующуюся величиной $[\eta]=0.225$ дл/г. Этот факт свидетельствует о наличии в системе также некоторого стационарного состояния межмолекулярных взаимодействий типа P...S и S...S.

Система, содержащая ДМФА+ЭА (рис.3, а) при соотношении 1:4 также представляет интерес в этой серии. Для нее характерно самое низкое значение $[\eta]$ (0.138 дл/г) из всех исследованных нами бинарных систем, а значения ξ – наиболее высокие. В этой области состава бинарного растворителя изотерма отклонения динамической вязкости принимает хоть и небольшие, но положительные значения, что может быть следствием процессов слабого химического взаимодействия ДМФА и ЭА. Такой вид изотерм в бинарных и трехкомпонентных системах свидетельствует о наличии сильных взаимодействий как $S_1...S_2$, так и P...P, причем в случае P...P речь идет о внутримакромолекулярном взаимодействии. На эту мысль наводит тот факт, что систему с еще большим содержанием ЭА (0.9 долей) не удалось исследовать ввиду ее гетерогенности (агрегация макромолекул с образованием новой фазы).

На изотермах $[\eta]$, ξ_a , ξ_{b1} , и ξ_{b2} трехкомпонентной системы, содержащей ВХ-МА и бинарный растворитель ДО+ЭА, имеется один максимум при

соотношении ДО:ЭА равном 4:1 (рис.3, б). При таком соотношении бинарного растворителя образуется наиболее устойчивый сольват, а большие величины ξ и $[\eta]$ свидетельствуют о сольватации макромолекул ассоциатами молекул бинарного растворителя. При всех остальных соотношениях $S_1:S_2$ потенциалы не превышают 10 кДж/моль (выравнивание всех сольватационных процессов), соответствующие наименее возмущенным размерам макромолекулярных клубков ($[\eta]=0.22-0.23$ дл/г).

Посредством уравнений (1), (4) и (16) обработаны экспериментальные зависимости $\eta_{уд}/c$ от c серии водно-этанольных растворов полиметакриловой кислоты (ПМК) в присутствии HCl по литературным данным [J. Polym. Sci. A-2. 1970. V. 8. P. 689]. Значения $[\eta]$, полученные по уравнениям (4) и (16), во многих системах практически совпали. Вместе с тем, использование нелинейной экстраполяции позволило нам объяснить влияние растворителей *вода : этанол* различного состава на устойчивость растворов ПМК и на возможность этерификации ПМК этанолом в условиях вискозиметрического эксперимента.

Следует заметить, что использование потенциалов сольватации в качестве параметров ММВ в растворах полимеров не раскрывает роли μ , AN и DN в механизме образования тех или иных межмолекулярных ассоциатов, а лишь указывает на существование количественной зависимости между природой частиц раствора и способностью к ММВ в термодинамических системах первого порядка. Сопоставление ξ и $[\eta]$ как функций состава растворителя позволяет выявить как тип взаимодействия (P...P, P...S и S...S), стехиометрию, так и величину энергии ММВ (сольватации).

3. Влияние температуры на потенциалы сольватации макромолекул ВХ-МА в среде индивидуальных растворителей

Исследование температурной зависимости свойств веществ проливает свет на термодинамику процессов, протекающих с участием этих веществ. Изменение кинетической энергии частиц посредством варьирования температуры, отражается на взаимосвязанности частиц, а следовательно, и на устойчивости ассоциатов в растворе. Этот факт находит свое отражение и в изменении вязкости. Нами изучено влияние температуры на ММВ в растворах ВХ-МА в ДМФА, ДМСО, 1,4-диоксане и этилацетате, а так же в уксусном ангидриде в интервале от 10 до 65 °С. Для растворов ВХ-МА в диоксане нижний предел ограничен температурой 12 °С, а для растворов ВХ-МА в ДМСО температурой 25 °С, что обусловлено соответствующими температурами плавления этих индивидуальных растворителей. Оценку ММВ в растворах провели на основании анализа температурных зависимостей $[\eta]$, ξ_a , ξ_{b1} , и ξ_{b2} .

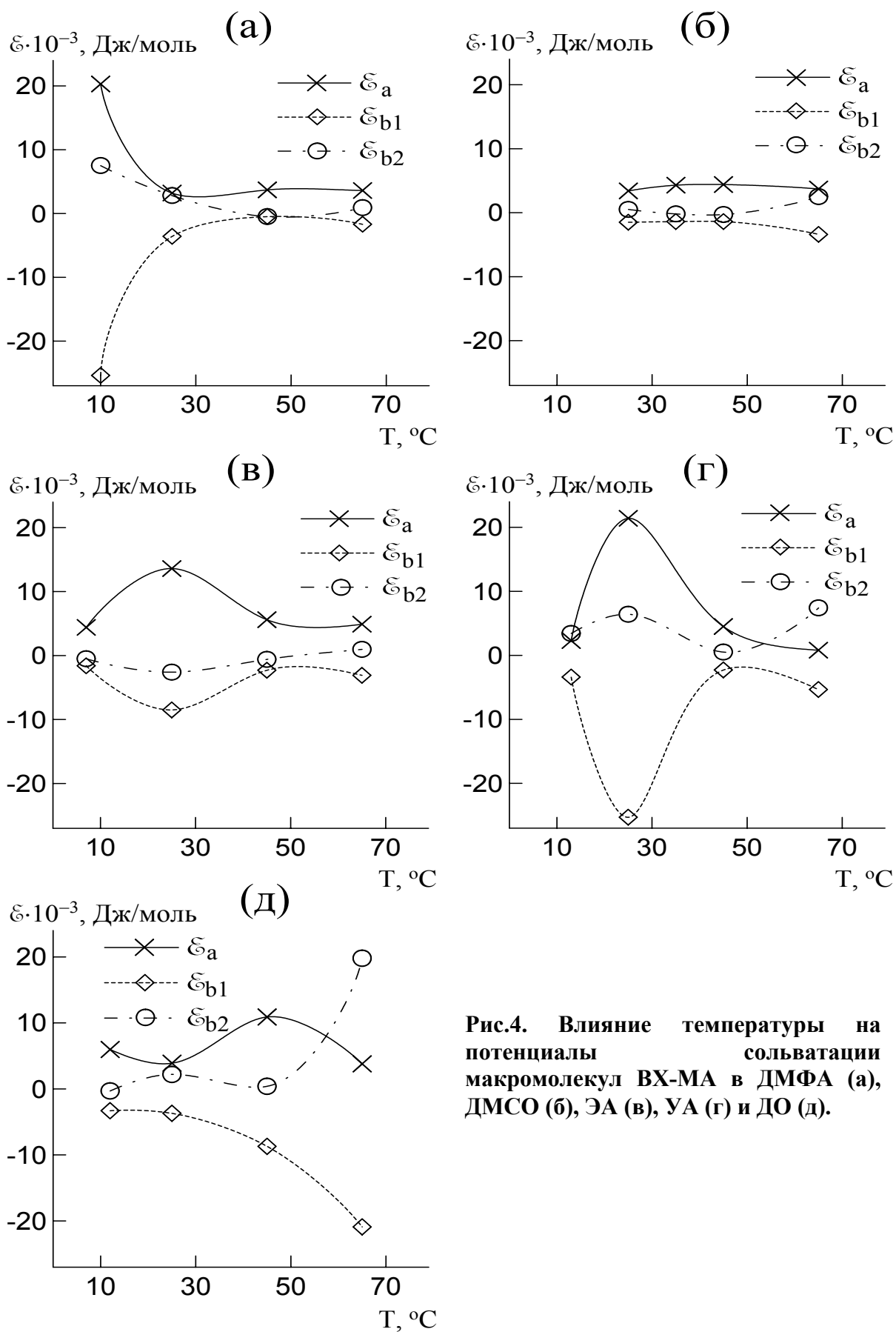


Рис.4. Влияние температуры на потенциалы сольватации макромолекул ВХ-МА в ДМФА (а), ДМСО (б), ЭА (в), УА (г) и ДО (д).

Уменьшение значений как ξ растворов ВХ-МА в ДМФА (рис.4, а), так и $[\eta]$ (рис.5) с ростом температуры объясняется доминированием энтропийной составляющей сольватации. Время жизни сольватов уменьшается, гибкость цепи возрастает, и макромолекулы принимают размеры, близкие к размерам невозмущенного макромолекулярного клубка. Увеличение кинетической энергии частиц в растворах ВХ-МА в ДМСО во всем исследованном интервале температур приводит к слабому уменьшению $[\eta]$ (рис.5) и практически не влияет на ξ (рис.4, а), которые остаются очень малыми. Основная черта картины такой сольватации заключается в балансе ММВ типа Р...S и Р...Р в этих системах. Стоит отметить, что обе системы соответствуют случаю, когда

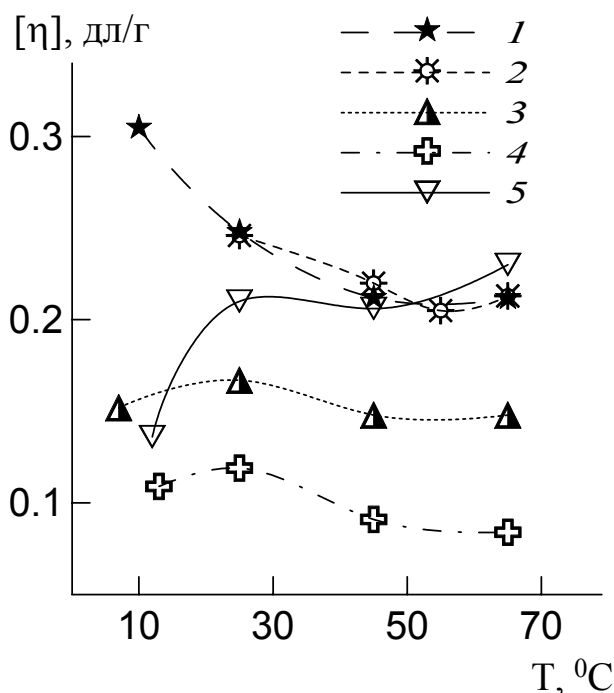


Рис.5. Влияние температуры на характеристическую вязкость макромолекул ВХ-МА в ДМФА (1), ДМСО (2), ЭА (3), УА (4) и ДО (5).

макромолекулы хорошо сольватируются молекулами растворителя, и повышение температуры не отражается на характере взаимодействий молекул ДМФА и ДМСО с макромолекулами (Р...S).

Похоже ведут себя системы ВХ-МА в этилацетате и уксусном ангидриде, с той лишь разницей, что обе системы имеют по одному экстремуму. Изменения потенциалов сольватации ξ растворов ВХ-МА в этилацетате (рис.4, в) по абсолютной величине меньше тех же параметров растворов ВХ-МА в уксусном ангидриде (рис.4, г). Экстремальный характер изменений ξ и слабая температурная зависимость $[\eta]$ (рис.5) в этих системах, свидетельствует о неожиданном изменении характера стационарного процесса ММВ с ростом температуры от 10 °С до 25 °С. Такой тип ММВ, видимо, приводит к увеличению при 25 °С энтальпийной составляющей сольватации (ΔH), как этилацетата, так и уксусного ангидрида. Дальнейшее повышение температуры, как и в случае растворов ВХ-МА в ДМФА и ДМСО, приводит росту энтропийной составляющей (ΔS) и балансу взаимодействий типа Р...S и Р...Р. Сопоставление имеющей экстремум температурной зависимости ξ с практически отсутствующей зависимостью $[\eta]$ от температуры наводит на мысль о возможности образования новых продуктов. Действительно, после выдерживания раствора ВХ-МА в этилацетате при комнатной температуре в

течение 3-х суток протекают реакции замещения и этерификации ВХ-МА, которые не были известны до наших работ [J.Polym.Sci.1993,V.31,P.1911].

Растворы ВХ-МА в диоксане ведут себя подобно системе *полимер–плохо сольватирующий растворитель*, когда при нагревании раствора в вискозиметре от 12 °С ($T_{\text{пл. диоксана}}=11.8$ °С), происходит рост $[\eta]$ до значений, соответствующих величинам $[\eta]$ равным 0.215 дл/г (рис.5). При нагревании от 25 до 45 °С происходит так же значительный рост $|\xi|$ (рис.4, д). Сопоставление температурных зависимостей $[\eta]$ и ξ свидетельствует о том, что нагревание от 12 до 45 °С приводит к значительному росту энтропии макромолекул. Нагревание систем от 45 до 65 °С не сопровождается изменением величины $[\eta]$ (рис. 5), в то время как величины $|\xi_{b1}|$ и $|\xi_{b2}|$ значительно возрастают.

Таким образом, влияние температуры на ξ сказывается в достаточно узком интервале (10–20 °С), причем сольватирующая способность одних растворителей при повышении температуры снижается (ДМФА и ДМСО), а диоксана – увеличивается. В других растворителях эти зависимости более сложные и неоднозначные.

4. Межмолекулярные взаимодействия сополимера ВХ-МА с некоторыми катионами РЗЭ.

В главе 2.4 приведены результаты изучения ММВ катионов 4-х редкоземельных элементов (РЗЭ) с макромолекулами ВХ-МА в бинарных водно-органических растворителях с целью разработки технологических подходов к разделению РЗЭ. В качестве органического компонента растворителя использованы ДО и уксусная кислота (УК), а РЗЭ представлены La, Eu, Tb и Yb.

В таблице 3 приведены значения потенциалов сольватации ξ и $[\eta]$ макромолекул в 30 системах. Характерной для всех систем является тенденция к уменьшению значений $[\eta]$ с увеличением доли воды в бинарном растворителе, что является следствием уплотнения клубков макромолекул. Системы с содержанием объемной доли воды выше 0.67 исследовать не удалось в виду их гетерогенности. Характер изменения ξ как от природы катионов, так и от состава растворителя неоднозначен, хотя и позволяет построить прогнозы относительно устойчивости тех или иных систем. Во всех системах протекает большое число взаимодействий как слабых, так и приводящих к образованию устойчивых ассоциатов (частичный гидролиз солей РЗЭ, ассоциация молекул растворителя и т.п.). Крайне сложной задачей является выявление взаимодействий, вносящих доминирующий вклад в общую энергетику ММВ. В растворах протекают несколько близких по энергии и различных по стехиометрии конкурирующих процессов.

Таблица 3. Зависимость потенциалов сольватации и характеристической вязкости макромолекул ВХ-МА от состава бинарного растворителя и природы катиона РЗЭ.

Органический растворитель	Объемная доля воды	РЗЭ	ξ_a	$-\xi_{b1}$	ξ_{b2}	$[\eta]$
Уксусная кислота	0.17	La	18.8	16.9	0.5	0.205
		Eu	13.9	11.4	0	0.249
		Tb	5.7	4.8	1.6	0.272
		Yb	3.3	2.0	1.2	0.279
	0.33	La	4.9	3.6	1.2	0.287
		Eu	4.4	1.9	0	0.226
		Tb	5.5	3.9	0.8	0.262
		Yb	3.4	11.6	10.7	0.368
	0.50	Eu	3.4	11.9	11.0	0.224
		Tb	3.3	18.8	18	0.254
		Yb	3.1	0.9	0.3	0.211
	0.67	La	33.8	44.2	12.8	0.173
		Eu	8.2	5.8	0.05	0.156
		Tb	9.1	6.6	0.1	0.139
		Yb	3.5	1.1	0.1	0.143
	0.83	La	В системах, содержащих данные элементы, выпадают осадки			
Eu						
Tb						
Yb		17.5	21.5	6.5	0.075	
Диоксан	0.17	La	5.6	3.4	0.3	0.330
		Eu	8.6	7.3	1.2	0.377
		Tb	2.6	11.7	11.6	0.578
		Yb	6.9	5.1	0.9	0.297
	0.33	La	2.6	22.3	22.1	0.418
		Eu	4.5	9.2	7.2	0.327
		Tb	3.0	15.9	15.4	0.421
		Yb	5.1	4.1	1.5	0.308
	0.50	La	5.5	2.9	-0.1	0.256
		Eu	5.1	2.6	0	0.242
		Tb	3.2	12.8	12.1	0.294
		Yb	3.4	5.2	4.3	0.251
	0.67	Eu	2.6	16.4	16.3	0.109
		Tb	-2.2	6.3	11.1	0.052
		Yb	2.6	1.6	1.5	0.093
	0.83	La	В системах, содержащих данные элементы, выпадают осадки			
Eu						
Tb						
Yb						

Таблица 4. Температурная зависимость поглощения РЗЭ сополимером ВХ-МА (мас %).

Элемент		Температура, °С		
		0	20	40
Церивая подгруппа	La	14.8	7.2	44.6
	Eu	25.6	10.0	62.3
Иттривая подгруппа	Tb	17.9	7.1	49.8
	Yb	52.5	9.3	90.6

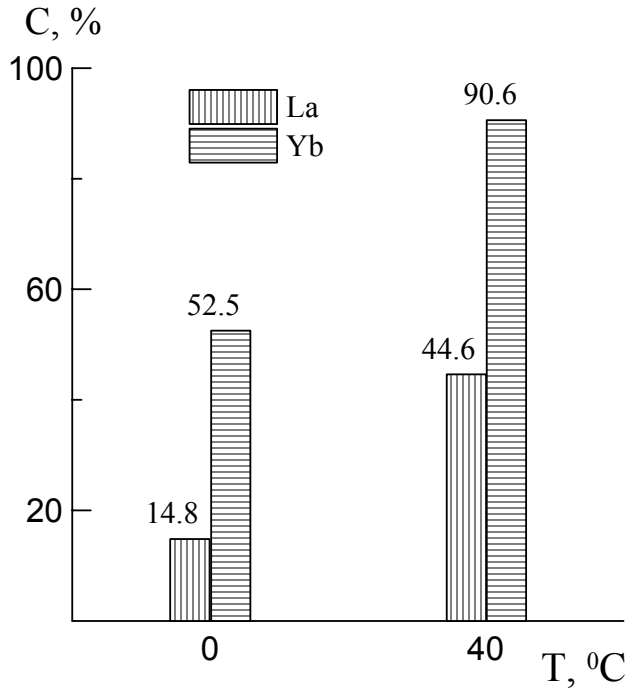


Рис.6. Количество сорбированных La и Yb (мас%) сополимером ВХ-МА при 0 и 40 °С.

В водно-диоксановых системах $|\epsilon_a| < |\epsilon_{b1}|$ и $|\epsilon_{b2}|$ несмотря на присутствие большого количества заряженных частиц в растворе. Такая же картина наблюдается и в некоторых системах вода-УК. В обеих группах бинарных растворителей имеются системы, в которых величины ϵ значительно различаются, несмотря на полную идентичность бинарного растворителя и близкие свойства катионов РЗЭ. Так, например, в системе вода-УК при содержании воды 0.67 объемных долей значения ϵ в системе с La значительно выше, чем значения потенциалов систем, содержащих другие РЗЭ. Такие эффекты могут служить основой для разработки способа селективного разделения РЗЭ. Для проверки предположения о возможности

использования сополимера ВХ-МА в качестве селективного ионообменника по отношению к РЗЭ изучена сорбционная способность сополимера в водной среде. В таблице 4 представлены сорбционные характеристики сополимера ВХ-МА по отношению к La, Eu, Tb и Yb при 0, 20 и 40 °С. Различие в величине сорбции элементов при 0 и 40 °С весьма значительно, причем величина сорбции РЗЭ растет в соответствии с ростом их ионного радиуса и числа электронов на внешнем 4f-подуровне. Особенно большое различие наблюдается для начального и конечного элементов ряда лантаноидов: La и Yb (Рис.6).

Таким образом, целенаправленно используя эффекты среды, становится возможным управлять свойствами сополимера как высокоселективного ионообменника. Эти исследования могут дать толчок в решении проблемы разделения катионов с близкими конфигурациями внешних электронных оболочек. Данные вискозиметрического исследования позволят определиться с

выбором наиболее оптимальных и мягких условий для конкретных систем *полимер-растворитель-РЗЭ*.

ВЫВОДЫ

1. Предложен термодинамический подход к трактовке характеристической вязкости как меры теплового рассеяния энергии, при преодолении сил многочастичного межмолекулярного связывания в процессе течения. Уравнение метода нелинейной экстраполяции с двумя экспонентами позволяет отдельно оценивать потенциалы сольватации электростатической и ковалентной природы. Потенциалы сольватации по своему смыслу являются той энергией, которая затрачивается на совершение работы по преодолению сил интегрального многочастичного связывания с образованием свободного объема в процессе вязкого течения.
2. Впервые предложено рассматривать вязкое течение растворов полимеров как совокупность элементарных актов течения с позиций термодинамического цикла Джоуля: двух изохорических процессов передачи тепла и двух изотермических процессов изменения объема. Работа системы, определенная из этого цикла, связывает потенциалы сольватации с изменением температуры и свободного объема.
3. На примере ряда растворов карбоцепных полимеров показано, что метод нелинейной экстраполяции применим к разбавленным растворам при наличии различных типов и энергий ММВ и позволяет описывать экспериментальные зависимости приведенной вязкости растворов полимеров без ограничения концентрационного интервала. Уравнение метода нелинейной экстраполяции с двумя экспоненциальными членами является более точным и универсальным при описании концентрационных зависимостей приведенной вязкости, чем широко используемые уравнения линейной экстраполяции Хаггинса, Кремера и др.
4. Посредством потенциалов сольватации изучены взаимодействия сополимера ВХ-МА в бинарных растворителях переменного состава и в индивидуальных растворителях при различных температурах. Выявлена схема взаимодействий, сделаны предположения о влиянии состава бинарного растворителя и температуры на устойчивость растворов и потенциалы сольватации макромолекул растворителем. Предложенный подход позволяет обосновать выбор растворителя для химической модификации сополимера ВХ-МА, основываясь на количественных критериях силы межмолекулярных взаимодействий.
5. Изучены межмолекулярные взаимодействия макромолекул ВХ-МА с катионами РЗЭ в бинарных водно-органических растворителях переменного состава. Найденные закономерности изменений потенциалов сольватации при изменении состава растворителя позволили обозначить условия, при

которых наиболее сильны взаимодействия катионов РЗЭ с макромолекулами. Данные по изучению сорбции РЗЭ на сополимере ВХ-МА позволят разработать технологические условия тонкого селективного их разделения в мягких условиях.

Основное содержание работы изложено в следующих работах:

1. С.М.Сафронов, Е.М.Березина, Г.А.Терентьева, Е.Б.Чернов, А.Г.Филимошкин. Нелинейная экстраполяция концентрационных зависимостей вязкости и структура растворов полимеров. //Высокомолек. соед. Серия Б, 2001, т. 43, №4, С.751-754. (Polym.Sci., Ser.B, 2001, Vol.43, N.3-4, P.109-111.)
2. С.М.Сафронов, И.В. Гришаева, Е.М.Березина, Е.Б.Чернов, А.Г.Филимошкин. Вискозиметрическое исследование растворов сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в растворителях переменного состава. //Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2003, т.46, вып.3, С.92-95.
3. С.М.Сафронов, Е.М.Березина, Л.К.Алтунина, А.Г.Филимошкин. Оценка структуры растворов сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в органических растворителях. Теоретические и прикладные основы физико-химического регулирования свойств дисперсных систем. Часть 3. Сборник трудов СО РАН.–Томск: Томский государственный университет, 2001. С.150-154.
4. С.М.Сафронов, Е.М.Березина, Е.Б.Чернов, А.Г.Филимошкин. Оценка сольватационных взаимодействий сополимера винилхлорид-малеиновый ангидрид в индивидуальных и бинарных растворителях. // Тез. Докл. III Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2004”. Москва, 2004. С.211.
5. А.Г.Филимошкин, С.М.Сафронов, Е.М.Березина, Е.Б.Чернов. Потенциалы сольватации как мера межмолекулярных взаимодействий электростатической и ковалентной природы. // Тез. Докл. III Всероссийской Каргинской конференции “Полимеры-2004”. Москва, 2004. С.364.
6. С.М.Сафронов, М.С.Миронова, Г.А.Терентьева, Е.Б.Чернов, А.Г.Филимошкин. Термодинамическая характеристика электростатических и специфических взаимодействий в растворах полимеров. //Тез. докл. V Всероссийская конференция “Физика и химия элементарных процессов”. Черноголовка, 1997. С.37-39.
7. Mironova M.S., Safronov S.M., Terentieva G.A., Chernov E.B., Filimoshkin A.G. Intermolecular interactions as an instrument for separation of metall cations with identical properties. //Proc. VII Int. conf. “The problems of solvation and complex formation in solutions”. Ivanovo, 1998. P.211.
8. S.Safronov, I.Grishaeva, E.Berezina, E.Chernov, A.Filimoshkin. The estimation of the solvation interactions of vinylchloride-maleic anhydride copolymer in the solvents of varyng composition. //Proc. The 5-th Korean-Russian International Symposium on Science and Technology. Tomsk.2001. v.2. P.137-140.
9. С.М.Сафронов, Е.М.Березина, Е.Б.Чернов, А.Г.Филимошкин. Оценка структуры растворов полимеров методом нелинейной экстраполяции

- концентрационных зависимостей приведенной вязкости. //Тез. докл. научно-практической конференции “Химия и технология на рубеже тысячелетий”. Томск, 2000. ч.2. С.102-104.
10. S.M.Safronov, E.M.Berezina, T.V.Pavlova, G.A.Terentieva, E.B.Chernov, A.G.Filimoshkin, M.S.Mironova. Viscometry research of vinyl chloride- maleic anhydride copolymer solutions in varying composition mediums. //Proc. The Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. Novosibirsk. 1999. P.655.
 11. S.M.Safronov, E.M.Berezina, T.V.Pavlova, G.A.Terentieva, E.B.Chernov, A.G.Filimoshkin. Thermodynamic characteristics of vinyl chloride- maleic anhydride copolymer solutions. //Proc. The Third Russian-Korean International Symposium on Science and Technology. Novosibirsk. 1999. P.656.