

**О ПАРАМЕТРАХ, ОПРЕДЕЛЯЮЩИХ КОНЦЕНТРАЦИОННУЮ
ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ
РАСТВОРИТЕЛЯ В ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ**

B. P. Будтов

Известно, что концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии молекул растворителя [1—3] описывается параметрическим уравнением, полученным на основе теории «свободного объема» с использованием закона аддитивности при вычислении доли «свободного объема» при смешении растворителя и полимера. Однако было показано [3, 4], что наблюдается значительное различие между теоретическими и экспериментальными величинами в этих соотношениях. Качественно [4] это было связано с различием кинетических единиц полимерных цепей и молекул растворителя. Аналогичный результат был получен и при рассмотрении концентрационной зависимости дипольно-сегментальной релаксации в растворах полимеров [5].

В данной работе проводится расчет некоторых параметров, определяющих концентрационную зависимость «локальной» подвижности в растворах полимеров, позволивший количественно оценить различия кинетических единиц цепной макромолекулы растворителя.

Ранее [4] было получено соотношение для вероятности молекулярных перегруппировок в растворах полимеров, учитывающее различие кинетических единиц полимера и растворителя

$$P = \exp \left\{ - \frac{B \left[1 + \varphi h \left(\frac{v_2^*}{v_1^*} - 1 \right) \right]}{f_1(1-\varphi) + \varphi(f_2 + f_e)} \right\}, \quad (1)$$

где f_1, f_2, v_1^*, v_2^* — доли «свободного объема» и размеры «критических полостей» растворителя и полимера, φ — объемная доля полимера, f_e — доля «локального» свободного объема, возникающего при внедрении молекулы растворителя в полимер, B — параметр, равный отношению «критической полости» к собственному объему молекул растворителя, h — параметр, характеризующий кооперативность молекулярной перегруппировки.

Введение этих (h, f_e), фактически феноменологических параметров, позволило описать экспериментальные данные. Действительно, для коэффициента самодиффузии было получено ([4], см. также [1, 6])

$$\ln \frac{D_0}{D} = \frac{B^* \beta^* \varphi}{f_1(f_1 - \beta^* \varphi)}, \quad (2)$$

то $D_0 = D$ при $\varphi \rightarrow 0$, а β^* и B^* равны

$$B^* = B \left[1 + \frac{f_1}{\beta^*} h \left(\frac{v_2^*}{v_1^*} - 1 \right) \right] \quad (3)$$

$$\beta^* = f_1 - f_2 - f_e \quad (4)$$

Соотношения (3) и (4) описывают экспериментальные данные: $B^* \neq B$ и $\beta^* \neq f_1 - f_2$ [4, 5, 7] и дают качественную связь между наблюдаемыми отклонениями и структурой молекул. Однако количественные соотношения между f_e , h и молекулярными параметрами не были установлены.

Знаменатель соотношения (1) характеризует долю «свободного объема» и связан с равновесными свойствами системы. Теория равновесных термодинамических свойств развита значительно лучше теории кинетических. В работах Пригожина, а впоследствии в работах Флори, Бонди, Петерсо-

на [8–11] была развита термодинамика полимерных растворов цепных молекул, сегменты которых отличаются по размерам. В этих работах опирают с «приведенными» величинами.

Сопоставление экспериментальных данных для широкого класса низко- и высокомолекулярных веществ показало, что для приведенной плотности $\bar{\rho}$ справедливо эмпирическое соотношение [9]

$$\bar{\rho} = 0,726 - 0,248\bar{T} - 0,019\bar{T}^2 \quad (5)$$

Поскольку $\bar{T} < 1$ (например, приведенная температура стеклования $\bar{T}_c < 0,02 - 0,04$ [12]), то в большинстве случаев можно ограничиться только первыми двумя слагаемыми. Тогда получаем для доли свободного объема

$$f \approx 0,472(\bar{T} - \bar{T}_0), \quad (6)$$

где \bar{T}_0 — приведенная температура, при которой при бесконечно медленном охлаждении жидкость переходит в стеклообразное состояние. Поскольку $\bar{\rho}(\bar{T})$ является универсальной зависимостью, то для вычисления f раствора достаточно рассчитать \bar{T} для смеси жидкостей. Такие расчеты были выполнены в работах [8, 10]. Качественно результаты этих работ совпадают. Для анализа удобнее воспользоваться соотношением [11]

$$\bar{T}_{cm} = \frac{\varepsilon_1 \bar{T}_1 (1 - \varphi) + \varepsilon_2 \bar{T}_2 \varphi}{(1 - \varphi) \varepsilon_1 + \varphi \varepsilon_2 + \varphi (1 - \varphi) \varepsilon_1 (2\theta_1 - 9\rho_1^2)}, \quad (7)$$

где \bar{T}_i , ε_i — приведенные температуры и энергии взаимодействия компонент, а θ_1 и ρ_1 равны

$$2\varepsilon_1\theta_1 = 2\varepsilon_{12} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 \quad (8)$$

$$\rho_1 = \frac{r_2}{r_1} - 1, \quad (9)$$

где ε_{12} — энергия взаимодействия компонентов между собой, r_1 и r_2 — радиусы элементарных единиц компонентов. После проведения вычислений с использованием соотношений (6) и (7), получаем (ограничиваясь слагаемыми, пропорциональными φ) для β^*

$$\beta^* = (f_1 - f_2) \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} + f_1 (2\theta_1 - 9\rho_1^2) \quad (10)$$

Соотношение (10) показывает, что, действительно, $\beta^* \neq f_1 - f_2$ в соответствии с экспериментальными данными и соотношением (4).

Для расчета ε_i были использованы параметры растворимости δ_i [13]. Результаты расчетов по экспериментальным значениям β^* и $f_1 - f_2$ приведены в таблице. Необходимо отметить, что величина θ_1 для дисперсионного взаимодействия равна $\theta_1 = -\frac{1}{8} \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - 1 \right)^2$ и для рассматриваемых систем очень мала. Мы принимаем $\theta_1 \approx 0$. Величины $(f_1 - f_2) \left(\frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - 1 \right)$

и $(f_1 - f_2) \frac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} - \beta^*$ характеризуют для изученных систем влияние энергетических ($\varepsilon_2 \neq \varepsilon_1$) и структурных ($r_2 \neq r_1$) различий между кинетической единицей макромолекулы и молекулой растворителя на концентрационную зависимость «локальной» подвижности в растворах полимеров. Основные отличия между β^* и $f_1 - f_2$ определяются структурным несоответствием кинетических единиц, при этом $r_2/r_1 < 1,5$ (таблица).

Приведенные данные можно разделить на три группы. Для первой группы, которую составляют полиизобутилен (ПИБ) — n -алканы, наблюдается систематическое уменьшение r_2/r_1 с ростом длины предельного углеводорода. Структурные диффузионные единицы ПИБ и тридекана,

Характеристика исследованных систем полимер — растворитель

Полимер	Растворитель	f_e	$\left(\frac{B^*}{B} - 1\right) \frac{\beta^*}{f_1}$	B	Литература	δ_i	$\left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1\right)$	$\left(f_1 - f_2\right) \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - 1\right)$	$\left(f_1 - f_2\right) \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - \beta^*$	r_2/r_1	h
ПИБ	—	—	—	—	—	7,95	—	—	—	—	—
»	Гептан	0,13	0,92	0,69	[4]	7,48	0,03	0,16	1,42	0,29	
»	Декан	0,07	0,48	0,82	[4]	7,77	0,008	0,78	1,33	0,26	
»	Тридекан	0,01	0,0	0,91	[4]	7,90	0,002	0,012	1,00	0	
»	Гексадекан	0,00	0,0	0,99	[3]	7,99	0,001	0,00	1,0	0	
»	Толуол	0,05	0,57	0,55	[4]	8,97	-0,035	0,015	1,12	0,37	
Натуральный каучук	»	0,07	0,59	15	[7]	8,4	-0,03	0,04	1,29	0,2	
Полистирол	»	0,12	0,69	15	[4]	8,83	-0,008	0,11	1,49	0,15	
Полиметилметакрилат	»	0,12	0,89	15	[4]	9,3	0,01	0,13	1,51	0,16	
Полигексилметакрилат	Гексадекан	0,044	—	—	[3]	8,6	0,03	0,07	1,22	—	
Полиоктилметакрилат	»	0,054	—	—	[3]	8,4	0,02	0,07	1,2	—	
Полидодецилметакрилат	»	0,058	—	—	[3]	8,2	0,008	0,066	1,18		

тексадекана практически совпадают, как это было предсказано в [4]. Во второй группе (толуол в различных полимерах) величина r_2/r_1 растет с увеличением боковых радикалов. Для третьей группы (гексадекан — полиалкилметакрилаты) величина r_2/r_1 изменяется незначительно от гексилдо додецилакрилата. Это свидетельствует о том, что такие длинные и гибкие боковые группы участвуют в молекулярном движении практически независимо от основной цепи.

Числитель соотношений (1) определяется сугубо кинетическими свойствами, кооперативностью движения и на данном этапе развития физики жидкого состояния не может быть количественно вычислен, поэтому величина h входит как неопределенный параметр. Тем не менее интересно экспериментально оценить его. В первом приближении можно считать, что

$$\frac{v_2^*}{v_1^*} = \frac{B_2}{B} \cdot \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (11)$$

Далее, величина B_2 для ПИБ равна B для гексадекана, т. е. единице.

Для оценки примем также $B_2 = 1$ и для других полимеров. Тогда можно рассчитать параметр h для исследованных систем. Он равен 0—0,37, т. е. лежит в ожидаемых пределах (0—1) (таблица).

Таким образом, проведенный расчет позволил связать введенный ранее феноменологический параметр f_e с различием в кинетических единицах цепных макромолекул и молекул растворителя, а также оценить и величину h .

Охтинское научно-производственное объединение
«Пластполимер»

Поступила в редакцию
31 V 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsuomoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
2. P. M. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965; 8, 1908, 1966.
3. R. Moore, J. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
4. О. Ф. Бевзуков, В. П. Будтов, Б. П. Николаев, В. П. Фоканов, Высокомолек. соед., A13, 876, 1971.
5. В. П. Будтов, А. М. Лобанов, Высокомолек. соед., A16, 622, 1974.
6. M. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 31, 1164, 1959; 52, 3038, 1970.

7. О. Ф. Бегруков, В. П. Будтоев, Б. П. Николаев, А. Д. Павлов, В. П. Фоканов, Сборник ЯМР, Изд-во ЛГУ, 1971, № 4, стр. 90.
8. J. Prigogine, N. Trappenrees, V. Mathot, Disc. Faraday Soc., 15, 93, 1953.
9. A. Bondi, J. Polymer Sci., A2, 3159, 1964.
10. P. Flory, R. Orwoll, A. Vrij, J. Amer. Chem. Soc., 86, 197, 1964.
11. D. Patterson, T. Somsynsky, J. Polymer Sci., 62, 5151, 1962.
12. M. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., 34, 120, 1961.
13. Справочник по физико-химии полимеров, Киев, 1971.

УДК 541.64 : 539.107

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИДИМИЛСИЛМЕТИЛЕНЕ

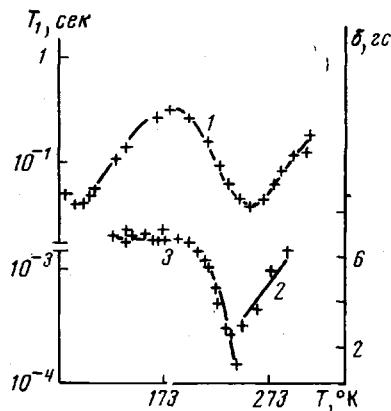
В. П. Григорьев, Н. В. Ушаков

Поликремнийуглеводородный полимер, полидиметилсилметилен (ПДСМ), структурный аналог полизобутилена $[-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-]_n$ — является каучуком с температурой стеклования -100° [1]. С целью изучения его релаксационных характеристик в настоящей работе выполнены измерения времени спин-решеточной релаксации T_1 и ширины линии поглощения δ ЯМР.

Измерения δ проводили на лабораторном спектрометре широких линий на частоте 18 Мец. Время T_1 определяли нулевым методом Карра — Парселла на частоте 27,5 Мец на установке, описанной в [2]. В небольшом температурном интервале измеряли также время спин-спиновой релаксации T_2 .

На температурной зависимости для δ , приведенной на рисунке, наблюдается обычный переход стеклования, а на зависимости T_1 обнаруживается помимо высокотемпературного минимума при 258° К, связанного с сегментальным движением, также и низкотемпературный минимум, вызванный реориентацией групп CH_3 . Обычно на основе экспериментальных данных для T_1 или δ определяются такие релаксационные параметры, как энергия активации E и время корреляции молекулярного движения. Для этого используются известные выражения Кубо — Томиты для T_1 [3] и Бломбергена — Парселла — Паунда для δ [4]. Полученные таким образом величины называются кажущимися и, как показано в работе [5], являются весьма ненадежными. Одной из причин этого расхождения является существование спектра времен корреляции.

В настоящей работе делается попытка определения действительных значений E и времени сегментального движения, а также параметра распределения δ следующим образом. Из работ [6] и [7] следует, что в случае симметричного распределения времен можно вычислить по экспериментальным данным для T_1 и δ два значения наивероятнейшего времени корреляции: τ_1 при температуре минимума T_1 и τ_2 при температуре, соответствующей ширине линии $\delta = 0,7 \delta_T$, где δ_T — ширина линии жесткой структуры. Если температурная зависимость описывается соотношением Аррениуса



Температурные зависимости времени спин-решеточной (1), спин-спиновой релаксации (2) и ширины линии поглощения (3) для ПДСМ

если температурная зависимость описывается соотношением Аррениуса

$$\tau = \tau_0 e^{E/RT} \quad (1)$$