

УДК 541.64:532.77

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ СПЕКТРОВ ВРЕМЕН РЕЛАКСАЦИИ РАЗБАВЛЕННЫХ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ

*B. P. Будтov*

Проведен расчет составляющих комплексного модуля сдвига и спектров времен релаксации для разбавленных растворов ПС, ПИБ, дифенилацетатцеллюлозы, полибензилглутамата. Исследовано влияние молекулярной массы, термодинамической жесткости, внутренней вязкости на указанные зависимости. Показано, что наличие внутренней вязкости (кинетической жесткости) приводит к существенному изменению концентрационной зависимости равновесной податливости. Предлагаются новые обобщенные параметры, позволяющие получить единые кривые для любого значения внутренней вязкости.

Метод двойного лучепреломления в осциллирующем сдвиговом поле позволяет определять вязкоупругие характеристики растворов полимеров. Особенностью этого метода является тот факт, что растворитель практически не дает вклада в наблюдаемый эффект, что способствует измерению растворов малых концентраций. При этом возникает возможность измерения в растворителях с малой вязкостью [1], что является существенным при анализе влияния «внутренней вязкости» на вязкоупругие характеристики цепной макромолекулы. Исследования велись в области частот  $\omega = 100 - 2 \cdot 10^5$  сек<sup>-1</sup>, а также  $\omega = 0$  (постоянный во времени градиент скорости), что дало возможность не прибегать к температурно-частотной суммированию.

В работах [2—4] были проведены измерения амплитуды  $|\Delta n_\omega|$  и фазы  $\phi$  осциллирующего двойного лучепреломления (ОДЛП) растворов гибкоцепных и жесткоцепных полимеров. В этих работах на основе полученных ранее данных проводится вычисление вещественной  $G'$  и мнимой  $G''$  составляющих модуля сдвига, а также спектра времен релаксации  $H$  изолированной цепной молекулы ПС, ПИБ, дифенилацетатцеллюлозы (ДФАЦ) и полибензилглутамата (ПБГ). Характеристика образцов, методика измерения излагаются в работах [1—4]. Необходимые данные об указанных системах приводятся ниже.

**Некоторые теоретические соотношения.** В работах [5, 6] для легко деформируемой изолированной цепи получено значение  $\Delta n_\omega$  ОДЛП

$$\lim_{g,c \rightarrow 0} \left( \frac{\Delta n_\omega}{gc\eta_0} \right)' = \left[ \frac{\Delta n_\omega^*}{gc\eta_0} \right] = [\Delta n'] - i[\Delta n''] = A \sum_{p=1}^N \frac{\tau_p}{1 + i\omega\tau_p}, \quad (1)$$

где  $[\Delta n']$  и  $[\Delta n'']$  — составляющие ОДЛП,  $g$  — градиент скорости,  $c$  — концентрация полимера,  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $A$  — константа для данной системы полимер — растворитель,  $N$  — число субцепей (или нормальных координат) в макромолекуле,  $\tau_p$ ,  $\tau_p^*$  — времена релаксации  $p$ -й нормальной координаты для идеально гибкой и с небольшой внутренней вязкостью цепной молекулы ( $1 \leq p \leq N$ ),  $i$  — мнимая единица. В области  $\omega\tau_i \leq 10^2$ ,  $\phi < 45^\circ$  различий между релаксацией ОДЛП и комплексной ха-

рактеристической вязкостью  $[\eta^*]$  не наблюдается, поэтому

$$\left[ \frac{\Delta n_\omega}{gc\eta_0} \right] = A'[\eta^*], \quad (2)$$

где  $A'$  — константа. По данным  $[\eta^*]$  легко рассчитываются и составляющие комплексного модуля  $G'$  и  $G''$

$$G' = A'' \omega c [\Delta n''] ; \quad G'' = A'' \omega c [\Delta n'] + \omega \eta_0, \quad (3)$$

где  $A''$  — константа. Для вычисления спектров времен релаксации использовали соотношения [7]

$$H = A_1 G' \frac{d \lg G'}{d \lg \omega} \Big|_{\omega=1/\tau} \text{ или } H = B_1 G'' \left( 1 - \left| \frac{d \lg G''}{d \lg \omega} \right| \right) \Big|_{\omega=1/\tau} \quad (4)$$

Величины  $A_1$  и  $B_1$  определяли по соответствующим формулам [7].

**Влияние внутренней вязкости цепи.** Ранее [2, 4] было показано, что обычно используемый параметр приведения по оси абсцисс (частоты)  $\omega \frac{M[\eta]\eta_0}{RT}$  ( $M$  — молекулярная масса), или  $\omega \frac{M(\eta-\eta_0)}{RTc}$  не применим для

цепных макромолекул с конечной внутренней вязкостью. Это связано со следующим обстоятельством. Для идеально гибкой цепи средняя величина времен релаксации  $\tau_0$ , определяемая из углов сдвига фазы (или углов ориентации  $\psi$  двойного лучепреломления)

$$\tau_0 = \left( \frac{\operatorname{tg} 2\psi}{g} \right)_{g \rightarrow 0} = \left( \frac{\operatorname{tg} \varphi}{\omega} \right)_{\omega \rightarrow 0} = (\tau_\omega)_{\omega \rightarrow 0} = \frac{\sum \tau_p^2}{\sum \tau_p}, \quad (5)$$

равна [8]

$$\tau_0 = 0,205 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} \quad (6)$$

Для кинетически жестких макромолекул (внутренняя вязкость значительно больше  $\eta_0$ ) наблюдаются аналогичные закономерности [9], только вместо 0,205 получен коэффициент 1,41 [9]. Для цепей с конечной внутренней вязкостью наблюдается иная зависимость  $\tau_0$  от молекулярной массы и концентрации. При малой внутренней вязкости по измерениям двойного лучепреломления в постоянном сдвиговом поле  $\tau_0$  выражается [9]

$$\tau_0 = a_1 \frac{M[\eta]\eta_0}{RT} + bM, \quad (7)$$

где  $a_1 = 0,13, 0,11, 0,34$  и  $b = 6,4 \cdot 10^{-10}, 5,3 \cdot 10^{-11}, 5,2 \cdot 10^{-9}$  для растворов ПММА [10], ПС [2], ДНК [11]. Во всем диапазоне соотношений  $\eta_0$  и внутренней вязкости зависимость  $\tau_0$  от  $\eta_0$  дается в работах [2, 10, 11].

Наличие внутренней вязкости макромолекулы существенно изменяет и зависимость  $\tau_0$  от  $c$ . Для идеально гибкой и абсолютно жесткой цепи замена  $\eta_0[\eta]$  на  $(\eta-\eta_0)/c$  достаточна для описания концентрационной зависимости  $a = \tau_0 c RT / M(\eta-\eta_0)$  — постоянная [12, 13]. Для цепей с конечной внутренней вязкостью величина  $a$  повышается с ростом с прямо пропорционально (рис. 1) [10, 14], проходит через максимум и в дальнейшем не зависит от  $c$  [15]. Таким образом, величина  $\tau_0$  точнее отражает релаксационные свойства макромолекул по сравнению с величиной  $M[\eta]\eta_0$ . Для приведения по частоте целесообразно использовать параметр  $\omega\tau_0$ . Надо отметить, что

$$a = \bar{I}_e = \frac{cRT}{M} I_e, \quad (8)$$

где  $I_e$  – равновесная податливость. Аналогичная  $a(c)$  зависимость  $\bar{I}_e$  от  $c$  наблюдалась в работах [16, 17]. Таким образом, если для идеально гибкой и кинетически жесткой цепей величина  $a=\bar{I}_e$  является просто числом, то для цепей с промежуточной внутренней вязкостью  $a$  – функция  $\eta_0[\eta]$  [2]. Тогда для равновесной податливости в общем случае имеем

$$I_e = \tau_0 / c \eta_0[\eta] \text{ или } I_e = \tau_0 / (\eta - \eta_0) \quad (8a)$$

Для получения приведенных динамических модулей  $G^*$  удобно воспользоваться соотношением  $G^* = G^* I_e$ . Ранее (например, [18]) использовалось построение  $G^* = G^* \frac{M}{cRT}$ . В более общем случае, включая и цепи с промежу-

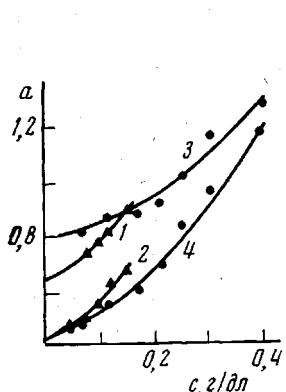


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость  $a$  от  $c$  для растворов ПММА в растворителях с  $\eta_0=6,6$  (1) и  $11,4$  (2) ( $M \cdot 10^{-6}=15,2$ ), 5 (3) и  $11,4$  (4) ( $M \cdot 10^{-6}=5,8$ )

Рис. 2. Зависимость  $G'$  и  $G''$  от  $\omega\tau_0$  для растворов ПС ( $c=0$ );  $M \cdot 10^6=75$  (1, 2), 4,6 (3, 4) (в тетрабромэтане и бромоформе) и 2,7 (в тетрабромэтане) (5) и теоретические кривые для модели с одним временем релаксации (6), по расчетам Зимма (7) и данные работы [22] (8)

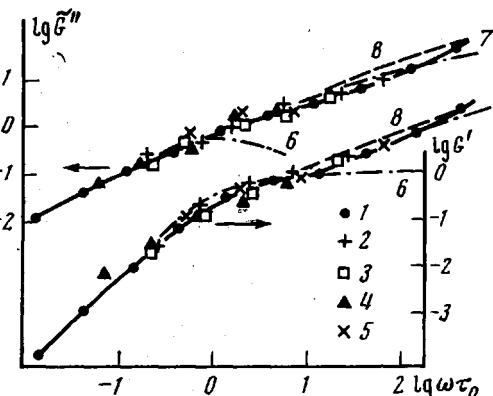


Рис. 2

точной внутренней вязкостью, составляющие комплексного модуля могут быть рассчитаны по соотношению

$$G' = \frac{G' \tau_0}{\eta_0 c [\eta]} \text{ и } G'' = \frac{(G'' - \omega \eta_0)}{\eta_0 c [\eta]} \tau_0 \quad (9)$$

Таким образом, зависимости вязкоупругих свойств разбавленных растворов от частоты необходимо рассматривать в координатах  $G'=f(\omega\tau_0)$ ,  $G''=f(\omega\tau_0)$ . Для идеально гибкой и абсолютно жесткой макромолекулы эти координаты переходят в обычные. Замена  $\omega M[\eta]\eta_0$  на  $\omega\tau_0$  позволила совместить кривые  $\Delta n_\omega / \Delta n_0 = f(\omega)$  для ПС разной молекулярной массы и в растворителях различной вязкости  $\eta_0$  [2], а также различных полимеров в умеренно концентрированных растворах [4].

Единая кривая была получена и для градиентной зависимости вязкости раствора в координатах  $g\tau_0$  [19]. Надо отметить, что близкие параметры приведения для описания вязкоупругих свойств расплавов полимеров были предложены в работах [20, 21].

На рис. 2 в приведенных координатах  $G'$  и  $G''$  от  $\omega\tau_0$  приведены данные для разбавленных растворов ПС трех фракций в нескольких растворителях ( $\eta_0=2-15 \text{ cPz}$ ,  $c=0,1-0,5 \text{ г/дл}$ ). Видно, что в таких координатах действительно наблюдается общая зависимость вязкоупругих свойств поли-

меров от приведенной частоты, хотя соотношение между вязкостью растворителя и внутренней вязкостью меняется в несколько раз. В то же время в обычных координатах такой обобщенной зависимости не наблюдается. Более того, в предложенных координатах наши данные совпадают с данными работы [22] для ПС в арохлоре ( $\eta_0=220 \text{ cpl}$ ), где макромолекулы ПС ведут себя как очень кинетически гибкие цепи. Факт однозначной зависимости вязкоупругих свойств растворов в предложенных координатах в растворителях  $\eta_0=2-220 \text{ cpl}$  свидетельствует о том, что спектр времен релаксации фактически одинаков (вернее, соотношение между  $\tau_p^*$  и  $\tau_{p+1}^*$ ) как для кинетически жестких, так и для кинетически гибких цепных мак-

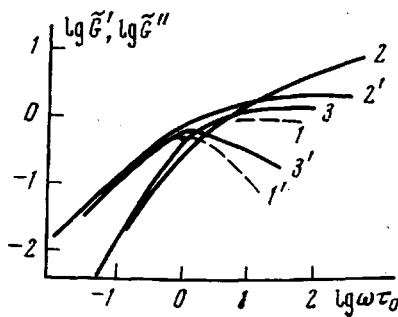


Рис. 3

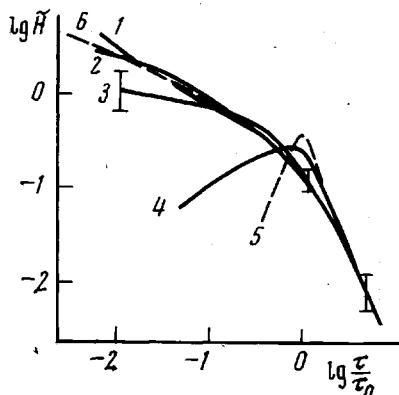


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $G'$  (1-3) и  $G''$  (1'-3') от  $\omega\tau_0$  для растворов ДФАЦ (2, 2'), ПБГ (3, 3') и теоретические кривые для модели с одним временем релаксации (1, 1')

Рис. 4. Зависимость  $H$  от  $\tau\tau_0^{-1}$  для ПС (1), ПИБ (2), ДФАЦ (3), ПБГ (4), 5 – одно время релаксации, 6 – расчет Зимма

ромолекул. Основное различие между такими макромолекулами заключается в абсолютной величине  $\tau_1^*$  (или  $\tau_0$ ) и связи этих величин с молекулярными параметрами.

На этом же рисунке приводятся и теоретические значения таких функций для модели с одним временем релаксации  $\tau_0$ . Видно, что при  $\omega < \tau_0^{-1}$  наблюдается полное соответствие экспериментальных и теоретических данных для модели с одним временем релаксации. Это означает, что движение макромолекулы полностью определяется максимальным временем релаксации и фактически не проявляются внутренние виды движения. При  $\omega\tau_0 > 1$  проявляются внутренние виды движения полимерной цепи. На рис. 2 приведены также зависимости вязкоупругих свойств по модели Зимма [8]. Видно, что экспериментальные данные очень близки к теоретическим зависимостям, хотя и несколько отличаются от них. Действительно, в интервале  $1 < \omega\tau_0 < 10$  наклон экспериментальных зависимостей близок к 0,5; при  $10 < \omega\tau_0 < 100$  – к 0,67, при  $\omega\tau_0 > 100$  он несколько больше 0,7.

В связи с влиянием внутренней вязкости на параметры приведения становятся ясными противоречия между данными различных авторов [22–28], а также этими экспериментальными данными и теоретическими результатами. Получение инвариантных зависимостей с помощью  $\omega M(\eta - \eta_0)$  для цепей с конечной внутренней вязкостью неприменимо и может приводить к неверным выводам о влиянии молекулярных параметров на вязкоупругие свойства цепи.

**Влияние термодинамической жесткости.** Были рассчитаны  $\tilde{G}'$  и  $\tilde{G}''$  для разбавленных растворов ДФАЦ ( $M=10^5$ ,  $c=0,05-0,5 \text{ г/дл}$ ) в ДМФ и ПБГ ( $M=3,17 \cdot 10^5$ ,  $c=3 \cdot 10^{-3} \text{ г/дл}$ ) в дихлорэтане и тетрабром-

этане \*. На рис. 3 приведены кривые, полученные по экспериментальным данным. Для разбавленных растворов ПБГ наблюдаются сравнительно небольшие отклонения экспериментальных данных от теоретических для модели с одним временем релаксации. Ранее [27, 31] изучались более концентрированные растворы ПБГ и было показано, что с ростом концентрации спектр времен релаксации значительно расширяется, что связывается с межмолекулярным взаимодействием анизодиаметрических частиц.

Для разбавленных растворов ДФАЦ наблюдается существенное отличие экспериментальных кривых от теоретических для модели с одним временем релаксации, что свидетельствует уже о наличии спектра времен релаксации. В то же время имеются отличия и от теоретических кривых для модели гауссовых субцепей [8]. В этой модели  $G'' > G'$ , тогда как эксперимент для ДФАЦ показывает, что при  $\omega\tau_0 > 10$  наблюдается обратное соотношение между  $G''$  и  $G'$ . Полученные данные могут быть рассмотрены как доказательство того, что число субцепей в молекуле ДФАЦ ограничено. Сопоставление с результатами расчета [5, 6] показывает, что число субцепей в ДФАЦ  $\sim 10$  и молекулярная масса субцепи в 2–3 раза больше молекулярной массы термодинамического сегмента.

На рис. 4 даны рассчитанные по обобщенным зависимостям  $G'$  и  $G''$  от  $\omega\tau_0$  приведенные спектры времен релаксации  $H$  для разбавленных растворов ПС, ДФАЦ, ПБГ, а также полидисперсного ПИБ \*\*. Вертикальными черточками показана погрешность экспериментальных данных. На этом же рисунке приведены спектры времен релаксации для модели гауссовых субцепей и модели с одним временем релаксации. Спектр времен релаксации для модели с одним временем релаксации получен за счет применения приближенных соотношений (4).

В области  $\tau \geq \tau_0$  все приведенные спектры времен релаксации  $H$  для изученных полимеров совпадают, несмотря на различия молекулярных масс, полидисперсности, внутренней вязкости, термодинамической жесткости. Надо отметить, что полученные зависимости  $H(\tau)$  для разбавленных растворов совпадают также и со спектрами в области умеренных концентраций ( $c \leq 10 \text{ г/дл}$ ) [4], а также высококонцентрированных растворов и расплавов полимеров [7, 18].

В области  $\tau < \tau_0$  наблюдаются уже внутренние виды движения. Наиболее четко (по нашим данным, в области малых концентраций) наблюдается влияние числа сегментов (уменьшение термодинамической жесткости при одной и той же молекулярной массе) на ширину спектра времен релаксаций. Для цепей с большой термодинамической жесткостью (ПБГ) экспериментальный спектр близок к спектру одного времени релаксаций. При уменьшении термодинамической жесткости (ПБГ < ДФАЦ < ПС) спектр времен релаксации значительно расширяется ( $M = 10^5 - 10^6$ ) и приближается к спектру времен релаксаций для модели гауссовых субцепей. Интересно отметить, что некоторые различия между  $H$  для конкретных полимеров (ПС, ДФАЦ) соответствуют результатам, полученным при изучении вязкоупругих свойств концентрированных растворов и расплавов [7, 18]: для производных целлюлозы наблюдается менее широкий спектр времен релаксации, чем для ПС. Такая качественная аналогия подтверждается и зависимостью  $\tau_0$  от  $\omega\tau_0$  для разбавленных растворов и расплавов гибкоцепных полимеров. Так, при  $c \rightarrow 0$  было получено [2, 4].

$$\tau_0/\tau_\infty = (1 + 1,63\omega\tau_0)^{0,05} (\omega\tau_0 \leq 100), \quad (10)$$

\* Величина термодинамической жесткости, измеряемая сегментом Куна, для ПС равна 20 Å [13], ДФАЦ – 180 Å [29], ПБГ – 2400 Å [30]. Число мономеров в сегменте 7, 9, 17 и 1200 соответственно.

\*\* Отношение средневесовой и среднечисленной молекулярных масс для этого образца равно 2,1.

а для расплавов и концентрированных растворов [21]

$$\tau_0/\tau_\omega = 1 + 0,3\omega\tau_0 \quad (\lg\omega\tau_0 < 7) \quad (11)$$

Близость показателей экспонент (0,95 и 1,0) характеризует и одинаковую зависимость спектра времен релаксации от величины времени релаксации. Это означает, что наибольшие времена релаксации  $\tau_1^*$ ,  $\tau_2^*$ ,  $\tau_3^*$ ..., характеризующие движение крупных участков макромолекул, связаны между собой одинаковым образом для растворов как малых, так и больших концентраций. Различие заключается в величине  $\tau_0$ , ее зависимости от молекулярных параметров, концентрации. Действительно, численные множители у приведенной частоты различаются (1,63 и 0,3). Несомненно, что этот вывод требует более тщательной проверки.

Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
2 XII 1974

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Пеньков, Оптика и спектроскопия, 10, 787, 1961.
2. В. П. Будтов, С. Н. Пеньков, Высокомолек. соед., А15, 43, 1973.
3. В. П. Будтов, С. Н. Пеньков, Ю. П. Вагин, Акуст. ж., 29, 809, 1973.
4. В. П. Будтов, С. Н. Пеньков, Высокомолек. соед., А15, 2790, 1973.
5. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 5, A-1, 179, 1967; B5, 113, 1967.
6. G. Thurston, A. Peterlin, J. Chem. Phys., 46, 4881, 1967.
7. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
8. B. Zimm, J. Chem. Phys., 24, 269, 1956.
9. R. Cerf, J. Phys. Rad., 19, 122, 1958.
10. В. Н. Цветков, В. П. Будтов, Высокомолек. соед., 6, 16, 1209, 1964.
11. J. Leray, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 57, 323, 1960.
12. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 12, 45, 1954.
13. В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекулы в растворе, «Наука», 1964.
14. В. П. Будтов, Вестник ЛГУ, 1964, № 4, 60.
15. H. Janeschitz-Kriegl, Advances Polymer Sci., 6, 170, 1969.
16. L. Holmes, K. Ninomiya, J. Ferry, J. Phys. Chem., 70, 2714, 1966.
17. А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Г. В. Виноградов, Механика полимеров, 1972, 896.
18. В. Филиппов, Сб. Физическая акустика, т. 2, «Мир», 1969.
19. В. П. Будтов, Н. Д. Нестерова, И. А. Стрелина, Вестник ЛГУ, 1966, № 22, 70.
20. Г. В. Виноградов, А. Я. Малкин, Г. В. Бережная, Высокомолек. соед., А13, 2795, 1971.
21. A. I. Isaev, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2123, 1973.
22. R. De Mallie, R. Birnboim, M. Friderick, I. Tschoegl, J. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 536, 1962.
23. C. Harrison, J. Lamb, A. Matheson, J. Phys. Chem., 68, 1074, 1964.
24. J. Lamb, A. Matheson, Proc. Roy. Soc., A281, 207, 1964.
25. J. Ferry, L. Holmes, J. Lamb, A. Matheson, J. Phys. Chem., 69, 346, 1965.
26. G. Thurston, J. Schrag, J. Chem. Phys., 45, 3373, 1966.
27. H. Tanaka, A. Sakanishi, M. Koneko, J. Furuschi, J. Polymer Sci., C 15, 313, 1966.
28. R. Moore, H. McSkimin, Сб. Физическая акустика, т. 6, «Мир», 1973.
29. Ю. А. Охрименко, Диссертация, 1970.
30. В. Н. Цветков, И. Н. Штеникова, Е. И. Рюмцев, В. С. Сказка, Высокомолек. соед., 7, 1112, 1965.
31. J. Tschoegl, J. Ferry, J. Amer. Chem. Soc., 86, 1475, 1964.