

АКТУАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОСТРОЕНИЙ ХАГГИНСА И КРАЕМЕРА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЕЛИЧИНЫ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ ВЯЗКОСТИ МАКРОМОЛЕКУЛ И СООТВЕТСТВУЮЩИХ БЕЗРАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ

© 2022 г. Г. М. Павлов^{а,*}, А. А. Гостева^а

^аИнститут высокомолекулярных соединений Российской академии наук
199004 Санкт-Петербург, Большой пр., 31, Россия

*e-mail: georges.pavlov@mail.ru

Поступила в редакцию 12.09.2022 г.

После доработки 28.10.2022 г.

Принята к публикации 03.11.2022 г.

Проведено сравнение построений Хаггинса и Крамера для оценки величины характеристической вязкости макромолекул, принадлежащих к разным классам высокомолекулярных соединений. Показано, что построение Крамера линейно в большем интервале концентраций, пригодных к экстраполяции к нулевой концентрации. Изменение знака параметра Крамера позволяет детектировать превалирование полимер-полимерных взаимодействий над объемными эффектами более четко, чем рост параметра Хаггинса.

DOI: 10.31857/S2308112022700286

Изучение вязкого течения разбавленных растворов природных и синтетических полимеров – один из краеугольных камней при установлении их высокомолекулярной природы. Одной из ключевых экспериментальных величин являлась и является характеристическая вязкость $[\eta]$, определение которой было дано Н. Staudinger как $\lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} \equiv [\eta]$ [1] и Крамер Е.О. как $\lim(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0} \equiv [\eta]$ [2], где η_r – относительная вязкость, $\eta_{sp} \equiv \eta_r - 1$, c – концентрация растворенного вещества. Такое определение подчеркивает, что величина $[\eta]$ характеризует изолированный трущийся элемент, находящийся в окружении молекул растворителя.

Физический смысл величины $[\eta]$ линейных полимерных молекул раскрывается соотношением Флори–Фокса: $[\eta] = \Phi \langle h^2 \rangle^{3/2} / M$, в котором $\langle h^2 \rangle$ – среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулярной цепи, Φ – гидродинамический параметр Флори [3].

Способ экстраполяции величин (η_{sp}/c) и $(\ln \eta_r/c)$ к $c \rightarrow 0$ авторами работ [1, 2] не указывался. Были предложены и до сих пор предлагаются различные экстраполяционные построения для определения характеристической вязкости полимеров [4–6]. По этому поводу сошлемся также на один из последних обзоров [7] и литературу, приведенную в нем.

В настоящее время подавляющее применение для определения величины $[\eta]$ полимерных молекул имеет построение Хаггинса

$$\eta_{sp}/c = [\eta] + k'[\eta]^2 c + \dots, \quad (1)$$

и дополнительно иногда используют построение Мида–Фуосса [8, 9], чаще называемое в литературе построением Крамера [2]:

$$\ln \eta_r/c = [\eta] + k''[\eta]^2 c + \dots \quad (2)$$

Величины характеристической вязкости, определенные по уравнению (1) обозначаются в тексте как $[\eta]^X$, по уравнению (2) – как $[\eta]^K$ соответственно. При $c \rightarrow 0$ эти построения должны приводить к эквивалентным оценкам величины $[\eta]$, поскольку $\ln \eta_r = \ln(1 + \eta_{sp})$ можно разложить в знакпеременный ряд по η_{sp} , когда $\eta_{sp} \leq 1$. Математическим результатом данного разложения является также то, что $k'' = k' - 0.5$. Справедливость последнего соотношения не обусловлена ни природой растворителя, ни взаимодействиями полимер–растворитель. Это просто математическое следствие, не соотносящееся с химико-физическими особенностями растворов, как справедливо заметил J. García de la Torre с соавторами [10].

К сожалению, работы, в которых одновременно представлены данные обработки результатов вискозиметрических измерений двумя упомянутыми выше способами, практически отсутствуют.

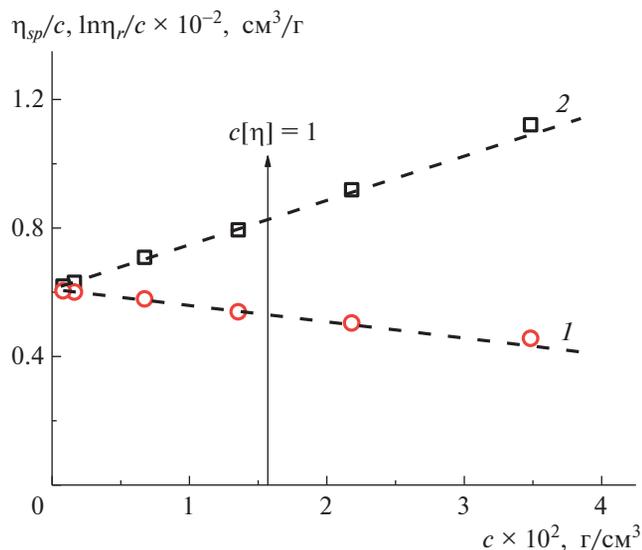


Рис. 1. Зависимости Крамера (1) и Хаггинса (2), построенные по результатам вискозиметрических измерений (η_r и c) для фракции ω -полигидрокси декановой кислоты в тетрахлорэтано с $M = 9330$ г/моль, представленных в табл. 1 работы [12]. Молекулярная масса фракции была определена титрованием концевых кислотных групп. Параметр Дебая $c[\eta]$ характеризует степень разбавленности раствора. Слева от стрелки область разбавленных растворов, справа — более концентрированные растворы. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

В редких случаях авторы только упоминают об использовании построения Крамера, как правило, без сопоставления получаемых результатов. Так, в *Polymer Handbook* [11] представлены обширные таблицы параметра Хаггинса, а таковые для k'' отсутствуют.

Мы будем обсуждать здесь результаты, относящиеся к линейным макромолекулам, не затрагивая область мономеров/олигомеров.

Для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях соотношения (1) и (2) приводят к практически совпадающей величине $[\eta]$, и соотношение $k'' = k' - 0.5$ также практически выполняется. Продемонстрируем это на результатах, полученных Е.О. Крамер и F.J. van Natta при изучении растворов одной из фракций ω -полигидрокси декановой кислоты в тетрахлорэтано, представленных в табл. 1 работы [12]. Табличные данные работы [12] были обработаны нами в соответствии с соотношениями (1) и (2), которые в то время еще не были установлены (рис. 1). Аппроксимацию прямыми зависимостями производили в интервале разбавленных растворов при $0.049 < c[\eta] < 0.83$, что соответствует интервалу относительных вязкостей $1.049 < \eta_r < 2.07$ и получили следующие результаты. Из построения Хаггинса $[\eta]^X = 0.610 \pm 0.004$, $k' = 0.37 \pm 0.02$, $r =$

$= 0.9988$ и из построения Крамера $[\eta]^K = 0.610 \pm 0.002$, $k'' = -0.14 \pm 0.01$, $r = -0.9961$. Эти данные свидетельствуют как об эквивалентности оценки основной величины (характеристической вязкости) двумя построениями (1 и 2), так и о выполнении соотношения $k'' = k' - 0.5$.

Рисунок 1 представляет классическое совместное построение зависимостей для линейных макромолекул в термодинамически хорошем растворителе, демонстрирующем как совпадение оценок величины $[\eta]$, так и практическую выполнимость соотношения $k'' = k' - 0.5$. Для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях параметр k'' отрицателен и меньше по модулю, чем параметр k' , следовательно, зависимость $\ln \eta_r/c$ медленнее изменяется с концентрацией, чем зависимость η_{sp}/c . По этой причине, как было замечено Флори, экстраполяция $\ln \eta_r/c$ более предпочтительна, чем экстраполяция η_{sp}/c [13]. Однако данное соображение Флори не было воспринято полимерным сообществом, и подавляющее большинство опубликованной информации по определению величины $[\eta]$ различных полимерных систем получено из построений Хаггинса (см., например, работу [11]).

По мере ухудшения термодинамического качества растворителя модуль величины параметра k'' уменьшается до нулевого значения, а потом становится положительным и продолжает увеличиваться. Параметр k' при этом непрерывно растет.

Наклон зависимости $\ln \eta_r/c$ от c (уравнение (2)) есть величина $(k''[\eta]^2)$. Когда $k'' \approx 0$, данная зависимость в области разбавленных растворов воспринимается как некая “флуктуация” значений $\ln \eta_r/c$ в зависимости от концентрации. По-видимому, именно указанная область значений k'' провоцирует сомнение у экспериментаторов в надежности определения основной величины (характеристической вязкости) из построения Крамера. Действительно, в данном случае эта зависимость может иметь малый/предельно малый коэффициент линейной корреляции. Тем не менее, *это не означает, что в таком случае основная искомая величина ($[\eta]$) становится менее определенной при использовании построения Крамера по сравнению с построением Хаггинса.* В приведенной области значений k'' (≈ 0), когда абсолютная погрешность определения k'' больше самой величины k'' , абсолютная погрешность определения $[\eta]^K$ по Крамеру практически такая же, как и у $[\eta]^X$, получаемой из построения η_{sp}/c (1) на том же массиве данных.

В качестве примера такой системы на рис. 2 представлена обработка полученных нами вискозиметрических данных для образца гидроксипропилметилцеллюлозы с молекулярной массой

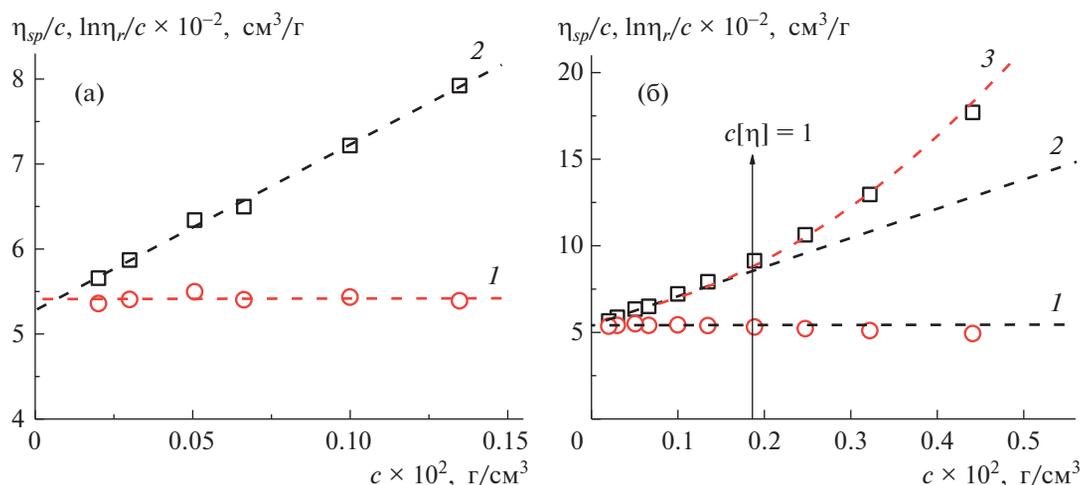


Рис. 2. Вискозиметрические построения Краемера (1) и Хаггинса (2) для образца гидроксипропилметилцеллюлозы ($M = 207000 \text{ г/моль}$) в воде при 25°C : а – в интервале относительных вязкостей $1.11 < \eta_r < 2.07$, по которому проводилась экстраполяция к $c \rightarrow 0$ и определялись величины характеристической вязкости и параметров Хаггинса и Краемера, б – во всем интервале концентраций. а: $[\eta]^X = 5.28 \pm 0.04$, $k' = 0.70 \pm 0.03$, $r = 0.9984$; $[\eta]^K = 5.41 \pm 0.04$, $k'' = +(0.002 \pm 0.02)$, $r = 0.0637$; $1.11 < \eta_r < 2.07$, $0.11 < c[\eta] < 0.73$; б – прямая 2 проведена как касательная к ветви параболы, в начальной области величин $\eta_r < 1.4$, которой соответствуют следующие значения: $[\eta] = 5.40$, $k' = 0.35$. Общая парабола проведена для наглядности в интервале $1.11 < \eta_r < 8.8$.

207×10^3 . ММ была рассчитана из соотношения Куна–Марка–Хаувинка, установленного для образцов гидроксипропилметилцеллюлозы, изученных в воде в работе [14]. Отметим, что такое значение параметра Краемера ($k'' \approx 0$) характерно для так называемых маргинальных растворителей, т.е. растворителей, приближающихся к θ -растворителю по своему термодинамическому качеству.

На рис. 2а представлены результаты оценки величины $[\eta]$ из двух построений, *среднее значение* $[\eta]$ для образца гидроксипропилметилцеллюлозы в воде определено с точностью 1.2%. Очевидно, что в данном случае наблюдается хорошее соответствие величин $[\eta]^X$ и $[\eta]^K$. Обращает на себя внимание, что если коэффициент линейной корреляции построения Хаггинса $r = 0.9984$, то для построения Краемера он равен 0.0637, т.е. наклон зависимости Краемера практически нулевой. Вместе с тем абсолютные погрешности величины $[\eta]$ для двух построений практически совпадают $\Delta[\eta]^K = \Delta[\eta]^X = 4 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Величина параметра Краемера $k'' \approx 0$ свидетельствует о том, что вода не является термодинамически хорошим растворителем для гидроксипропилметилцеллюлозы. Можно ожидать, что при увеличении концентрации растворов относительная гидрофобность полимера будет проявляться на изучаемых зависимостях. Действительно на рис. 2б видна заметная разница в ходе зависимостей Краемера и Хаггинса в области $c[\eta] > 1$. Зависимость η_{sp}/c от c резко возрастает и может быть аппроксимирована параболой, а зависи-

мость $\ln \eta_r/c$ изменяется слабо. В связи с этим мы провели коррекцию построения η_{sp}/c в области малых концентраций. Для этого мы формируем систему данных, состоящих из экспериментальных величин η_{sp}/c в области $\eta_r < 1.4$, и к ним на основе аксиомы $[\eta]^X \equiv [\eta]^K$, добавляем точку ($c = 0$, $\eta_{sp}/c = [\eta]^K$). По этой системе данных строим ветвь параболы и находим касательную к ней при $c = 0$, уравнение которой для системы, представленной на рис. 2, имеет следующий вид: $\eta_{sp}/c = 5.40 + 10.25c$, т.е., $[\eta]_{\text{corr}}^X = 5.40$, $k'_{\text{corr}} = 0.35$. Таким образом, незначительное увеличение величины $[\eta]^X$ на 2.3% приводит к двукратному уменьшению параметра Хаггинса. Подобным образом мы обрабатывали данные η_{sp}/c в области предельно разбавленных растворов для остальных полимерных систем, рассматриваемых в настоящей работе.

При дальнейшем уменьшении сродства полимер–растворитель и увеличении роли взаимодействий полимер–полимер по сравнению с взаимодействиями полимер–растворитель параметр k'' становится положительным. Соотношение $k'' = k' - 0.5$ перестает выполняться. Однако во всех случаях параметр k'' меньше по модулю, чем параметр k' , следовательно, зависимость $\ln \eta_r/c$ будет оставаться линейной в большем интервале концентраций по сравнению с зависимостью η_{sp}/c .

Проиллюстрируем эту ситуацию на примерах алкилированного амфифильного сополимера N-метил-N-винилацетамида и N-метил-N-винил-

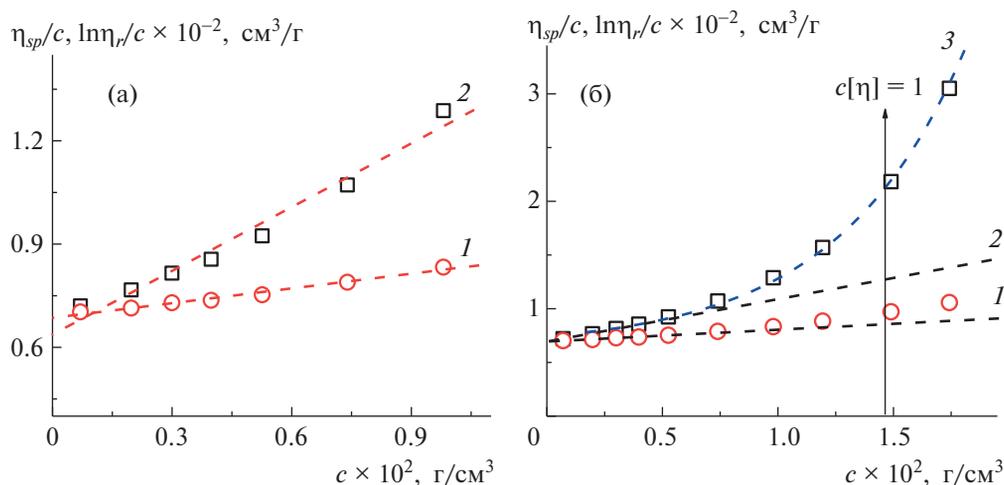


Рис. 3. Вискозиметрические построения Крамера (1) и Хаггинса (2) для сополимера N-метил-N-винилацетамида и алкилированного (C12) N-метил-N-виниламина ($M = 157\,000$) в 0.1 M NaCl при 25°C: а – в интервале относительных вязкостей $1.05 < \eta_r < 2.25$, б – во всем интервале концентраций. а: $[\eta]^X = 0.64 \pm 0.03$, $k' = 1.52 \pm 0.2$, $r = 0.9863$; $[\eta]^K = 0.686 \pm 0.005$, $k'' = +(0.30 \pm 0.02)$, $r = 0.9917$; б: прямая 2 проведена как касательная к ветви параболы, в начальной области величин $\eta_r < 1.5$, и ей соответствуют следующие значения: $[\eta]_{\text{корр}}^X = 0.689$, $k'_{\text{корр}} = 0.88$. Общая параболическая зависимость η_{sp}/c (3) проведена для наглядности в интервале $1.05 < \eta_r < 6.35$.

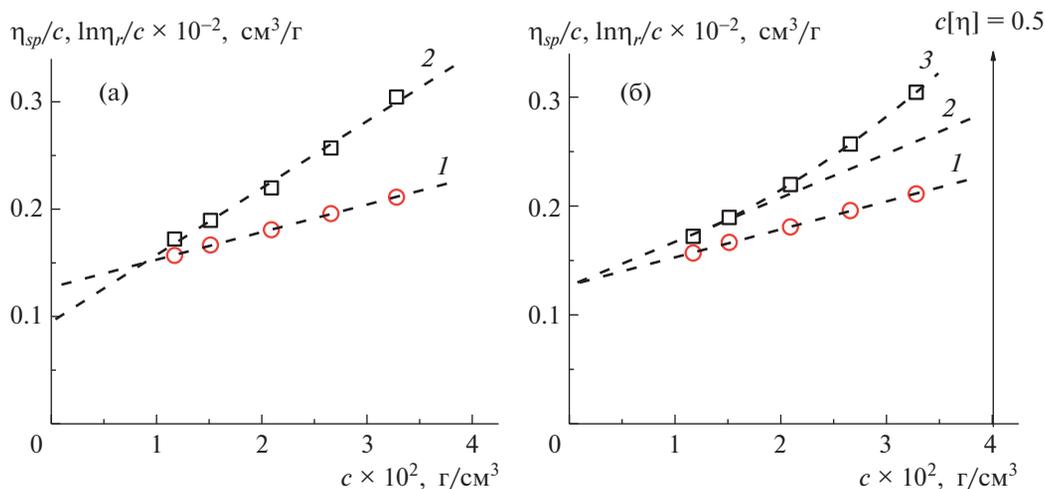


Рис. 4. Вискозиметрические построения Крамера (1) и Хаггинса (2) для фракции полистирол-4-сульфоната натрия ($M = 605\,000$ г/моль) в 4.17 M NaCl (θ -растворитель при 25°C) [13, 14]: а – в интервале относительных вязкостей $1.20 < \eta_r < 2.0$. Обе совокупности точек аппроксимировались прямыми, которые привели к результатам приведённым на рисунке. б – совокупность точек η_{sp}/c в области $\eta_r < 1.5$ аппроксимировали ветвью параболы, касательная к которой (2) приводит к значениям $[\eta]_{\text{корр}}^X = 0.127$ и $k'_{\text{корр}} = 2.5$. а: $[\eta]^X = 0.095 \pm 0.007$, $k' = 6.9 \pm 1.4$, $r = 0.9961$; $[\eta]^K = 0.1272 \pm 0.0007$, $k'' = 1.59 \pm 0.04$, $r = 0.9998$; б: общая параболическая зависимость η_{sp}/c (3) проведена для наглядности в интервале $1.2 < \eta_r < 2.0$.

амина, сочетающего в себе гидрофильную основу и гидрофобные боковые алкильные цепи C12 [15, 16] (рис. 3), и полистирол-4-сульфоната натрия, который проявляет гидрофобные взаимодействия в θ -растворителе [17–19] (рис. 4).

Важнейшим постулатом при использовании построений Хаггинса и Крамера является утверждение, что $\lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0} = \lim(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0}$, т.е. зависимости должны сходиться в одной точке на оси ординат при $c = 0$. Однако к настоящему вре-

мени при изучении разбавленных растворов многих полимеров отсекаемый отрезок на оси ординат при $c = 0$, получаемый по Хаггинсу, в той или иной степени меньше отсекаемого отрезка по Крамеру. Иными словами, из построения Хаггинса мы получаем несколько заниженную оценку величины характеристической вязкости, при этом брутто-значения параметра Хаггинса будут достаточно большими, тем большими, чем больше значения k'' . В рассмотренном ряду (рис. 2–4) исходные значения $[\eta]^X$ меньше, чем $[\eta]^K$ на 2,3, 7,1 и 34% соответственно. При приведении величины $[\eta]^X$ к величине $[\eta]^K$ параметр Хаггинса уменьшается в 2,0, 1,7 и 2,8 раза по сравнению со своими брутто-значениями. Корреляция между k' и k'' во всем интервале указанных величин требует более подробного изучения для широкого набора различных полимерных систем.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Для гибкоцепных полимеров в термодинамически хороших растворителях параметр k'' отрицателен и меньше по величине, чем параметр k' , следовательно, зависимость $\ln \eta_r/c$ изменяется с концентрацией медленнее, чем η_{sp}/c . По этой причине экстраполяция $\ln \eta_r/c$ к $c \rightarrow 0$ более предпочтительна, чем экстраполяция η_{sp}/c [9]. Это утверждение верно во всем интервале значений k'' , как отрицательных, так и положительных.

2. Параметр k'' является *знакопеременным параметром*, изменяя свой знак с отрицательного на положительный для полимерных систем, проявляющих заметные полимер-полимерные взаимодействия в растворах. К таким системам относятся полимеры в θ -растворителях, амфифильные сополимеры разной топологии. Тем самым параметр k'' служит источником дополнительной информации о проявлении полимер-полимерных взаимодействий в растворах высокомолекулярных соединений.

3. При одинаковом наборе данных абсолютная погрешность определения основной характеристики – характеристической вязкости ($[\eta]$) из построений Мида–Фуосса, чаще называемого в литературе построением Крамера, практически совпадает с получаемой из построений Хаггинса, даже когда $k'' \approx 0$.

4. При интерпретации результатов изучения вязкого течения полимерных растворов разумно строить двойной график, учитывая, что как $\lim(\eta_{sp}/c)_{c \rightarrow 0}$, так и $\lim(\ln \eta_r/c)_{c \rightarrow 0}$, должны приводить к единому результату. Нужно учитывать важное обстоятельство, что *концентрационные интервалы*, используемые для линейной экстраполяции η_{sp}/c и $\ln \eta_r/c$ к $c \rightarrow 0$ *могут/должны быть различными* для этих двух построений. Так, интервал, используемый для экстраполяции при по-

строении (η_{sp}/c) от c , может быть значительно короче, чем при построении $(\ln \eta_r/c)$ от c . Отметим, что анализу подлежат результаты/часть результатов, полученных в области разбавленных растворов полимеров, когда $c[\eta] < 1$, $\eta_r < 2$. Окончательные результаты измерений должны содержать величину характеристической вязкости и корректно определенные параметры Хаггинса и Крамера.

5. Корректно определенный параметр Хаггинса соответствует условию совпадения значений характеристической вязкости, найденной по двум построениям с точностью до десятых долей процента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Staudinger H., Heuer W.* // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1930. V. 63. P. 222.
2. *Kraemer E.O.* // Ind. Eng. Chem. 1938. V. 30. P. 1200.
3. *Flory P.J., Fox T.G.* // J. Am. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 1904.
4. *Rutgers R.Ir.* // Rheol. Acta. 1962. V. 2. P. 305.
5. *Будтов В.П.* Физическая химия растворов полимеров. СПб.: Химия, 1992.
6. *Твердохлебова И.И.* Конформация макромолекул. М.: Химия, 1981.
7. *Lu W., Mays J.* // Molecular Characterization of Polymers / Ed. by M.I. Malik, J. Mays, M. Shah R., Elsevier, 2021. Ch. 7. P. 261.
8. *Mead D.J., Fuoss R.M.* // J. Am. Chem. Soc. 1942. V. 62. P. 277.
9. *Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я.* Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. С. 161.
10. *Pamies R., Ginés Hernández Cifre J., M. del Carmen López Martínez, García de la Torre J.* // Colloid Polym. Sci. 2008. V. 286. P. 1223.
11. *Suetterlin N.* // Polymer Handbook. / Ed. by Brandrup J., Immergut E.H. New York: Wiley, 1989. P. IY-135.
12. *Kraemer E.O., van Natta F.J.* // J. Phys. Chem. 1932. V. 86. P. 3175.
13. *Flory P.J.* // Principals of Polymer Chemistry. New York: Cornell Univ. Press, 1953. P. 325.
14. *Pavlov G.M., Zaitseva I.I., Mikhailova N.A.* // Polymer Science A. 2004. V. 46. № 10. P. 1068.
15. *Pavlov G.M., Gosteva A.A., Okatova O.B., Dommes O.A., Gavrilova I.I., Panarin E.F.* // Polym. Chem., 2021. V. 12. P. 2325
16. *Pavlov G.M., Gosteva A.A., Dommes O.A., Okatova O.V., Gavrilova I.I., Panarin E.F.* // Polymer Science A. 2021. V. 63. № 1. P. 1.
17. *Pavlov G.M., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F.* // Polymer Science A. 2011. V. 53. № 11. P. 1003.
18. *Губарев А.С.* Дис. ... канд. физ-мат. наук. СПб.: СПбГУ, 2010.
19. *Pavlov G.M., Okatova O.V., Gubarev A.S., Gavrilova I.I., Panarin E.F.* // Macromolecules. 2014. V. 47. № 8. P. 2748.