

УДК 541.64:543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ САМОДИФФУЗИИ  
В ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛАХ И ИХ РАСТВОРАХ В  $\text{CCl}_4$   
МЕТОДОМ СПИНОВОГО ЭХА**

**О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов**

Систематические исследования коэффициентов самодиффузии различных углеводородов как в массе, так и в инертных растворителях представляются весьма важными и полезными как для дальнейшего развития теории явления, так и для получения конкретных сведений о межмолекулярных взаимодействиях, конформационных и гидродинамических свойствах молекул. В опубликованной ранее работе [1] были изучены коэффициенты самодиффузии *n*-парафинов и их растворов в  $\text{CCl}_4$ . В данной работе излагаются результаты исследований коэффициентов самодиффузии олигомеров полиоксипропиленполиолов в  $\text{CCl}_4$ . Анализ данных проводится в рамках гидродинамической теории Кирквуда [2, 3].

**Методика измерений и образцы**

Коэффициенты самодиффузии полиолов измеряли методом спинового эха [4] на установке, описанной в работе [5]. Резонансная частота для протонов равнялась 18,613 кГц, начальная неоднородность внешнего магнитного поля составляла 0,02 Гц/см. В работе использовали методику двух импульсов (90°—180°) с фиксированным расстоянием между ними ( $2\tau = 60 \text{ м}\cdot\text{сек}$ ); длительность импульсов 10—20 м·сек, максимальное значение градиента магнитного поля 4,5 Гц/см. Точность измерений порядка 2—5%. Для повышения точности измерений в области малых сигналов использовали схему коррекции амплитудной характеристики детектора, описанную в работе [6].

Все коэффициенты самодиффузии определены относительно взятого за эталон коэффициента самодиффузии пентадекана при 35° ( $D_p = 0,54 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$ ). В работе были исследованы фракции низкомолекулярных полиоксипропиленполиолов (ПОПП) на основе этанола (моноолы), дигиленгликоля (диолы) и глицерина (триолы). Моноолы и диолы — линейные цепи с одной и двумя гидроксильными группами на концах, триолы — трехлучевые звезды с тремя гидроксилами на концах.

В работе [7] было показано, что система ПОПП — вода имеет нижнюю критическую точку, что позволяет проводить узкое фракционирование этого полимера\*.

Молекулярные веса ( $M$ ) были определены методом осмометрии [7] и приведены в таблице.

**Экспериментальные данные**

В данной работе коэффициенты самодиффузии ПОПП в  $\text{CCl}_4$  были измерены для моноолов при изменении объемной доли полимера  $\varphi_2 = 1 - 0,15$ , для диолов и триолов — 0,8 — 0,15.

На рис. 1 приведены типичные зависимости коэффициентов самодиффузии  $D$  этих веществ от молекулярного веса при разных объемных долях  $\varphi_2$  полимера в растворе. Наблюдается плавное уменьшение  $D$  с увеличением  $M$ . При одинаковых молекулярных весах молекулы с большей функциональностью имеют меньшие коэффициенты самодиффузии.

\* Узкие фракции образцов ПОПП с различным числом гидроксильных групп были любезно предоставлены нам В. Н. Кузнецовым и В. А. Петровым, за что авторы выражают им благодарность.

С ростом  $M$ , а также с уменьшением объемной доли вещества  $\varphi_0$  различия между коэффициентами самодиффузии молекул разной функциональности, но одинакового молекулярного веса уменьшаются. При  $M > 2000$  различия в коэффициентах самодиффузии в диолах и триолах лежат в пределах ошибки измерений.

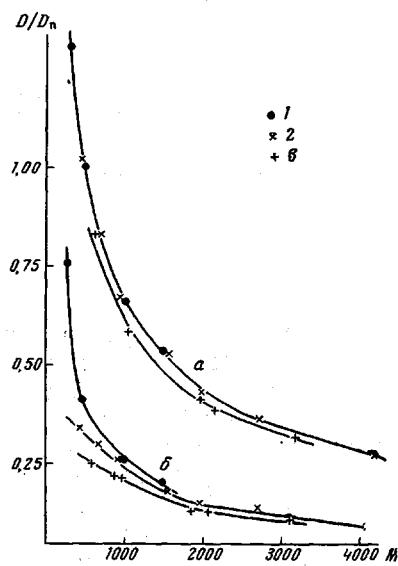


Рис. 1. Зависимость  $D / D_n$  растворов ПОПП в  $\text{CCl}_4$  от  $M$  при  $\varphi_2 = 0,15$  (a) и  $0,59$  (б): 1 — монооли, 2 — диолы

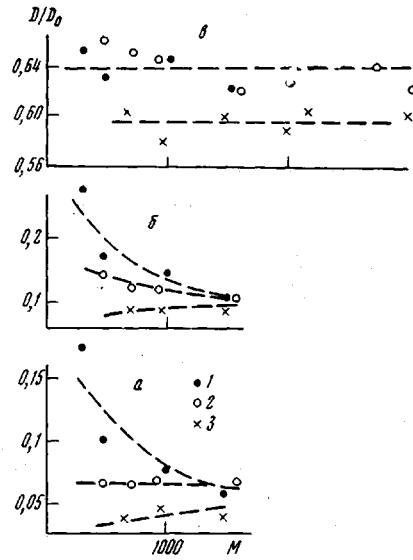


Рис. 2. Зависимость  $D / D_0$  растворов ПОПП в  $\text{CCl}_4$  от  $M$   
 $\varphi_2 = 0,785$  (a);  $0,613$  (б) и  $0,15$  (в): 1 — монооли, 2 — диолы, 3 — триолы

Для получения значений  $D_0 = D(\varphi_2 \rightarrow 0)$  проводили экстраполяцию на  $\varphi_2 \rightarrow 0$  величин  $D / (1 - \varphi_2)$ . Такое представление позволяет получить более надежные данные при экстраполяции к бесконечному разбавлению. В таблице приведены значения  $D_0$  для ПОПП, полученные экстраполяцией соответствующих зависимостей к  $\varphi_2 = 0$ .

#### Молекулярные характеристики изученных ПОПП

$M$	$D_0 \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$D_1 \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$M$	$D_0 \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$	$D_1 \cdot 10^6$ , $\text{см}^2/\text{сек}$
М о н о о л ы					
300	10,7	1,0	2000	3,7	—
480	8,4	0,56	2720	3,0	—
1000	5,4	0,3	4200	2,3	—
1500	4,5	0,16	Т р и о л ы		
Д и о л ы					
460	8,4	0,24	650	7,6	0,13
700	6,9	0,23	950	6,3	0,125
940	5,6	0,22	1470	4,8	0,115
1580	4,75	—	1970	4,0	—
			2150	3,7	—
			3200	2,9	—

Коэффициенты  $D_0$  мало различаются для цепей одинакового молекулярного веса, но различной функциональности (таблица), поэтому значение  $D / D_0$  качественно характеризует различия в межмолекулярных взаимодействиях в исследованных системах. На рис. 2 приведено отношение

$D/D_0$  как функции молекулярного веса фракций ПОПП в  $\text{CCl}_4$ . При  $\varphi_2 = 0,15$  в моноолах и диолах  $D/D_0 = 0,64$ , в триолах — 0,6 и практически не зависит от молекулярного веса. При увеличении объемной доли полимера закономерности меняются: появляется зависимость  $D/D_0$  как от молекулярного веса, так и от функциональности молекул. При  $M > 1500$  различия в величинах  $D/D_0$  между полиолами исчезают.

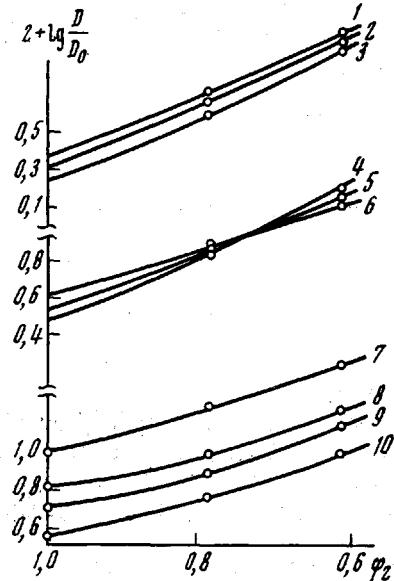


Рис. 3. Зависимость  $\lg D/D_0$  растворов ПОПП в  $\text{CCl}_4$  от  $\varphi_2$ : 1—3 — триолы с  $M = 1470, 950, 650$ ; 4—6 — диолы с  $M = 460, 700, 940$ ; 7—10 — моноолы с  $M = 300, 480, 1000, 1500$

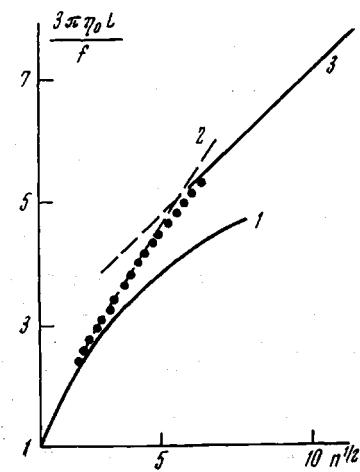


Рис. 4. Зависимость  $3\pi\eta_0 L/f$  от  $n^{1/2}$  для линейной цепи: 1—3 — вычислены по соотношениям (2) — (4); точки — результат работы [12]

На рис. 3 приведены зависимости  $\lg D/D_0$  в области  $\varphi_2 = 1 - 0,6$ , на основе которых можно определить значения  $D_1 = D$  при  $\varphi_2 = 1$  в диолах и триолах. Для моноолов значения  $D_1$  были определены экспериментально. Полученные значения  $D_1$  приведены в таблице. Для диолов и триолов с  $M > 1500$  получить значения  $D_1$  не удалось, так как при  $\varphi_2 > 0,6$  полученные для этих образцов значения  $D$  ненадежны.

С ростом  $M$  величина  $D_1/D_0$  в моноолах непрерывно уменьшается, тогда как в триолах это отношение растет. Поведение диолов сложнее: при  $\varphi_2 = 0,39$   $D/D_0$  уменьшается с ростом  $M$ , как и для моноолов, а при  $\varphi_2 = 1$  увеличивается, как в случае триолов.

В работе [3] была получена формула для расчета коэффициента поступательной диффузии (коэффициента поступательного трения  $f_0$ ) отдельной полимерной цепи в бесконечно разбавленных растворах ( $\varphi_2 \rightarrow 0$ )

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{kT} D_0 = \frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} = \frac{b}{a} + \frac{1}{2} \frac{b^2}{L} \sum_{i,k}^n \left\langle \frac{1}{r_{ik}} \right\rangle, \quad (1)$$

где  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $b$  — проекция длины элементарного участка полимерной цепи (длина связей C—C, C—O или длина мономерного звена) на ось цепи;  $L = n \times b$  — контурная длина макромолекулы,  $n$  — число элементов цепи;  $a$  — эффективный гидродинамический диаметр полимерной цепи,  $r_{ik}$  — расстояние между элементарными участками цепи. Знак  $\langle \rangle$  означает усреднение по всем конфигурациям.

Для расчета  $\left\langle \frac{1}{r_{ik}} \right\rangle$  необходимо выбрать модель полимерной цепи.

При малых молекулярных весах цепь можно моделировать жестким стержнем, при больших – полимерная цепь моделируется «гауссовым клубком».

Ранее нами было показано [8], что замена суммы в выражении (1) в работах [9, 10] интегралом была проведена не совсем корректно. Новый расчет дает различные приближенные соотношения для линейной полимерной цепи  $f_{\text{лип}}$  в зависимости от ее длины

$$\frac{b}{a} + \ln \frac{L}{b} - 0,43; \quad L < \frac{A}{2} \quad (2)$$

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_{\text{лип}}} \begin{cases} \frac{b}{a} + \ln \frac{L}{b} - 0,43 + 0,5 \frac{L-2b}{A}; & \frac{A}{2} < L < A \\ \end{cases} \quad (3)$$

$$\frac{b}{a} + \ln \frac{A}{b} - 1,29 + 1,843 \sqrt{\frac{L}{A}}; \quad 2A < L, \quad (4)$$

где  $A$  – величина сегмента полимерной цепи.

На рис. 4 приведена теоретическая зависимость  $3\pi\eta_0 L / f$  от  $n^{1/2}$  для парафиновых цепей ( $A = 14,7$  [11],  $b = 1,25 \text{ \AA}$ ) по соотношениям (2) – (4). На этом же рисунке приведены результаты прямого суммирования выражения (1) для цепей предельных углеводородов [12]. Сравнение результатов расчетов двумя методами показывает хорошее согласие.

В работе [13] было получено выражение для коэффициентов трения разветвленной полимерной цепи  $f_p$  для звезды, лучи которой моделируются гауссовыми цепями

$$\frac{f_{\text{лип}}}{f} = v^{1/2} \left( \sqrt{2} - 1 + \frac{2 - \sqrt{2}}{v} \right), \quad (5)$$

где  $v$  – число лучей в макромолекуле. Для звезд с тремя лучами  $f_p = 0,95 f_{\text{лип}}$ .

Соотношение (5) позволяет рассчитать коэффициент трения высокомолекулярной разветвленной полимерной цепи. Поскольку модель гауссовой цепи неприменима для низкомолекулярных полимеров, нами был произведен расчет коэффициентов поступательного трения для звездообразных полимерных цепей с лучами в виде жестких стрелок. Такая модель оправдана даже в случае более высокомолекулярных цепей, так как с увеличением числа ветвей цепи становятся более жесткими [14, 15].

Расчет коэффициентов трения для низкомолекулярных гомологов ( $M < 1500$ ) может быть проведен непосредственным суммированием в выражении (1) при  $v = 2, 3, 4$ . Для более высокомолекулярных гомологов сумма в выражении (1) заменялась интегралами. При этом необходимо было рассчитать интеграл вида

$$\int \frac{dk di}{|i^2 + k^2 + aik|^{1/2}},$$

где  $a = 1$  при  $v = 3$ ;  $2$  – при  $v = 2$ ;  $0,652$  – при  $v = 4$ ;  $0$  – при  $v = 6$ ;  $\pm 0,667$  – при  $v = 8$ .

При ( $a \neq 2$ )

$$\frac{1}{b} \iint \frac{dr_i dr_k}{|r_i^2 + r_k^2 + ar_i r_k|^{1/2}} = \frac{L}{b} \ln \frac{2\sqrt{2+a} + 2 + a}{|2\sqrt{2+a} - 2 - a|} \cdot \frac{|a-2|}{2+a} - 2 \ln \frac{L}{b}$$

Для коэффициента поступательного трения звезды с жесткими лучами получаем

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_p} = \frac{b}{a} + \ln \frac{L}{b} - 1 + 0,2v^{1.5} \quad 2 \leq v \leq 8 \quad (6)$$

На рис. 5 приведены кривые зависимости  $f_p$  от  $L$  по соотношению (6), а также результаты суммирования по (1). При  $v=2,3$  результаты суммирования и интегрирования (6) совпадают, а при  $v=8$  совпадение имеет место только при  $n > 200$ .

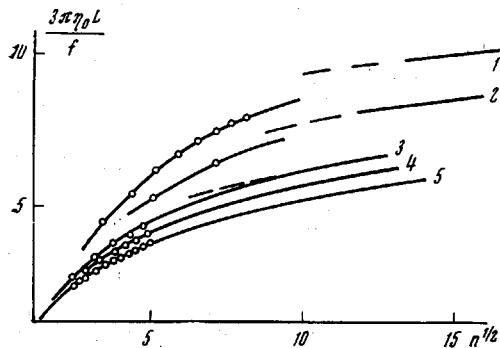


Рис. 5. Зависимость  $3\pi\eta_0 L / f$  от  $n^{1/2}$  для модели жесткой звезды: 1—5 — вычислены по соотношению (6) для  $v = 8, 6, 4, 3$  и  $2$ ; точки — результат суммирования

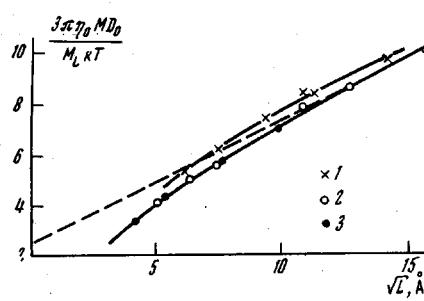


Рис. 6. Зависимость величины  $3\pi\eta_0 MD_0 / M_L kT$  от  $\sqrt{L}$  для бесконечно разбавленных растворов ПОПП в  $CCl_4$ : 1 — триоли; 2 — диолы, 3 — моноолы

Интересно отметить, что соотношения (5) и (6) дают различную зависимость  $f_p$  от  $v$ . Действительно, для гауссовых цепей при любых молекулярных весах  $f_{\text{лин}} > f_p$ , в то время как для модели «жесткой» звезды  $f_p = f_{\text{лин}}$  при  $L \rightarrow \infty$ . В области средних значений  $L$  соотношения (5) и (6) дают близкие результаты.

#### Обсуждение экспериментальных данных

**Исследование коэффициентов самодиффузии низкомолекулярных полимеров в разбавленных растворах.** Полученные экспериментальные данные в области  $\varphi_2 \rightarrow 0$  позволяют определить конформационные и гидродинамические свойства отдельной полимерной цепи, так как межмолекулярным взаимодействием между полимерными цепями в этом случае можно пренебречь.

На рис. 6 приведены зависимости  $3\pi\eta_0 L / f_0 = 3\pi\eta_0 LD_0 / kT$  как функции контурной длины  $L$  для исследованных образцов ПОПП. Величина  $L$  определялась по соотношению  $L = M / 16,6 \text{ \AA}$ , где 16,6 — молекулярный вес единицы длины  $M_L$  цепи ПОПП.

Приведенные данные свидетельствуют о том, что коэффициенты самодиффузии линейных цепей  $D_{\text{оп}}$  в моноолах и диолах совпадают и несколько меньше (5—8%) величин  $D_{\text{оп}}$  для разветвленных цепей в триолах. Отношение  $D_{\text{оп}} / D_{\text{оп}}$  для модели звезды с гибкими лучами равно 1,05. Модель звезды с жесткими лучами в исследованной области молекулярных весов дает  $D_{\text{оп}} / D_{\text{оп}} = 1,11 - 1,06$ . Таким образом, качественное и количественное различие между  $D_{\text{оп}}$  и  $D_{\text{оп}}$  описывается моделью звезды как с гибкими, так и жесткими лучами.

Зависимость  $D_0$  от  $M$  для линейных макромолекул позволяет по соотношениям (2) — (4) определить величины  $A$  и  $a$ . По наклону зависимости  $3\pi\eta_0 LD_0 / kT$  от  $L$  ( $L > 100 \text{ \AA}$ ) (см. соотношение (4)) можно определить величину  $A$ . Для молекул ПОПП она равна  $(14 \pm 3) \text{ \AA}$ . Число мономеров в сегменте равно 4, а среднее число единичных связей (C—C и C—O) — 12.

Эти значения термодинамической жесткости близки к значениям  $A$ , полученным ранее [16, 17] при изучении гидродинамических и оптических свойств ПОПП в хлороформе.

Отрезок, отсекаемый на оси ординат асимптотой зависимости  $3\pi\eta_0 LD_0 / kT$  от  $L (L \gg 2A)$ , равен

$$\left[ \frac{3\pi\eta_0 L}{kT} D_0 (L > 2A) \right]_{L \rightarrow 0} = \frac{b}{a} + 2,3 \lg \frac{A}{b} - 1,29 \quad (7)$$

Знание величины этого отрезка, а также  $A$  и  $b$  позволяет определить величину  $a$ . Если среднюю величину проекций длин связей С–С и С–О на направление полимерной цепи взять равной  $1,17 \text{ \AA}$ , то  $a = (1,1 \pm 0,3) \text{ \AA}$ .

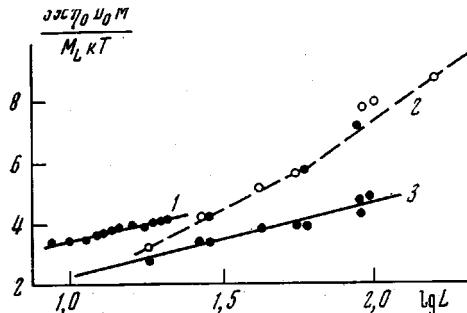


Рис. 7. Зависимость величины  $3\pi\eta_0 MD_0 / M_L kT$  от  $\lg L (\text{\AA})$  для бесконечно разбавленных растворов:

1 — предельные углеводороды, 2 — ПОПП в  $\text{CCl}_4$  (моноолы и диолы), 3 — зависимость первой части соотношения (8) от  $\lg L$  для ПОПП в  $\text{CCl}_4$

Если же за единицу расстояния в макромолекуле ПОПП взять длину мономерного звена  $b = 3,5 \text{ \AA}$ , то  $a = (1,3 \pm 0,4) \text{ \AA}$ .

#### Исследование зависимости

$$\frac{3\pi\eta_0 L}{f_0} - 0,5 \frac{L - 2b}{A} = \frac{b}{a} + \ln \frac{L}{b} - 0,43 \quad (8)$$

от  $\lg L$  также позволяет определить величину  $a$ . На рис. 7 приведены зависимости  $3\pi\eta_0 LD_0 / kT - 0,5 (L - 2b) / A$  от  $\lg L$  для изученных линейных молекул ПОПП. При  $b = 17 \text{ \AA}$   $a = (2 \pm 0,3) \text{ \AA}$ , при  $b = 3,5 \text{ \AA}$   $a = (2,1 \pm 0,3) \text{ \AA}$ . На этом же рисунке приведены зависимости  $3\pi\eta_0 LD_0 / kT$  от  $\lg L$  для предельных углеводородов в  $\text{CCl}_4$ , изученные этим же методом. При  $b = 1,25 \text{ \AA}$   $a = 0,8 \text{ \AA}$ ; при  $b = 2,5 \text{ \AA}$   $a = 1,1 \text{ \AA}$ . Малая чувствительность величин  $a$  к выбору единичных размеров полимерной цепи  $b$  позволяет надежно определять размеры эффективного гидродинамического поперечника цепи.

Полученные значения  $a$  близки к реальным размерам поперечника полимерных цепей, а соотношения (2)–(4) описывают зависимость диффузии полимерной цепи от молекулярного веса олигомеров до высокомолекулярных образцов. Это еще раз свидетельствует о возможности макроскопической гидродинамики описывать диффузионное движение полимерных цепей, размеры которых (олигомеры) сопоставимы с размерами молекул окружающего растворителя.

Исследование коэффициентов самодиффузии низкомолекулярных полимеров при  $\varphi_2 = 1$ . В работе [1] при исследовании самодиффузии предельных углеводородов было предложено, что коэффициент поступательного трения  $f$  длинных цепных молекул может быть выражен в виде произведения «локальной вязкости»  $\eta^*$ , определяемой скоростью движения (подвижностью) единичных звеньев цепи; статистического множителя  $F$ , учитывающего взаимозависимость движения звеньев отдельной полимерной цепи, а также фактора  $\Phi$ , учитывающего корреляцию движений соседних макромолекул

$$f = \eta^* F \Phi \quad (9)$$

Величина  $\eta^*$  определяется величиной «свободного объема» [18], а  $F$  равна

$$F = \frac{f_0}{\eta_0} = \frac{kT}{D_0 \eta_0} \quad (10)$$

Величина  $\Phi$  при  $\varphi_2 \rightarrow 0$ , а также для сферических молекул равна единице [1].

Для низкомолекулярных парафинов были экспериментально определены зависимости

$$\eta^* = 6,3 \cdot 10^{-4} \cdot e^{\frac{0,37}{v}} \quad (11)$$

$$\Phi = 0,26 + 0,37 \cdot \frac{L}{b} \quad (12)$$

где  $v$  — доля свободного объема в жидкости.

Если считать, что соотношение (12) справедливо ( $\Phi \sim L$ ) и для других полимеров, то для выяснения количественной зависимости  $D_1$  от  $L$  и влияния структуры цепи удобно рассматривать величину

$$\frac{D_1 L}{D_0} = \frac{\eta_0 L}{\eta^* \Phi} \quad (13)$$

Эта величина должна определяться только межмолекулярными взаимодействиями и не должна зависеть от корреляции внутри- и межмолекулярного сегментального движения.

На рис. 8 приведены зависимости  $D_1 L / D_0 = \eta_0 / \eta^* \cdot L / \Phi$  от  $L$  для предельных углеводородов и изученных образцов ПОПП.

Величина  $D_1 L / D_0$  для предельных углеводородов убывает с ростом молекулярного веса, что связано с увеличением «локальной» вязкости с ростом  $M$ , так как с ростом  $M$  уменьшается доля свободного объема ( $1/v = 4,85 - 15b/L$ ,  $6 < L/b < 64$ ,  $35^\circ$ ). Если учесть это изменение «локальной» вязкости и исследовать зависимость величины  $D_1 \eta^* L / D_0 \eta_0 = L / \Phi$  от  $L$ , то получаемая зависимость  $L / \Phi$  не меняется с ростом  $M$  (прямая 7). На рис. 8 пунктиром (кривая 1) приведена зависимость  $D_1 L / D_0$  от  $L$ , рассчитанная по соотношениям (10)–(13) для предельных углеводородов.

В работе [19] были изучены процессы самодиффузии низкомолекулярных полиэтиленов ( $300 < M < 6000$ ) при  $150^\circ$  методом спинового эха. На рис. 8 приведены зависимости  $D_1 L / D_0$  от  $L$  (для прямой 2 значения  $D_0$  были рассчитаны с помощью соотношений (2)–(4) и экспериментальных значений гидродинамических и конформационных параметров полиэтиленовой цепи [1, 11]). Так как величина  $\eta^*$  в этой области температур и при  $M > 300$  практически не зависит от  $M$ , то наблюдаемое постоянство величины  $D_1 L / D_0 = (\eta_0 / \eta^*) (L / \Phi)$  при изменении  $L$  свидетельствует о том, что  $\Phi \sim L$  в этой области молекулярных весов так же, как и в области  $70 < M < 200$  (соотношение (12)) \*.

Соотношение (11) и экспериментальные данные по плотности парафинов (18) позволяют определить величину  $\eta^*$  при  $150^\circ$ . Зная  $\eta^*$ , можно определить и величину  $\Phi$  при  $150^\circ$  по данным работы [19]. Величина  $\Phi \approx 0,1L/b$  при  $150^\circ$ , в то время как при  $35^\circ \Phi \approx 0,37L/b$  (формула (12)). Это позволяет качественно оценить температурную зависимость  $\Phi$  для парафиновых цепей. Считая, что для зависимости  $\Phi(t)$  выполняется закон Аррениуса, получаем энергию активации  $U_\Phi \sim 1,5 \text{ ккал/моль}$ . Энергия

\* Соотношение (9) с  $\Phi \sim L$  описывает зависимость коэффициента самодиффузии полимеров в массе и при более высоких молекулярных весах. Для полизопрена ( $10^{-3} M = 8-24$ ) было получено  $D_1 \sim M^{-1,31}$  [20], что близко к зависимости  $D_1$  от  $M$ , вытекающей из формулы (9).

активации  $U$  для величины  $D_1$  равна 3,5 ккал/моль [19]. Это означает, что  $U$  для «локальной вязкости»  $\eta^* \approx 2$  ккал/моль.

На рис. 8 приведены также и зависимости  $D_1 L / D_0$  от  $L$  для ПОПП (кривые 3–5). Сопоставление полученных данных дляmonoолов, диолов и триолов, а также для предельных углеводородов наглядно характеризует влияние водородной связи на коэффициент самодиффузии  $D_1$ . С ростом числа групп OH, приходящихся на одну молекулу, величина  $D_1 / D_0$  при

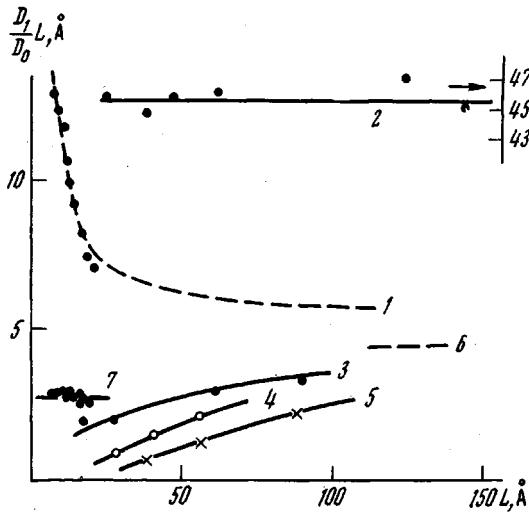


Рис. 8. Зависимость величины  $D_1 L / D_0$  от  $L$  для предельных углеводородов при 35° (1) и 150° (2); для ПОПП (монооловы, диоловы, триоловы) (3–5); экстраполяционная величина  $D_1 L / D_0$  ( $x \rightarrow 0$ ) (6); величина  $D_1 / D_0 \cdot \eta^* / \eta_0 L$  для предельных углеводородов (7)

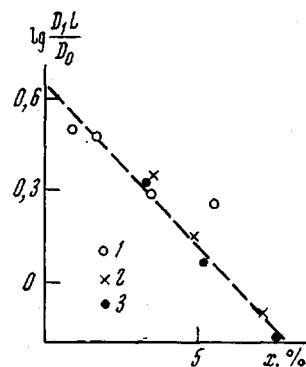


Рис. 9. Зависимость  $\lg D_1 L / D_0$  от  $x$  для ПОПП для моноолов (1), диолов (2) и триолов (3)

том же  $M$  уменьшается. Зависимость величины  $D_1 / D_0 \cdot L$  от  $L$  выражается кривой с насыщением, причем зависимости  $D_1 L / D_0$  от  $L$  для моно-, ди- и триолов с ростом  $L$  имеют тенденцию сходиться. Это характеризует уменьшение влияния гидроксильной группы OH на молекулярное движение ПОПП. Считая, что в изученной области  $M$  ( $M > 300$ ) диффузия ПОПП описывается соотношениями (9), (10) с  $\Phi \sim L$ , наблюдаемая зависимость  $D_1 L / D_0$  от  $L$  характеризует зависимость межмолекулярных взаимодействий, определяющих величины  $\eta^*$  и  $\Phi / L$ , от  $M$ , что позволяет количественно оценить влияние водородной связи на скорость движения единичных элементов полимерной цепи ПОПП.

На рис. 9 приведена зависимость  $\lg (D_1 L / D_0)$  от мольной доли гидроксильных групп  $x$ . Полученное линейное соотношение

$$\lg \left[ \frac{D_1}{D_0} L (\text{\AA}) \right] = 0,65 - 10,6x \quad (14)$$

для моно-, ди- и триолов ПОПП характеризует тот факт, что диффузионные процессы ПОПП в массе определяются мольной долей гидроксильных групп, а также молекулярным весом и практически не чувствительны к разветвленности движущейся полимерной цепи.

На рис. 8 приведено предельное значение  $D_1 L / D_0$  при  $x = 0$ , полученное из соотношения (14), которое определяет значение  $D_1$  при отсутствии гидроксильных групп.

Таким образом, наличие групп OH приводит к увеличению энергии межмолекулярного взаимодействия. Изменение эффективной энергии активации диффузионного движения ПОПП  $\Delta U_d$  при изменении  $x$  описы-

вается соотношением ( $300 < M < 4000$ ), определенным из уравнения (14)

$$\Delta U_D = 14.6x$$

Такая же линейная связь между  $x$  и энергией активации вязкого течения  $U_n$  получается и при исследовании температурной зависимости вязкости ПОПП. Эта зависимость описывается уравнением (для триолов) по данным работы [20] ( $M > 300, 35^\circ$ ).

$$U_n = (7 + 20x)$$

### Выводы

1. Изучены коэффициенты самодиффузии полиоксипропиленполиолов (ПОПП) и их растворов в  $CCl_4$  методом спинового эха при изменении молекулярного веса от 300 до 4000 при различном числе гидроксильных групп.

2. Получены теоретические соотношения между коэффициентом диффузии при бесконечном разведении и молекулярным весом, которые позволяют описать имеющиеся экспериментальные данные и определить конформационные и гидродинамические параметры цепей ПОПП.

3. Проведен расчет для коэффициента поступательного трения жестких разветвленных звезд. Полученный результат находится в хорошем согласии с экспериментальными данными.

4. Анализ экспериментальных данных по коэффициентам самодиффузии ПОПП в массе позволяет оценить влияние гидроксильной группы на молекулярное движение ПОПП.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
8 II 1971

### ЛИТЕРАТУРА

1. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Сборник ЯМР, IV, Изд-во ЛГУ, 1971.
2. J. G. Kirkwood, J. Polymer Sci., 12, 1, 1954.
3. Д. Райзман, Д. Кирквуд, Сб. Реология, Изд-во иностр. лит., 1962.
4. Н. Сагг, Е. Purcell, Phys. Rev., 94, 630, 1954.
5. О. Ф. Безруков, Диссертация, 1968.
6. О. Ф. Безруков, Б. П. Николаев, В. П. Фоканов, Сборник ЯМР, III, Изд-во ЛГУ, 1968.
7. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 1331, 1969.
8. В. П. Будтов, Высокомолек. соед., B12, 436, 1970.
9. I. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., 37, 1425m, 1962.
10. I. Riseman, J. Kirkwood, J. Chem. Phys., 18, 512, 1950.
11. P. Plory, R. Jernigan, J. Chem. Phys., 42, 3509, 1965.
12. Z. Paul, R. Mazo, J. Chem. Phys., 48, 1405, 1968.
13. W. Stockmayer, M. Fixman, Ann. N. Y. Acad. Sci., 57, 334, 1953.
14. W. Philipoff, E. Torgvist, J. Polymer Sci., C23, 881, 1968.
15. В. Н. Цветков, С. Я. Магарик, Т. Кадыров, Л. Н. Андреева, Высокомолек. соед., A10, 943, 1968.
16. С. И. Кленин, В. Л. Мицгал, С. В. Бушин, В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., 8, 882, 1966.
17. В. Н. Цветков, Т. И. Гармонова, Р. П. Станкевич, Высокомолек. соед., 8, 980, 1966.
18. A. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1034, 1471, 1951; 23, 236, 418, 1952.
19. D. McCall, D. Douglass, J. Chem. Phys., 30, 771, 1959.
20. С. Е. Бреслер, Р. М. Захаров, С. В. Кириллов, Высокомолек. соед., 3, 1072, 1961.
21. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петров, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., A11, 213, 1969.

### STUDY OF THE SELF-DIFFUSION IN POLYOXYPROPYLENE POLYOLS AND THEIR SOLUTIONS IN $CCl_4$ BY MEANS OF THE NUCLEAR SPIN ECHO TECHNIQUE

O. F. Bezrukov, V. P. Budtov, V. P. Fokanov

Summary

The self-diffusion of polyoxypropylene mono-, di- and triols in  $CCl_4$  ( $M = 300-4000$ ,  $\varphi_2 = 1-0.15$ ) has been studied by means of the NMR spin echo technique. The analysis of the experimental data permits to assess the effect of hydroxyl groups as well as of the intermolecular hydrodynamic interaction on the motion of chain molecules. Theoretical relations have been obtained for linear and branched macromolecules.