

УДК 541.64:539.199:532.72

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА
САМОДИФФУЗИИ МАКРОМОЛЕКУЛ В РАСТВОРАХ
ПОЛИМЕРОВ**

Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф., Сундуков В. И.,
Маклаков А. И.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля исследована самодиффузия макромолекул ПЭО ($M_n=2 \cdot 10^3 - 3 \cdot 10^6$) и ПС ($M_n = 2,4 \cdot 10^5; 1,3 \cdot 10^6$) в различных растворителях в широком диапазоне изменения концентрации. Концентрационная зависимость коэффициентов самодиффузии макромолекул после учета их локальных динамических свойств может быть описана универсальной функцией, инвариантной к ММ полимера и качеству растворителя. Теоретическое обсуждение результатов проведено на основе концепции динамического скейлинга.

Самодиффузия макромолекул в растворах в последнее время интенсивно исследуется как экспериментально [1–5], так и теоретически [6, 7]. Так, в ряде работ [4, 8–10] получены концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии D . Однако в большинстве случаев концентрация полимера менялась в узких пределах, что не давало полной картины изменения D в растворе. Теоретические исследования, основу которых образуют концепции рептаций и динамического скейлинга [6, 7, 11], также не дают пока достаточной ясности в описании концентрационных зависимостей D .

Цель настоящей работы – экспериментальное исследование концентрационных зависимостей D в широком диапазоне концентраций, обобщение и попытка теоретического объяснения полученных закономерностей.

Коэффициенты самодиффузии измеряли методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля с использованием методики стимулированного эха [12] на установке с частотой резонанса протонов 60 ГГц и максимальной величиной градиента g магнитного поля 50 Тл/м [13]. Коэффициенты самодиффузии определяли из зависимости амплитуды сигнала спинового эха A от квадрата величины g . Отсутствие влияния на $A(g^2)$ неэкспоненциальности ядерной релаксации контролировали с помощью специальных импульсных методик [14].

Объектами исследования служили системы ПЭО – диоксан, ПЭО – бензол, ПЭО – хлороформ, ПС – бензол и ПС – CCl_4 . Все растворители имели квалификацию х.ч. ММР исследованных полимеров таковы: ПЭО – $M_n = 2 \cdot 10^3, 2 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^4$ при $M_w/M_n \leq 1,1$ и $M_n = 3 \cdot 10^6$ при $M_w/M_n \sim 2$; ПС – $M_n = 2,4 \cdot 10^5$ и $-1,3 \cdot 10^6$ при $M_w/M_n \leq 1,2$. Концентрацию полимера в растворах задавали в объемных долях φ , причем для растворов ПЭО $2 \cdot 10^{-3} \leq \varphi \leq 1$, а для ПС $2 \cdot 10^{-3} \leq \varphi \leq 4 \cdot 10^{-1}$. Измерения проводили при 343 и 313 К для растворов ПЭО и ПС соответственно.

Как сообщалось ранее [5, 15], форма диффузионного затухания $A(g^2)$ для макромолекул ПЭО и ПС неэкспоненциальна и зависит от времени диффузии. Однако начальный наклон $A(g^2)$, характеризующийся средним коэффициентом самодиффузии D , остается неизменным. Остановимся на концентрационных зависимостях величины D .

На рис. 1 показаны некоторые зависимости $\lg D$ от $\lg \varphi$ для растворов ПЭО и ПС. Во всех системах при малых φ наблюдается достаточно медленное уменьшение величины $\lg D$ с ростом φ . По мере увеличения φ зависимость $\lg D$ от $\lg \varphi$ существенно усиливается. Различие в D макромолекул одной химической природы и одинаковой ММ в разных растворителях при малых φ , как оказалось, хорошо коррелирует с разницей в коэффициентах самодиффузии самих растворителей. Это согласуется с известным

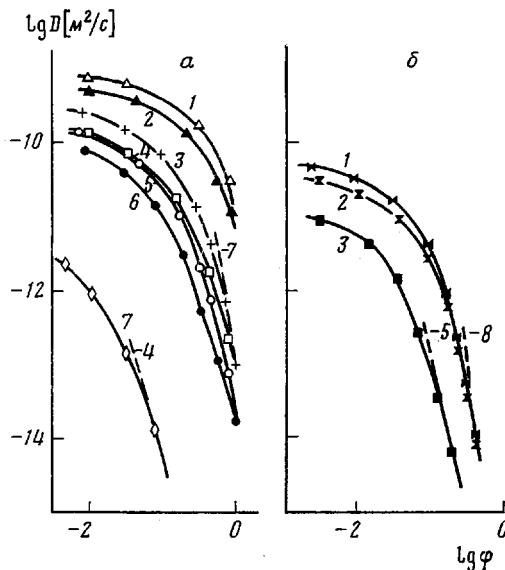


Рис. 1. Концентрационные зависимости коэффициентов самодиффузии макромолекул ПЭО (а) и ПС (б). а: ПЭО с $M_n=2\cdot10^3$ (1, 2), $2\cdot10^4$ (3, 4), $4\cdot10^4$ (5, 6) и $3\cdot10^6$ (7) в хлороформе (1, 5), в диоксане (2, 4, 6, 7), бензоле (4); б: ПС с $M_n=2,4\cdot10^5$ (1, 2), $1,3\cdot10^6$ (3) в бензоле (1) и в CCl_4 (2, 3)

соотношением для значения $D(0)$ [16] при $\varphi \rightarrow 0$.

$$D(0) \approx kT/6\pi\eta_0 R, \quad (1)$$

где η_0 — вязкость растворителя, обратно пропорциональная коэффициенту самодиффузии растворителя при $\varphi=0$; R — радиус клубка полимерной цепи.

Наблюдаемые различия в D макромолекул ПЭО и ПС разных ММ в области малых φ легко объясняются зависимостью R от ММ полимера. С ростом φ ситуация, однако, усложняется. Так, на примере растворов ПС (рис. 1, б) видно, что уже при $\varphi \geq 10^{-1}$ D полимера практически не зависит от природы растворителя. В то же время для макромолекул ПЭО (рис. 1, а) одинаковых ММ различия D в разных растворителях сохраняются до довольно больших концентраций. Если конечные участки кривых $lg D(lg \varphi)$ аппроксимировать зависимостью типа

$$D(\varphi) \propto \varphi^{-\alpha}, \quad (2)$$

то, как видно из рис. 1, показатель α достигает значений 6–8. Такие большие значения α в уравнении (2) не имеют тривиального объяснения. Обратимся в связи с этим к теоретическим аспектам обсуждаемой проблемы.

Представляя раствор полимера как расплав блобов [16], для коэффициента трения f_B блоба с окружением можно записать

$$f_B \approx 6\pi\eta' \xi, \quad (3)$$

где ξ — корреляционная длина раствора, η' — локальная вязкость.

Обычно [11, 16] при таких оценках вместо величины η' используется вязкость η_0 чистого растворителя. Но это оправдано только при малых φ . В общем же случае η' в формуле (3) может зависеть от концентрации, и только при $\varphi \rightarrow 0$ для η' следует ожидать

$$\lim_{\varphi \rightarrow 0} \eta'(\varphi) = \eta'(0) \approx \eta_0 \quad (4)$$

Зависимость $\eta'(\varphi)$ должна, очевидно, отражать некоторые детальные, т. е. неуниверсальные (нескейлинговые) черты взаимодействия полимер — растворитель. Это обстоятельство сильно затрудняет теоретическую оцен-

ку $\eta'(\phi)$. Из общих соображений можно лишь ожидать независимость η' от ММ полимера.

Коэффициент самодиффузии D макромолекул является [11] функцией f_B и количества блобов n_B в полимерной цепи

$$D \approx \begin{cases} kT/f_B n_B, & n_B < N_e, \\ kTN_e/f_B n_B^2, & n_B > N_e, \end{cases} \quad (5)$$

где N_e [5] — минимальное количество блобов в макромолекуле, достаточное для проявления зацеплений между полимерными цепями, когда $D \propto M^{-2}$.

Для корреляционной длины ξ и числа n_B возможны простые скейлинговые оценки, основанные, в частности, на независимости ξ от M [16]

$$\xi(\phi) \approx \begin{cases} R(\phi/\varphi^*)^0, & \varphi < \varphi^*, \\ R(\phi/\varphi^*)^{-0.75}, & \varphi^* < \varphi < \varphi^{**}, \\ R(\varphi^{**}/\varphi^*)^{-0.75} (\phi/\varphi^{**})^{-1}, & \varphi^{**} < \varphi, \end{cases} \quad (6)$$

$$n_B(\phi) \approx \begin{cases} (\phi/\varphi^*)^0, & \varphi < \varphi^*, \\ (\phi/\varphi^*)^{1.25}, & \varphi^* < \varphi < \varphi^{**}, \\ (\varphi^{**}/\varphi^*)^{1.25} (\phi/\varphi^{**})^2, & \varphi^{**} < \varphi, \end{cases} \quad (7)$$

где φ^{**} — объемная концентрация полимера, выше которой конформация блобов теряет чувствительность к эффекту исключенного объема; φ^* — концентрация перекрывания клубков макромолекул.

Концентрация φ^{**} не зависит от ММ полимера и определяется удаленностью от θ -точки раствора и гибкостью макромолекул [17]. Величину φ^* можно оценить из простых геометрических соображений

$$\varphi^* \approx VN/R^3, \quad (8)$$

где V — объем сегмента Куна, а N — их количество в макромолекуле. Зависимость φ^* от ММ определяется функцией $R(N)$. При записи соотношений (6) и (7) полагалось, что $R(N)$ принимает вид $R \sim N^{0.8}$ для $\varphi < \varphi^{**}$ и $R \sim N^{0.5}$ для $\varphi > \varphi^{**}$.

Введем концентрацию начала зацеплений φ^{**} , удовлетворяющую уравнению $n_B(\varphi^{**}) = N_e$.

Из формулы (7) легко найти, что

$$\varphi^{**} \approx \begin{cases} \varphi^* N_e^{0.8}, & \varphi^{**} > \varphi^*, \\ \varphi^{*0.625} \varphi^{**0.375} N_e^{0.5}, & \varphi^{**} < \varphi^*, \end{cases} \quad (9)$$

а для θ -растворителей, где $\varphi^{**} = \varphi^*$,

$$\varphi^{**} \approx \varphi^* N_e^{0.5} \quad (9a)$$

Тогда, учитывая соотношения (1), (3), (4) и (6), (7), перепишем выражение (5) для D в виде

$$D'(\phi)/D(0) \approx \begin{cases} (\phi/\varphi^*)^0, & \varphi < \varphi^*, \\ (\phi/\varphi^*)^{-0.5}, & \varphi^* < \varphi < \varphi^{**}, \\ (\phi/\varphi^*)^{-1.75} N_e, & \varphi^{**} < \varphi < \varphi^{**}, \\ (\varphi^{**}/\varphi^*)^{-0.5} (\phi/\varphi^{**})^{-1}, & \varphi^{**}, \varphi^* < \varphi < \varphi^*, \\ (\varphi^{**}/\varphi^*)^{-1.75} (\phi/\varphi^{**})^{-3} N_e, & \varphi^{**}, \varphi^* < \varphi, \end{cases} \quad (10)$$

Здесь $D'(\phi) = D(\phi) \eta'(\phi) / \eta'(0)$ — коэффициент самодиффузии, нормированный на локальную вязкость.

Условимся показатели степени при φ в формуле (10) называть, как и в общем случае в соотношении (2), динамическими показателями α . Тогда, очевидно, $\alpha=0$ характеризует поведение $D'(\phi)$ в разбавленных растворах. Показатели $\alpha=0.5$ и 1 , относящиеся к хорошим и θ -растворам соответственно, описывают трансляционную подвижность макромолекул в режиме, когда зацепления отсутствуют. Заметим, однако, что концентраци-

онные интервалы, соответствующие $\alpha=0,5$ и 1 , довольно ограничены из-за малости N_e : $N_e \sim 25$ [5]. В режиме с зацеплениями для наблюдения $\alpha=1,75$ в реальных экспериментах трудно выполнить условие $\varphi'' \gg \varphi'$ [5]. В связи с этим наиболее важным динамическим показателем в формуле (10) является $\alpha=3$, так как соответствующий ему режим должен реализоваться в концентрированных растворах ($\varphi > \varphi^*$, φ''), независимо от качества растворителя.

Особое значение имеет анализ выражения (10) для θ -растворителей. В данном случае исчезают фактор φ'' ($\varphi''=\varphi'$) и концентрационные области с $\alpha=0,5$ и $1,75$. Кроме того, поскольку φ' и φ'' одинаково зависят от ММ, для θ -растворителей можно записать

$$D'(\varphi)/D(0)=f(\varphi/\varphi^*), \quad (11)$$

где $f(\varphi/\varphi^*)$ — некоторая универсальная функция безразмерного параметра φ/φ^* , имеющая в асимптотических пределах вид

$$f(\varphi/\varphi^*) \approx \begin{cases} (\varphi/\varphi^*)^0, & \varphi < \varphi^*, \\ (\varphi/\varphi^*)^{-3}N_e, & \varphi > \varphi^*. \end{cases} \quad (12)$$

Суммируя полученные результаты, отметим, что сравнение теории с экспериментальными данными $D(\varphi)$ следует проводить только в таких условиях, когда зависимостью $\eta'(\varphi)$ можно пренебречь или когда она учтена и получены значения для $D'(\varphi)$. Поскольку теоретический анализ $\eta'(\varphi)$ в настоящее время затруднен, речь идет, очевидно, о нахождении путей для эмпирической оценки величины $\eta'(\varphi)/\eta'(0)$ из каких-либо независимых экспериментов. На наш взгляд, это можно сделать из измерений времен ядерной магнитной релаксации T_1 или T_2 , связанных непосредственно с временем корреляции τ_c мелкомасштабного движения полимерной цепи [18]. Действительно, время корреляции τ_c молекулярного движения (в данном случае не делается различия между временами корреляции поступательного и вращательного движений) элемента цепи, занимающего область пространства с линейными размерами $l < \xi$, определяется локальной вязкостью $\eta'(\varphi)$, причем

$$\tau_c(\varphi) \approx 6\pi\eta'(\varphi)l^3/kT \quad (13)$$

Записывая формулу (13) и для $\varphi \rightarrow 0$, получаем

$$\eta'(\varphi)/\eta'(0) \approx \tau_c(\varphi)/\tau_c(0) \quad (14)$$

Заметим [19], что движение полимерной цепи можно характеризовать целым набором времен корреляции, причем часть из них зависит от ММ полимера. Однако при определенных условиях для τ_c и времен ядерной релаксации T_2 или T_1 возможно выполнение простого соотношения $\tau_c \sim \sim T_2^{-1}$, $\tau_c \sim T_1^{-1}$. В частности, для величины T_2 вполне достаточным свидетельством справедливости такой связи является независимость T_2 полимера от его ММ. Так, в расплавах ПЭО T_2 перестает зависеть от ММ при $M_n \leq 3 \cdot 10^3$ [19]. Следовательно, значения $T_2(\varphi)$ полимера, измеренные для растворов ПЭО с $M_n \leq 3 \cdot 10^3$, могут служить характеристикой $\tau_c(\varphi)$ для всех систем с ПЭО. Обозначим величины T_{2l} , определяемые мелкомасштабным (локальным) движением полимерной цепи, как T_{2l} . Тогда в соответствии со сказанным выше

$$\eta'(\varphi)/\eta'(0) \approx T_{2l}(0)/T_{2l}(\varphi), \quad (15)$$

где $T_{2l(0)} = T_{2l}(\varphi)$ при $\varphi \rightarrow 0$.

Таким образом, вместо формулы (11) для систем с θ -растворителем можно записать

$$D(\varphi)T_{2l}(0)/D(0)T_{2l}(\varphi) \approx f(\varphi/\varphi^*) \quad (16)$$

Для всех обсуждаемых растворов ПЭО и ПС из измерений T_2 были найдены значения $T_{2l}(\varphi)$. На рис. 2 они представлены для макромолекул ПЭО в трех растворителях. Для растворов ПС кривые $\lg T_{2l}$ от $\lg \varphi$ имеют

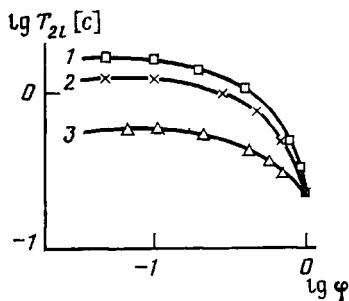


Рис. 2

Рис. 2. Концентрационные зависимости времени релаксации T_{2l} макромолекул ПЭО в растворах в бензоле (1), в хлороформе (2) и в диоксане (3)

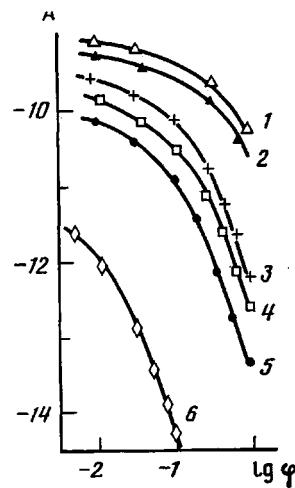


Рис. 3

Рис. 3. Концентрационные зависимости нормированного коэффициента самодиффузии $D'(\varphi) = D(\varphi)T_{2l}(0)/T_{2l}(\varphi)$ для макромолекул ПЭО с $M_n = 2 \cdot 10^3$ (1, 2), $2 \cdot 10^4$ (3, 4), $4 \cdot 10^4$ (5) и $3 \cdot 10^6$ (6) для растворов в хлороформе (1), в диоксане (2, 4, 5, 6) и в бензоле (3). $A = \lg \frac{D(\varphi)T_{2l}(0)}{T_{2l}(\varphi)}$ [$\text{м}^2/\text{с}$]

аналогичный вид. Пользуясь соотношением (15), получили значения для нормированного коэффициента самодиффузии $D'(\varphi) = D(\varphi)T_{2l}(0)/T_{2l}(\varphi)$, концентрационные зависимости которого представлены в качестве примера для растворов ПЭО на рис. 3. Видно, что конечные ($\varphi \rightarrow 1$) участки кривых $\lg D'(\lg \varphi)$ вполне удовлетворяют ожидаемой из соотношения (10) зависимости φ^{-3} , чего не наблюдалось для исходных $D(\varphi)$ на рис. 1. Более того, нетрудно убедиться, что для концентрационных областей, где $D'(\varphi) \propto \varphi^{-3}$, выполняется также ожидаемая из теории зависимость $D \propto M^{-2}$.

В ряду изученных нами систем растворы ПЭО в диоксане являются θ -растворами [20]. Следовательно, для них можно ожидать справедливость соотношений (11) и (16). Это означает, что полученные для системы ПЭО – диоксан зависимости $D'(\varphi)$ должны совпасть в координатах $\lg \frac{D'(\varphi)}{D(0)} - \lg \frac{\varphi}{\varphi^*}$. Значения $D(0)$ определяли как обычно из экстраполяции $D(\varphi)$ к $\varphi \rightarrow 0$. Поскольку значения φ^* точно рассчитаны быть не могут, вместо φ^* подбирали с точностью до постоянного множителя некоторые нормировочные концентрации φ_n таким образом, чтобы получить

наилучшее совпадение кривых в координатах $\lg \frac{D(\varphi)T_{2l}(0)}{D(0)T_{2l}(\varphi)} - \lg \frac{\varphi}{\varphi_n}$.

При этом контролировали получающуюся зависимость φ_n от ММ полимера, которая, если справедливо соотношение (11), должна совпадать с требуемой зависимостью для $\varphi^*(M)$: $\varphi^* \propto M^{-0.5}$. Аналогичную операцию пытались провести и для всех других систем, не являющихся θ -растворами. Зависимости $D(0)$ и φ_n от ММ искали в виде $D(0, M) \propto M^{-\gamma}$ и $\varphi_n(M) \propto M^{-\beta}$ соответственно.

Как видно из рис. 4, данные для системы ПЭО – диоксан действительно сводятся в единую кривую в соответствии с формулой (16). Причем значения $\gamma = 0.51 \pm 0.02$ и $\beta = 0.50 \pm 0.02$ для этой системы с точностью до

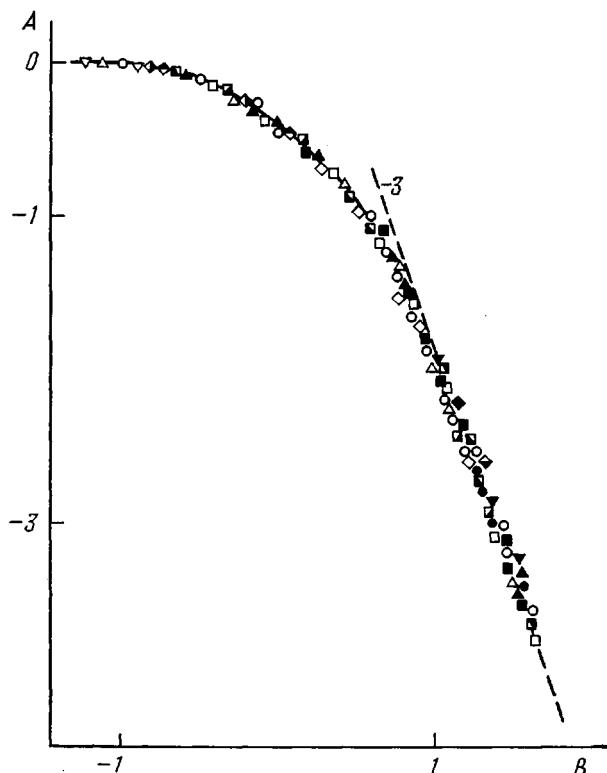


Рис. 4. Концентрационные зависимости нормированного коэффициента самодиффузии $D'(\phi)$ для макромолекул ПЭО с $M_n = 2 \cdot 10^3, 2 \cdot 10^4, 4 \cdot 10^4, 3 \cdot 10^6$ в диоксане, бензole и хлороформе, а также для макромолекул ПС с $M_n = 2,4 \cdot 10^5$ и $1,3 \cdot 10^6$ в бензole и в CCl_4 в координатах $A-B$. $A = \frac{D(\phi)T_{21}(0)}{D(0)T_{21}(\phi)}$; $B = \lg \frac{\phi}{\phi_n} + \text{const}$. ϕ_n — нормировочные концентрации, определенные с точностью до постоянного множителя. Разные точки отвечают номерам с разной ММ

погрешности эксперимента совпали с показателем степени при ММ, требуемыми в зависимостях $D(0, M)$ и $\phi^*(M)$ для θ -растворов.

Таким образом, на примере растворов ПЭО — диоксан подтверждается существование функции $f(\phi/\phi^*)$ с асимптотическими пределами (12). При этом вся совокупность полученных результатов подтверждает, с одной стороны, необходимость учета локальной вязкости $\eta'(\phi)$ при анализе $D(\phi)$, а с другой — вполне достаточную корректность проведения этого учета по измерениям времен ядерной релаксации T_2 или T_1 .

Как следует из того же рис. 4, универсальная функции, теоретически ожидаемой только для θ -растворов, подчиняются и данные для других, относительно хороших растворителей. Последнее находит отражение в полученных значениях $\gamma > 0,5$. Например, для ПЭО в бензole $\gamma = 0,55 \pm 0,03$, а для ПЭО в хлороформе и ПС в CCl_4 $\gamma = 0,57 \pm 0,03$. В то же время значения β для них оказались близкими к 0,5. Это явно не согласуется с зависимостью $\phi^*(M)$ по формуле (8), если принять, что величина γ однозначно отражает поведение функции $R(M)$ в уравнении (1). Отметим также, что для $D'(\phi)$ в рассматриваемых системах не удалось обнаружить и характерную для хороших растворителей область с динамическим показателем $\alpha = 1,75$.

С точки зрения изложенной выше теории эти факты являются неожиданными и требуют дальнейшего развития существующих теоретических положений. Однако эмпирически найденная возможность универсального описания $D'(\phi)$ макромолекул в полимерных растворах, вне зависимости от качества растворителя, имеет, очевидно, самостоятельное значение. После соответствующей проверки на других системах ее можно исполь-

зователь, в частности, для прогнозирования диффузионных характеристик полимерных цепей в тех случаях, когда их непосредственное измерение по каким-либо причинам невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sundukov V. I., Skirda V. D., Maklakov A. I. // Polymer Bull. 1985. V. 14. P. 153.
2. Сундуков В. И., Скирда В. Д., Маклаков А. И.—Деп. в ВИНИТИ, № 698-85. // РЖХим. 1985. № 7. 7C42.
3. Von Meerwall E. D., Amis E. J., Ferry J. D. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 260.
4. Callaghan P. I., Pinder T. N. // Macromolecules. 1980. V. 13. № 5. P. 1085.
5. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
6. De Gennes P. G. // J. Chem. Phys. 1971. V. 55. № 2. P. 572.
7. Doi M., Edwards S. E. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1978. V. 74. № 10. P. 1789.
8. Hervet H., Leger L., Rondelez F. // J. Phys. Rev. 1979. V. 42. № 25. P. 1681.
9. Fleischer G. // 12 Europ. Conf. Macromolec. Leipzig, 1981. P. 283.
10. Marmonier M. F., Leger L. // Phys. Rev. Letters. 1985. V. 55. № 10. P. 1078.
11. De Celles P. G. // Macromolecules. 1976. V. 9. № 9. P. 587.
12. Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 5. P. 2523.
13. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 122.
14. Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Маклаков А. И.—Деп. в ВИНИТИ, № 4338-83 // РЖФиз. 1984. № 2. 2H1084.
15. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. С. 635.
16. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
17. Хохлов А. Р. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 12. С. 2754.
18. Маклаков А. И., Дериновский В. С. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 4. С. 749.
19. Скирда В. Д. Дис.... канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1979. С. 169.
20. Galin M. // Polymer. 1983. V. 24. № 7. P. 865.

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

Поступила в редакцию
5.III.1986

CONCENTRATIONAL DEPENDENCE OF THE COEFFICIENT OF SELFDIFFUSION OF MACROMOLECULES IN POLYMER SOLUTIONS

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

Summary

Selldiffusion of macromolecules of PEO ($M_n=2\cdot10^3=3\cdot10^6$) and PS ($M_n=2.4\cdot10^5$ and $1.3\cdot10^6$) in various solvents in the wide range of concentration change has been studied by NMR method with impulse gradient of the magnetic field. Taking into account the local dynamic properties of macromolecules the dependence of coefficients of selldiffusion on concentration can be described by universal function being invariant to MM of a polymer and solvent quality. The results are theoretically discussed from the view-point of the dynamic scaling concept.