

УДК 541.64:532.77

## САМОДИФФУЗИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИБЛОЧНОГО СОПОЛИМЕРА ПОЛИСУЛЬФОН — ПОЛИБУТАДИЕН

Гринберг Ф. А., Скирда В. Д., Маклаков А. И.,  
Роговина Л. З., Никифорова Г. Г.

Самодиффузия макромолекул полиблочного сополимера полисульфон — полибутадиена в смеси общего и селективного растворителей исследована методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля. В растворах обнаружена существенно неэкспоненциальная форма диффузионных затуханий намагниченности, свидетельствующая о широком распределении коэффициентов самодиффузии. Вид его хорошо аппроксимируется логарифмически нормальной функцией распределения. Ширина распределения  $\sigma$  растет с увеличением доли селективного растворителя. Большие значения  $\sigma$  объясняются существованием долгоживущих кластеров, характерных для гелеобразующих систем. Обсуждены концентрационные зависимости среднего коэффициента самодиффузии, которые при большом содержании селективного растворителя имеют аномальный вид и объясняются исходя из фазового состояния растворов.

Принятые в настоящее время представления о самодиффузии макромолекул формировалась главным образом на основе изучения растворов гомополимеров в хороших растворителях [1, 2]. Блок-сополимеры во многих отношениях существенно отличаются от гомополимеров, однако данных о трансляционной подвижности в них крайне мало.

Цель настоящей работы — изучение особенностей самодиффузии макромолекул полиблочного сополимера сульфона и бутадиена (ПСБ) в растворе.

В качестве растворителя использовали тетрахлорэтан (ТХЭ), который является общим растворителем для обоих компонентов блок-сополимера, а также смеси ТХЭ и октана. Последний является селективным растворителем для ПБ (параметр термодинамического взаимодействия  $\chi_1=0,46$  при  $T < 323$  К [3]) и осадителем для полисульфона ( $\chi_1=1,51$  при  $T = 353$  К [3]). Объемная доля октана  $K$  в растворителе менялась от 0 до 0,8. Структурная формула и некоторые характеристики исследуемого ПСБ приведены в работе [4]. Среднечисленная ММ образца составляла  $1,41 \cdot 10^5$ , а блоков полисульфона и ПБ — 4600 и 2000 соответственно; степень полидисперсности  $M_w/M_n=2,1$ . Растворы готовили в стеклянных пробирках диаметром 7 мм и запаивали. Использовали растворители квалификации х.ч. Концентрацию полимера  $\varphi_2$  в растворе изменяли от 0,02 до 0,4 об. долей. Коэффициенты самодиффузии  $D$  макромолекул измеряли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля на лабораторной установке с резонансной частотой протонов 60 ГГц [5]. Измерения проводили с помощью стимулированного эха с импульсным градиентом поля  $g$ , максимальная величина которого составляла 50 Тл/м. Время диффузии  $t_D=\Delta-\delta/3$  ( $\delta$  — длительность импульсов градиента магнитного поля, а  $\Delta$  — временной промежуток между ними) варьировали в диапазоне 0,05–0,6 с;  $\delta \sim 10^{-5} - 10^{-3}$  с. Диффузионное затухание поперечной намагниченности  $A$  измеряли в зависимости от амплитуды  $g$ . Максимальная величина магнитного поля, создаваемого в образце градиентными импульсами ( $\sim 0,15$ ) Тл была мала по сравнению с постоянным магнитным полем  $H_0=1,5$  Тл. Температура измерений 323 К.

На рис. 1 приведена диаграмма фазового состояния ПСБ в смеси ТХЭ и октана, измеренная при 323 К. На этой диаграмме I — область однофазных растворов, II — область двухфазного состояния системы. Рассмотрим форму диффузионного затухания поперечной ядерной намагниченности  $A(g^2)$  макромолекул, соответствующую области I. Типичные кривые  $A(g^2)$  в зависимости от состава растворителя приведены на рис. 2. Сигнал от молекул растворителя легко отделялся вследствие большой разницы коэффициентов  $D$  полимерных молекул и низкомолекулярной жидкости.

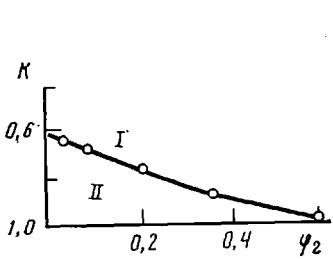


Рис. 1

Рис. 1. Диаграмма фазового состояния ПСБ в смеси ТХЭ и октана, полученная методом измерения равновесного набухания полимера при 323 К. I – однофазные растворы, II – двухфазные

Рис. 2. Диффузионные затухания  $A(g^2)$  макромолекул ПСБ в ТХЭ (1) и смесях ТХЭ и октана при  $K=0,4$  (2) и  $0,6$  (3). Концентрация полимера в растворе  $\varphi_2=0,1$

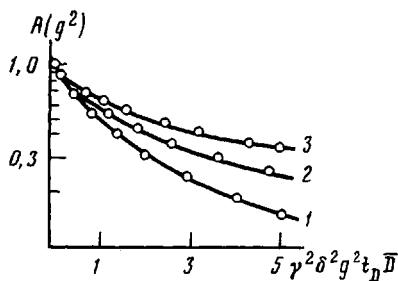


Рис. 2

Из рис. 2 видно, что форма  $A(g^2)$  характеризуется существенной неэкспоненциальностью. Наименьшее отклонение от экспоненциального поведения наблюдается для раствора ПСБ в общем растворителе (кривая 1), и оно заметно усиливается с увеличением содержания селективного растворителя (кривые 2, 3). Надо отметить, что возможное влияние на форму  $A(g^2)$  неэкспоненциальной ядерной релаксации было исключено нами по методике, подробно описанной ранее [6]. Поэтому единственной причиной наблюдаемого на рис. 3 изменения формы  $A(g^2)$  следует считать, на наш взгляд, ухудшение качества растворителя.

В общем случае диффузионное затухание может быть описано соотношением

$$A(g^2) = \int_0^\infty P(D) \exp(-\gamma^2 \delta^2 g^2 D t_D) dD, \quad (1)$$

где  $\gamma$  – гиromагнитное отношение протонов;  $P(D)$  – функция распределения коэффициентов самодиффузии ( $\int_0^\infty P(D) dD = 1$ ).

Остановимся на проблеме анализа неэкспоненциальных диффузионных затуханий в формуле (1). В настоящее время не разработаны надежные способы однозначного определения вида функции  $P(D)$  по экспериментальному спаду  $A(g^2)$ . Разложение экспериментальных кривых (1) на экспоненциальные составляющие проводили по стандартным методикам с использованием ЭВМ [7, 8]. Однако, как мы убедились, при применении различных способов разложения  $A(g^2)$  возникает неоднозначность в определении вида спектра  $P(D)$ . Это обусловлено в первую очередь экспериментальными ошибками при измерении амплитуд  $A(g^2)$ , ограниченным числом экспериментальных точек и относительно небольшим (один – два десятичных порядка) динамическим диапазоном изменения  $A(g^2)$ . Поэтому мы попытались найти и использовать такие характеристики спектра, которые не зависели бы от способа разложения  $A(g^2)$  на экспоненты. Это может быть средний коэффициент самодиффузии для всех макромолекул

$$\bar{D} = \int_0^\infty P(D) dD, \quad (2)$$

а также среднее значение  $D$  для некоторой произвольно выбранной части макромолекул (если только суммарный вес соответствующих экспонент составляет не менее 20%). Определим средний коэффициент  $\bar{D}_{0,5}$  для половины и  $\bar{D}_{0,25}$  для четверти макромолекул, обладающих наименьшей

Рис. 3. Концентрационные зависимости параметра  $\sigma$  в растворах ПСБ в ТХЭ (1) и смесях ТХЭ и октана при  $K=0,4$  (2) и  $0,6$  (3)

Рис. 4. Концентрационные зависимости среднего коэффициента само-диффузии макромолекул ПСБ в ТХЭ (1) и смесях ТХЭ и октана при  $K=0,4$  (2);  $0,6$  (3);  $0,7$  (4) и  $0,8$  (5)

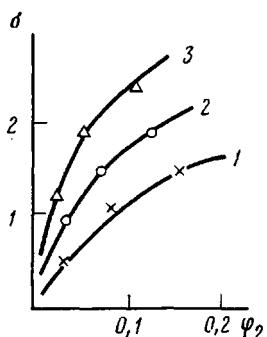


Рис. 3

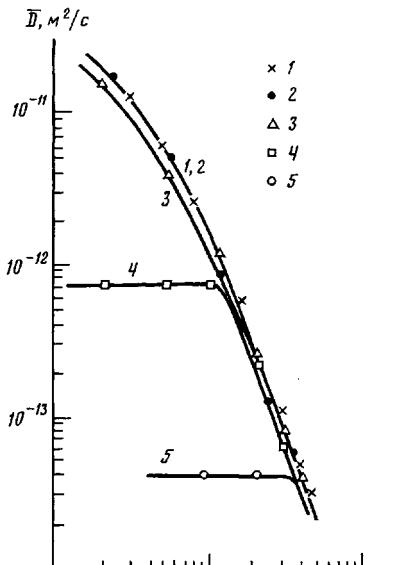


Рис. 4

подвижностью

$$\bar{D}_{0,5} = \frac{\int_0^{D^*} DP(D) dD}{\int_0^{D^*} P(D) dD} \quad (2a)$$

$$\bar{D}_{0,25} = \frac{\int_0^{D^{**}} DP(D) dD}{\int_0^{D^{**}} P(D) dD}, \quad (2b)$$

где  $D^*$  и  $D^{**}$  выбираются из условия

$$\int_0^{D^*} P(D) dD = 0,5; \quad \int_0^{D^{**}} P(D) dD = 0,25$$

Величины  $\bar{D}$ ,  $\bar{D}_{0,5}$  и  $\bar{D}_{0,25}$  можно использовать для оценки ширины распределения  $P(D)$ . С этой целью введем параметры

$$n_{0,5} = \ln(\bar{D}/\bar{D}_{0,5}), \quad n_{0,25} = \ln(\bar{D}/\bar{D}_{0,25})$$

Очевидно, чем шире распределение  $P(D)$ , тем больше значения  $n_{0,5}$  и  $n_{0,25}$ . Для экспоненциальных спадов  $A(g^2)$  (распределение отсутствует)  $n_{0,5} = n_{0,25} = 0$ .

К числу положительных свойств этих параметров, на наш взгляд, можно отнести то, что входящие в них величины имеют четкий физический смысл и могут быть достаточно просто и надежно определены из экспериментальных диффузионных затуханий путем разложения их на экспоненты (существенно то, что, как указывалось выше, способ разложения в данном случае мало влияет на результат). Более того, путем простых расчетов можно установить соотношения, которым должны под-

чиняться  $n_{0,5}$  и  $n_{0,25}$  в случае различных видов аналитически заданных  $P(D)$ . (Здесь имеется некоторая аналогия с методом моментов в теории формы линии ЯМР). Так, для наиболее приемлемого во многих случаях логарифмически нормального распределения

$$P\left(\ln \frac{D}{D_0}\right) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp \left[ -\frac{\ln^2\left(\frac{D}{D_0}\right)}{2\sigma^2} \right] \quad (3)$$

справедливы следующие выражения:

$$n_{0,5} = \ln \left[ \frac{1}{2} \frac{1}{\frac{1}{2} - \Phi(\sigma)} \right] \quad (4)$$

$$n_{0,25} = \ln \left[ \frac{1}{4} \frac{1}{\frac{1}{2} - \Phi(0,67+\sigma)} \right], \quad (5)$$

где  $\sigma$  — ширина распределения (3);  $D_0$  — наиболее вероятное значение  $D$ ;  $\Phi(\sigma)$  — интеграл вероятностей

$$\Phi(\sigma) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\sigma e^{(-y^2/2)} dy$$

При  $0 \leq \sigma \leq 3$  (что наблюдалось в нашем эксперименте) из формул (3)–(5) следует

$$n_{0,5} \approx 1,15(\sigma)^{1.5} \quad (6)$$

$$n_{0,25} \approx 1,4(n_{0,5})^{0.9} \quad (7)$$

Экспериментальные значения  $\bar{D}$ ,  $\bar{D}_{0,5}$  и  $\bar{D}_{0,25}$  определяли в предположении дискретного спектра значений  $D$  путем разложения диффузионных спадов  $A(g^2)$  на экспоненты и последующим вычислением величин

$$\bar{D} = \sum_i P_i D_i \quad (8)$$

$$\bar{D}_{0,5(0,25)} = \frac{\sum_{i=1}^{k-1} P_i D_i + \alpha P_k D_k}{\sum_{i=1}^{k-1} P_i + \alpha P_k}, \quad (9)$$

где  $k$  и  $\alpha$  выбирают из условия  $\sum_{i=1}^{k-1} P_i + \alpha P_k = 0,5(0,25)$ , а  $P_i$  — весовая доля

компоненты сигнала спинового эха, характеризующегося  $D_i$ , причем большие  $i$  соответствуют большие  $D_i$ . Соотношения (8) и (9) являются соответственно аналогами формул (2) и (2а), (2б), когда диффузионное затухание описывается суммой экспонент с дискретным спектром  $D_i$ .

Было установлено, что для всех образцов выполняется соотношение

$$n_{0,25} = 1,4(n_{0,5})^{0.9} \pm 0,15$$

Сравнение его с выражением (7) показывает, что логарифмически нормальная функция распределения  $D_i$  хорошо аппроксимирует экспериментальные данные. Исходя из этого можно получить значения  $\sigma$  по формуле (4) или (6).

На рис. 3 приведены концентрационные зависимости экспериментальных значений  $\sigma$ , полученных по формуле (4) при различных  $K$ . Видно, что  $\sigma$  возрастает с  $\varphi_2$ , при этом наименьшие значения параметра  $\sigma$  наблюдаются для растворов в чистом ТХЭ. По мере увеличения содержания селективного растворителя в системе  $\sigma$  растет и, когда  $K=0,6$  (т. е. вблизи области расслоения), достигает значений  $\geq 2$  уже при сравнительно небольших концентрациях полимера  $\varphi_2 \leq 10\%$ . Оценки показывают, что в этом случае заметная часть макромолекул ( $\sim 15\%$ ) может быть характеризована коэффициентами  $D \leq 10^{-15} \text{ m}^2/\text{с}$ , что на  $\sim 3$  порядка меньше наблюдаемого среднего значения коэффициента самодиффузии.

Остановимся на возможных причинах возникновения спектра значений  $D$  в растворах полимеров, которые сводятся к следующим: полидисперсность растворенного полимера [9]; наличие флюктуационной сетки зацеплений, приводящей к существованию в течение некоторого промежутка времени ( $10^{-2}$ – $10$  с) динамических кластеров, состоящих из нескольких макромолекул [5, 10]; образование в термодинамически неоднородных растворах, кроме указанных выше, долгоживущих кластеров макромолекул с широким распределением характерных размеров [11, 12].

Полидисперсность полимера может давать некоторый вклад в неэкспоненциальность  $A(g^2)$ , но как было показано в работе [13], при  $M_w/M_n \sim 2$  наблюдаемые в эксперименте значения  $\sigma$  не превышают 1,0 и очень слабо зависят от  $\varphi_2$ . Вторая причина обсуждалась в работах [5, 10] на примере растворов ПС и расплавов ПЭО и также приводит к значениям  $\sigma \leq 1,0$ . Таким образом, можно считать, что полидисперсность образца и наличие флюктуационной сетки зацеплений являются не основной причиной наблюдения в растворах ПСБ широких спектров  $P(D)$ ; кроме того, они не позволяют объяснить рост  $\sigma$  с увеличением содержания октана в системе, т. е. с ухудшением качества растворителя.

Что же касается третьей причины, то именно наличием кластеров с распределенными характерными размерами объяснялись в работе [12] широкие спектры  $D$ , наблюдавшиеся в водных растворах желатины и агарозы при приближении их к точке гелеобразования. Широкие спектры  $P(D)$  ( $\sigma \sim 2$ ) наблюдались ранее в работе [13] в растворах сополимера полисульфон – ПЭО в плохом растворителе для полисульфонового блока, что также объяснялось существованием кластеров вследствие склонности растворов к гелеобразованию, а в некоторых случаях – фазовому расслоению.

Это позволяет нам полагать, что в растворах ПСБ наличие спектра  $D$  обусловлено главным образом существованием долгоживущих кластеров с широким распределением характерных размеров. Нетрудно убедиться, что если  $D_i \sim M_i^\beta$ , где  $M_i$  – ММ кластера (а  $\beta$  в общем случае может быть любым положительным числом), то распределение кластеров по ММ будет, как и  $P(D)$ , логарифмически нормальным. Рост же  $\sigma$  до значений  $\geq 2$  при увеличении содержания селективного растворителя до  $K \sim 0,6$  и приближении системы к условиям расслоения указывают, по-видимому, на сильную тенденцию к гелеобразованию в этих растворах.

Рассмотрим характер изменения среднего коэффициента самодиффузии макромолекул в зависимости от концентрации раствора (рис. 4). Зависимости  $\bar{D}(\varphi_2)$  в растворах ПСБ, соответствующих области I фазовой диаграммы, имеют обычный для растворов полимеров вид (кривые 1–3). При этом отличия в значениях среднего  $\bar{D}$  макромолекул ПСБ в общем растворителе ТХЭ (кривая 1) и в растворах с содержанием октана  $K \leq 0,6$  (кривые 2, 3) незначительны. Однако для образцов с  $K \geq 0,7$  кривые  $\bar{D}(\varphi_2)$  имеют аномальный вид и содержат участок, где  $\bar{D}$  практически не зависит от  $\varphi_2$  (кривые 4, 5). Легко заметить, что область плато на кривой  $\bar{D}(\varphi_2)$  совпадает с областью двухфазного состояния системы II (рис. 1). С учетом фазового состояния раствора аномальное поведение  $\bar{D}(\varphi_2)$  становится понятным. В самом деле, пока изображающая точка находится в области двухфазных растворов II,  $\bar{D}$  не будет зависеть от  $\varphi_2$ . При нахождении ее в области однофазных растворов I существует обычная зависимость  $\bar{D}(\varphi_2)$  (например, при  $\varphi_2 > 0,1$  для кривой 4). Значения  $\bar{D}$  при этом вновь мало отличаются от значений  $\bar{D}$  в растворах с меньшими  $K$ . Таким образом,

переход от обычной зависимости  $\bar{D}(\varphi_2)$  к области плато на рис. 4 соответствует переходу из области I в область II на рис. 1, а измерение коэффициента самодиффузии в принципе дает возможность получения диаграммы фазового состояния растворов полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *De Gennes P. G.* // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 5. P. 572.
2. *Callaghan P. I., Pinder D. N.* // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1085.
3. *Несторов А. Е.* Справочник по физической химии полимеров. Т. 1. Киев, 1984. С. 374.
4. *Никифорова Г. Г., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Сторожук И. П., Роговина Л. З., Слонимский Г. Л.* // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2210.
5. *Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф.* // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
6. *Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Маклаков А. И.* Казань, 1983.—Деп. в ВИНИТИ 1983. № 43338-83. // РЖФиз. 1983. № 11. 11E1814ДП.
7. *Clark A. H., Lillford P. J.* // J. Magn. Res. 1980. V. 41. № 1. P. 42.
8. *Анго А.* Математика для электро- и радиоинженеров. М., 1967. С. 777.
9. *Von Meerwall E. D.* // J. Magn. Res. 1982. V. 50. № 3. P. 409.
10. *Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 638.
11. *Де Жен П.* Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. С. 368.
12. *Масимов Э. А., Скирда В. Д., Пименов Г. Г., Ибрагимов Ч. И.* // Докл. АН СССР. 1983. Т. 278. № 4. С. 919.
13. *Гринберг Ф. А., Скирда В. Д., Роговина Л. З., Сторожук И. П.* Казань, 1985.—Деп. в ВИНИТИ 1985. № 5551-85. // РЖХим. 1985. № 21. 21C61ш.

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

Поступила в редакцию  
5.III.1986

Институт элементоорганических соединений  
им. А. Н. Несмиянова АН СССР

## SELDIFFUSION IN SOLUTIONS OF POLYBLOCK POLYSULFONE — POLYBUTADIENE COPOLYMER

Grinberg F. A., Skirda V. D., Maklakov A. I.,  
Rogovina L. Z., Nikiforova G. G.

### Summary

Seldiffusion of polyblock polysulfone — polybutadiene copolymer macromolecules in the mixture of general and selective solvents has been studied by NMR method with the impulse gradient of magnetic field. In solutions the essentially nonexponential shape of diffusional attenuations of magnetization is observed pointing out the wide distribution of coefficients of seldiffusion. This function is well approximated by log-normal distribution function. The distribution width  $\sigma$  is increased with increase of the selective solvent fraction. The high  $\sigma$  values are explained by existence of long-lived clusters being characteristic for gel-forming systems. The concentrational dependences of the average coefficient of seldiffusion having the anomalous shape for high content of the selective solvent are discussed and explained from the view-point of phase state of solutions.