

УДК 541.64:532.72:539.199

САМОДИФФУЗИЯ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ ПОЛИСТИРОЛА

*Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д.,
Фаткуллин Н. Ф.*

Методом импульсного ЯМР исследована самодиффузия макромолекул фракционированных ПС в растворах CCl_4 и C_6D_6 в широком интервале концентраций и температур. Обнаружено существование спектра значений коэффициентов самодиффузии D , обусловленного флуктуациями зацеплений между макромолекулами. Средневзвешенный D является объективной характеристикой трансляционной подвижности макромолекул в исследованных системах. Концентрационные, молекулярно-массовые и температурные зависимости средневзвешенного D обсуждаются в рамках существующих теорий.

Фундаментальной величиной, характеризующей трансляционную подвижность макромолекул в расплавах и растворах, является коэффициент самодиффузии D . Один из прямых методов его измерения — импульсный ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. В настоящей работе указанным методом измерены D макромолекул фракционированных ПС в широком интервале концентраций и температур, проанализированы особенности измерения D в растворах полимеров и полученные закономерности.

Использовали растворы фракций ПС с $M_w/M_n < 1,2$ и со среднечисленными ММ $0,24 \cdot 10^6$; $0,38 \cdot 10^6$ и $1,36 \cdot 10^6$ в полностью дейтерированном бензole C_6D_6 объединения «Изотоп» и четыреххлористом углероде CCl_4 марки ч. д. а. Содержание ПС в растворах (его концентрацию c) варьировали от 1,7 до 480 кг на 1 м³ раствора. Температурный диапазон 30–70°. Обозначения и некоторые характеристики образцов приведены в таблице. Измерение D макромолекул производили по методике стимулированного эха [1] на частоте резонанса протонов 60 МГц с импульсным градиентом g магнитного поля, максимальная величина которого 30 Тл/м [2]. Время диффузии t_d изменялось от 10 до 400 мс. Для повышения отношения сигнал/шум использовали цифровое накопление сигнала эха.

Форма диффузионного затухания. Известно, что если образец характеризуется единственным D , то затухание амплитуды сигнала спинового эха в зависимости от амплитуды импульсного градиента g (диффузионное затухание $A(g^2)$) описывается соотношением [3]

$$A(g^2) = A(0) \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D t_d), \quad (1)$$

где $A(0)$ — амплитуда сигнала эха при величине импульсного градиента магнитного поля $g=0$, δ — длительность импульсов градиента, γ — гиromагнитное отношение для протона. В исследованных растворах, для всех фракций ПС при $c < 20$ кг/м³ наблюдаемое диффузионное затухание описывается выражением (1) при любых значениях t_d . Однако для растворов с концентрациями $c > 20$ кг/м³ диффузионное затухание $A(g^2)$ становится более сложным, зависящим от времени диффузии и может быть представлено в виде

$$A(g^2) = A(0) \sum_i p_i \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_i t_d), \quad (2)$$

где p_i — статистический вес экспоненты, характеризующейся коэффициентом самодиффузии D_i , а $i=1, 2, \dots, n$. Значение n зависит от времени t_d : при $t_d=10-30$ мс

Характеристики и обозначения исследованных растворов ПС

Образец	$M_n \cdot 10^{-6}$	$D_0 \cdot 10^{11},$ $\text{M}^2/\text{с}$	$K_f \cdot 10^4,$ $\text{м}^3/\text{кг}$	Образец	$M_n \cdot 10^{-6},$	$D_0 \cdot 10^{11},$ $\text{M}^2/\text{с}$	$K_f \cdot 10^4,$ $\text{м}^3/\text{кг}$
1	0,24	5,6	9,8	3	0,38	—	—
2	0,24	3,2	3,8	4	1,36	1,2	11

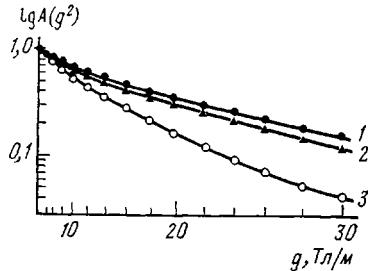
Примечание. Образец 1 исследовали в C_6D_6 , остальные — в CCl_4 .

с достаточной достоверностью n может быть положено равным двум. С увеличением t_d , как показывает разложение $A(g^2)$, проведенное по специальной программе на ЭВМ [4], n может быть существенно больше двух. Однако средневзвешенное значение D , определенное как $D = \sum_i p_i D_i$, не зависит от времени диффузии, т. е.

постоянно для данного образца, и совпадает с величиной D , определенной по начальному участку ($g \rightarrow 0$) неэкспоненциального диффузионного затухания (рис. 1).

Как указывалось ранее [5], наиболее вероятной причиной неэкспоненциальной формы диффузионного затухания (2) и зависимости его формы от времени t_d , наблюдавшихся в растворах полимеров, является наличие спектра значений D и процессов молекулярного обмена, когда одна и та же макромолекула в последовательные про-

Рис. 1. Диффузионные затухания сигнала спинового эха в растворе ПС с $M_n = 0,38 \cdot 10^6$ в CCl_4 при концентрации полимера $135 \text{ кг}/\text{м}^3$ и временах диффузии 10 (1), 200 (2) и 400 мс (3). Во всех случаях величина $\delta^2 t_d = 77 \cdot 10^{-9} \text{ с}^3$



межутки времени характеризуется различными коэффициентами самодиффузии из их набора.

В общем виде описание процессов самодиффузии в таких сложных системах в настоящее время отсутствует. Каргер [6] рассмотрел случай «двуихфазных» систем с наличием обмена между ними, где «фазы» характеризуются коэффициентами самодиффузии молекул D_1 и D_2 и их временами жизни в «фазах» τ_1 и τ_2 соответственно. Им было, в частности, показано, что диффузионный спад сигнала спинового эха в зависимости от времени t_d и величины импульсного градиента g является суммой двух экспонент вида

$$A(g^2, t_d) = p_1' \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_1' t_d) + p_2' \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D_2' t_d), \quad (3)$$

где p_1' , p_2' , D_1' и D_2' – искаженные обменом населенности и коэффициенты диффузии, зависящие сложным образом от τ_1 , τ_2 , D_1 , D_2 и g [6]. Можно, однако, показать справедливость следующего соотношения для любых скоростей обмена и значений t_d :

$$\frac{\partial (\lg A(g^2, t_d) / \gamma^2 \delta^2 t_d)}{\partial (g^2)} \Big|_{g=0} = p_1 D_1 + p_2 D_2 = p_1' D_1' + p_2' D_2' = D,$$

где p_1 и p_2 – истинные населенности обеих «фаз». Это означает, что значение D , определенное из начального участка ($g \rightarrow 0$) диффузионного затухания $A(g^2)$, не зависит от времени диффузии и является усредненной характеристикой поступательного движения макромолекул всей многофазной системы.

Касаясь вопроса о причине появления спектра значений коэффициентов самодиффузии в растворах монодисперсных полимеров, отметим, что, как предполагалось ранее [5], это может быть наличие зацеплений между макромолекулами. На примере расплавов полизтиленгликоля [7] было показано, что неэкспоненциальность $A(g^2)$ появляется в образцах, у которых $M \geq M_{kp}$, где M_{kp} ММ участка цепи между зацеплениями. Вместе с тем неэкспоненциальность $A(g^2)$ в растворах ПС отсутствует, когда концентрация полимера невелика ($c < 20 \text{ кг}/\text{м}^3$) и отсутствуют зацепления макромолекул. Таким образом, можно утверждать, что в растворах ПС достаточно большой ММ и концентрации существование спектра значений D макромолекул обусловлено наличием межцепочных зацеплений, имеющих стохастический характер. Поскольку исследование деталей этого процесса не являлось целью данной работы, в эксперименте определяли только средневзвешенные коэффициенты самодиффузии D , для которых строили концентрационные, молекулярно-массовые и температурные зависимости.

Измеренные зависимости $\lg D$ от $\lg c$ представлены на рис. 2. Видно, что при малых c величина D медленно убывает с ростом содержания полимера в растворе.

При больших c эта зависимость усиливается. При малых концентрациях значения D больше в растворах ПС в бензоле, по сравнению с растворами в CCl_4 , однако с увеличением содержания полимера их D уже слабо зависят от природы растворителя. При $c > 20 \text{ кг}/\text{м}^3$ для всех образцов тангенс α угла наклона касательной к кривой зависимости $\lg D(\lg c)$ меняется с ростом концентрации от 1 до 5. Причем в отличие от работ [8,

[9], где изучалась аналогичная система, но в существенно более узком интервале концентраций нам не удалось выделить достаточно протяженных линейных участков кривых с $\alpha=1,75$. Можно отметить лишь очень узкие области концентраций, где $\alpha=1,75$; так, для образца 4 такой наклон наблюдали вблизи $c \approx 25 \text{ кг}/\text{м}^3$, а для образцов 1 и 2 при $c \sim 60 \text{ кг}/\text{м}^3$.

Зависимости D от M_n для растворов различных концентраций представлены на рис. 3. Они могут быть удовлетворительно описаны выражением вида $D \sim M_n^{-\beta}$, где β — функция c . Зависимость параметра β от логарифма c показана на рис. 4. Видно, что вся кривая может быть условно разделена на три участка, на которых β слабо зависит от c и меняется от 0,5 до 0,7; изменяется сильно β от 0,7 до 2,5 и $\beta \approx 3$ и вновь слабо зависит от c . Поскольку для разбавленных растворов полимеров из теории Кирквуда — Райзмана [10] следует, что показатель $\beta=0,5-0,6$, растворы с концентрациями, соответствующими первому участку, можно рассматривать как разбавленные. Тогда, по всей видимости, растворы с концентрациями, соответствующими двум другим участкам, могут быть отнесены к полуразбавленным и концентрированным растворам соответственно.

Разбавленные растворы. Согласно теории Ямакавы [11], в области разбавленных растворов полимеров зависимость коэффициента трения f макромолекулы от концентрации в хорошем приближении может быть описана соотношением вида $f=f_0(1+K_f c)$, где f_0 — коэффициент трения при бесконечном разбавлении; K_f — постоянная, зависящая от ряда параметров, в том числе и от термодинамического качества растворителя. Тогда, согласно уравнению Эйнштейна, имеем

$$D^{-1}=D_0^{-1}(1+K_f c), \quad (4)$$

где D_0 — значение D при бесконечном разбавлении. Оказалось, что для образцов 1 и 2 при $c < 22 \text{ кг}/\text{м}^3$ и для образца 4 при $c < 16 \text{ кг}/\text{м}^3$ действительно существует линейная зависимость $D^{-1} \sim c$, из которой были определены значения D_0 и K_f , представленные в таблице. Величина D_0 изолированных клубков уменьшается с ростом ММ полимера, причем $D_0 \sim M_n^{0,57}$, как следует из теории Кирквуда — Райзмана с поправкой на эффект исключенного объема [12]. Значение D_0 ПС с $M_n=0,24 \cdot 10^8$ больше в бензоле, чем в CCl_4 . Оба этих растворителя считаются «хорошими» с термодинамической точки зрения. В самом деле, для непротекаемых клубков, к которым с некоторым приближением можно отнести рассматриваемые макромолекулы

$$K_f = \lambda A_2 M_n, \quad (5)$$

где A_2 — второй вириальный коэффициент; λ — функция исключенного объема, значение которой изменяется от 1,1 до 1,345 при переходе от хороших к θ -растворителю. Так как значение K_f для образцов 1 и 2 отличается в 2,6 раза, что не может быть объяснено только изменением λ из-за варьирования качества растворителя, остается предполагать, что A_2 образца 1 больше, чем образца 2. Это позволяет утверждать, что бензол — лучший растворитель для ПС, чем CCl_4 . Возрастание K_f с ростом M_n полимера также становится понятным, так как для растворов ПС $A_2 \sim M_n^{-0,2}$ [13]. Тогда из формулы (5) следует, что $K_f \sim M_n^{0,8}$, что удовлетворительно соглашается с экспериментальными результатами.

Полуразбавленные растворы. В соответствии с рис. 4 растворы ПС при $c \approx 20-200 \text{ кг}/\text{м}^3$ рассматриваются как полуразбавленные. В современной теории растворов макромолекул [14] полуразбавленными принято называть растворы при концентрациях $c^* < c < c^{**}$. Границная концентрация c^* определяется как

$$c^* \approx M/R_F^3, \quad (6)$$

где M — масса макромолекулы, R_F — радиус Флори (длина вектора между концами макромолекулы) при бесконечно большом разбавлении. Для оценки верхней критической концентрации c^{**} можно воспользоваться экспериментальными значениями, полученными в работе [8] для растворов ПС, где $c^{**} \approx 200 \text{ кг}/\text{м}^3$.

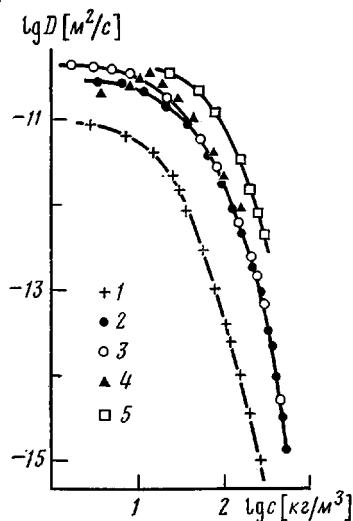


Рис. 2

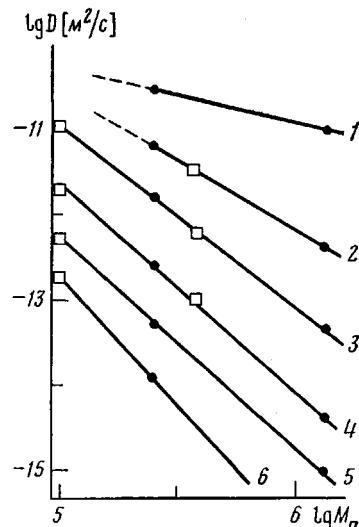


Рис. 3

Рис. 2. Концентрационные зависимости D для растворов ПС с $M_n = 1,36 \cdot 10^6$ в CCl_4 (1); $0,24 \cdot 10^6$ в CCl_4 (2) и C_6D_6 (3); $0,245 \cdot 10^6$ в C_6D_6 [9] (4) и $0,1 \cdot 10^6$ в CCl_4 [19] (5)

Рис. 3. Зависимости D от ММ при концентрациях ПС в растворе 2 (1), 50 (2), 100 (3), 200 (4), 300 (5) и 400 $\text{kg}/\text{м}^3$ (6)

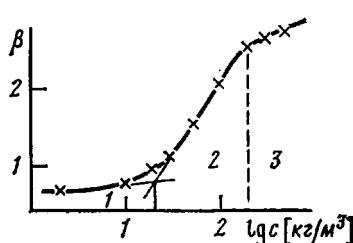


Рис. 4

Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра β в выражении $D \sim M^{-\beta}$

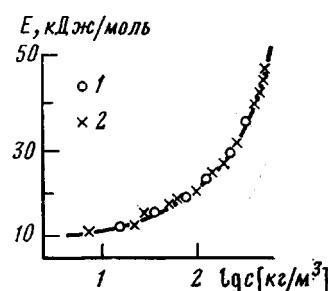


Рис. 5

Рис. 5. Концентрационная зависимость энергии активации самодиффузии макромолекул ПС с $M_n \cdot 10^{-6} = 1,36$ (1) и $0,24$ (2) в CCl_4

В этой области концентраций растворы макромолекул принято рассматривать как расплавы блобов [14]. Трансляционная подвижность макромолекул полностью определяется подвижностью и числом блобов, приходящихся на одну макромолекулу. При концентрациях $c > c^* N_e^{1/5}$, где N_e — число блобов, приходящихся на одну макромолекулу, необходимое для образования зацепления, полимерная система становится зацепленной. Основным теоретически ожидаемым механизмом самодиффузии является рептационный. Из теории динамического скейлинга следует следующее выражение для коэффициента D [14]

$$D \approx \frac{kTN_e}{6\pi\eta_0 R_F} \left(\frac{c}{c^*} \right)^{-1.75} \sim \frac{c^{-1.75}}{M^2}, \quad (7)$$

где η_0 — вязкость чистого растворителя. При концентрациях $c^* < c < c^* N_e^{1/5}$ в полимерной системе не образуется зацеплений, а самодиффузия макромолекул в растворе напоминает самодиффузию в расплавах с $M < M_{kp}$.

В работе [14] в качестве вероятного значения указывается $N_e \approx 200$, которое автор полагает равным числу мономеров макромолекулы, необходимому для образования зацепления в расплаве. Естественное, на наш взгляд, связывать N_e с количеством статистических сегментов Куна. Тогда для ПС $N_e \approx 25$ [12]. Для универсальности соотношения (7) необходимо существование достаточно широкого интервала концентраций c , удовлетворяющих неравенству

$$c^* N_e^{4/5} \ll c \ll c^{**} \quad (8)$$

Нетрудно показать, что для макромолекул ПС с $M = 10^5 - 10^6$ неравенство (8) выполняется нестрого. Действительно, например, для ПС с $M_n = 0,84 \cdot 10^6$ в хороших растворителях $R_f \approx 5,7 \cdot 10^{-8}$ см [12], $c^* \approx 2$ кг/м³, $c^* N_e^{4/5} \approx 50$ кг/м³. Поэтому трудно ожидать выполнения соотношения (7) на достаточно протяженном участке концентраций. Действительно, анализ экспериментальных данных рис. 2 показывает, что соотношение (7) выполняется лишь при $c \approx 25$ кг/м³ для ПС с $M_n = 1,36 \cdot 10^6$, при $c \approx 60$ кг/м³ с $M_n = 0,24 \cdot 10^6$ и при $c \approx 150$ кг/м³ с $M_n = 10^5$. В указанной же области концентраций наблюдается ожидаемая из выражения (6) зависимость $D \sim M^{-2}$ (рис. 4). Таким образом, мы видим, что теория динамического скейлинга дает лишь качественное описание самодиффузии макромолекул в растворах при концентрациях $c = 20 - 200$ кг/м³.

Температурные зависимости. Они удовлетворительно описываются уравнением типа Аррениуса с энергией активации самодиффузии E_D

$$D \sim \exp(-E_D/RT) \quad (9)$$

Величина E_D возрастает с ростом содержания полимера в растворе, причем при больших c ($c > 20$ кг/м³) эта зависимость наиболее сильная (рис. 5). Для исследованных ПС (образцы 1 и 4) значение E_D не зависит от ММ, что согласуется с аналогичными данными, полученными по результатам измерений вязкости [15], и показывает, что процесс самодиффузии макромолекул в растворе контролируется сегментальной подвижностью.

Из теории динамического скейлинга также следует, что энергия активации самодиффузии не зависит от ММ полимерной цепи и, более того, в хороших растворителях совпадает с энергией активации вязкого течения чистого растворителя (7). Так, для образцов 2 и 4 она должна быть равной $E_v = 13,5$ кДж/моль. Экспериментально наблюдаемые E_D совпадают с этой величиной лишь при $c \approx 10$ кг/м³. С ростом концентрации полимера энергия E_D существенно возрастает. Это означает, что гидродинамическое описание растворителя, используемое теорией динамического скейлинга при оценке подвижности блоба [14], сильно упрощает проблему описания растворов макромолекул при концентрации $c > 20$ кг/м³ и является, на наш взгляд, главным фактором, ограничивающим возможности теории в количественном описании экспериментальных данных.

Более удовлетворительный подход для объяснения концентрационной зависимости E_D предложен в работе [16]. Если считать, что элементарный акт самодиффузии определяется процессом образования дырки, зависящим от T , и отрывом кинетической единицы от окружающих молекул, то

$$E_D = E_{ng} + \gamma' RT_c + E_e, \quad (10)$$

где E_{ng} — работа образования дырки при температуре стеклования T_c системы; E_e — энергия отрыва «прыгающей» единицы от соседей; $\gamma' = 6$ — константа для чистого CCl₄ [17]. Согласно теории Хираи — Эйринга [18]

$$E_{ng} = (3,4 - 3,9) RT_c \quad (11)$$

Подстановка выражения (11) в формулу (10) дает для образцов 2—4

$$E_D = 10 RT_c + E_e$$

Таким образом, концентрационная зависимость E_D должна определяться зависимостью $T_c(c)$ системы. Обычно [18] T_c слабо зависит от c при малых содержаниях полимера в растворе. При $c \rightarrow 1007$ кг/м³ эта зависимость усиливается, что качественно согласуется с экспериментальной зависимостью $E_D(c)$ на рис. 5.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Tanner J. E. J. Chem. Phys.*, 1970, v. 52, № 5, p. 2523.
2. *Севрюгин В. А., Скирда В. Д. Приборы и техника эксперимента*, 1982, № 5, с. 112.
3. *Stejskal E. D., Tanner J. E. J. Chem. Phys.*, 1965, v. 42, № 1, p. 288.
4. *Лямин Е. В., Севрюгин В. А. В кн.: Методы оптимизации и теория управления*. Казань: Изд-во Казанск. ун-та, 1983, с. 71.
5. *Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. Докл. АН СССР*, 1983, т. 269, № 3, с. 638.
6. *Kärger J. Ann. Physik*, 1969, B. 24, № 1, S. 2.
7. *Скирда В. Д. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ-мат. наук*. Казань: КГУ, 1979.
8. *Callaghan P. I., Pinder D. N. Macromolecules*, 1981, v. 14, № 5, p. 1334.
9. *Hervet H., Leger L., Rondelez F. J. Phys. Rev.*, 1979, v. 42, № 25, p. 1681.
10. *Kirkwood J. G., Riseman J. J. Chem. Phys.*, 1948, v. 16, № 1, p. 565.
11. *Yamakawa H. J. Chem. Phys.*, 1962, v. 36, № 11, p. 2995.
12. *Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах*. М.: Наука, 1964.
13. *Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров*. Киев: Наукова думка, 1971, с. 536.
14. *Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров*. М.: Мир, 1982, с. 367.
15. *Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров*. М.: Химия, 1979.
16. *Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А*, 1983, т. 25, № 8, с. 1625.
17. *Мельвин-Хьюз Е. А. Равновесие и кинетика реакций в растворе*. М.: Химия, 1975, с. 478.
18. *Boyer R. F. Rubber Chem. and Technol.*, 1963, v. 36, № 3, p. 1303.
19. *Пименов Г. Г., Стежко А. Г., Азанчеев Н. М., Скирда В. Д. Высокомолек. соед. Б*, 1978, т. 20, № 3, с. 180.

Казанский государственный
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
22.III.1983

SELF-DIFFUSION OF MACROMOLECULES IN POLYSTYRENE SOLUTIONS

Maklakov A. I., Sevryugin V. A., Skirda V. D., Fatkullin N. F.

Summary

Self-diffusion of macromolecules of fractionated PS in CCl₄ and C₆D₆ solutions has been studied by impulse NMR method in the wide range of concentrations and temperatures. The existence of a spectrum of values of coefficients of self-diffusion D is shown to be related with fluctuations of entanglements between macromolecules. Weighted average D value is the objective characteristics of translational mobility of macromolecules in studied systems. Concentrational, molecular-mass and temperature dependences of weighted average D value are discussed from the view-point of existing theories.