

УДК 541(64+24):547.1'128:532.77

**КОНЦЕНТРАЦИОННЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ
ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТА САМОДИФФУЗИИ
ПОЛИДИМИТИЛСИЛОКСАНА В РАСПЛАВЕ И В РАСТВОРАХ
ТОЛУОЛА И МЕТИЛЭТИЛКЕТОНА**

Васильев Г. И., Скирда В. Д.

Методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля измерены концентрационные и молекулярно-массовые зависимости коэффициента самодиффузии молекул полидиметилсилооксана в толуоле и метилэтилкетоне, а также молекулярно-массовые зависимости коэффициента самодиффузии в расплаве. Показано, что при $M > 2500$ (критическая ММ) в расплаве макромолекулы полидиметилсилооксана вступают в зацепления друг с другом.

Исследованию трансляционной подвижности макромолекул в растворах и расплавах полимеров уделяется все большее внимание. В то же время имеющиеся к настоящему моменту экспериментальные данные остаются недостаточными для разработки окончательных представлений о динамике полимерных цепей в растворах и расплавах.

В работе методом ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля [1] исследована самодиффузия макромолекул различных фракций ПДМС в интервале $M = 5 \cdot 10^2 - 7,3 \cdot 10^5$ в расплаве, а также в различающихся по качеству растворителях: толуоле — хорошем и МЭК — θ -растворителе [2].

Коэффициенты самодиффузии D_s измеряли при 313 К в диапазоне изменений объемной концентрации полимера $\phi = 10^{-2} - 1$ на лабораторном импульсном спектрометре ЯМР с частотой резонанса на протонах 60 МГц и максимальной величиной импульсного градиента магнитного поля $g = 50$ Тл/м [3]. Фракции ПДМС получали из промышленных образцов дробным осаждением из раствора в МЭК по методике [4]. При расчетах концентрации ϕ для ПДМС принимали $\rho = 0,98 \cdot 10^3$ кг/м³.

Коэффициент самодиффузии макромолекул определяли из зависимости затухания амплитуды спинового эха от квадрата величины импульсного градиента магнитного поля [1, 5]. Поскольку такая зависимость носила неэкспоненциальный характер, D_s определяли из начального ее наклона [6].

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости коэффициента самодиффузии макромолекул ПДМС в растворах толуола и МЭК. Как видно, зависимости представляют собой плавные кривые без выраженных изломов для всех исследованных фракций ПДМС. Согласно развиваемой де Женом теории скейлинга [7, 8], зависимость D_s от ϕ носит степенной характер $D_s \sim \phi^{-\alpha}$. Предполагается, что в области полуразбавленных растворов в хороших растворителях $D_s = \phi^{-1.75}$, а в области концентрированных и для θ -растворов $D_s = \phi^{-3}$. Из наших экспериментов видно, что сколь-нибудь протяженной области концентраций, в которой выполняется зависимость $D_s \sim \phi^{-1.75}$, не наблюдается, а для описания концентрированных растворов необходимы значения показателя степени превышающие три. Зависимости D_s от ϕ с $\alpha = -1.75$ и -3 некоторые авторы [9–11] обнаруживали. Вместе с тем имеются результаты для ПС [12, 13], для ПЭО [14, 15], где заметных протяженных участков с зависимостями $D_s \sim \phi^{-1.75}$ и ϕ^{-3} , как и в нашем случае, не наблюдается.

Сравнивая концентрационные зависимости, приведенные в работах [9–11], с данными работ [12–15], видно, что в первых работах использована довольно ограниченная область концентраций. Для полученных нами данных (рис. 1) отметим следующее: концентрационные кривые для

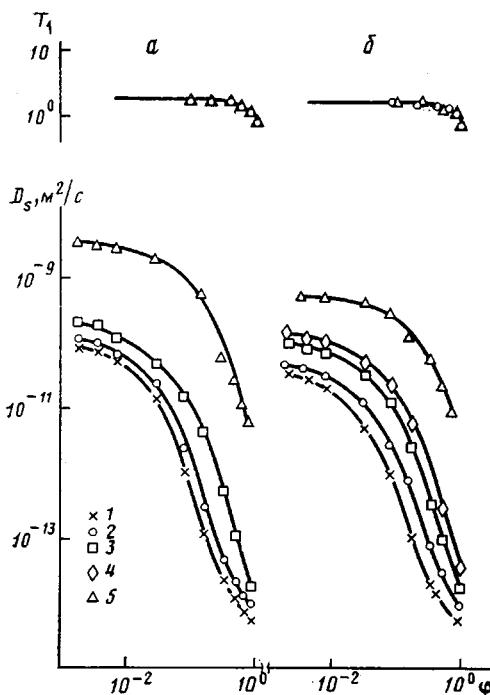


Рис. 1

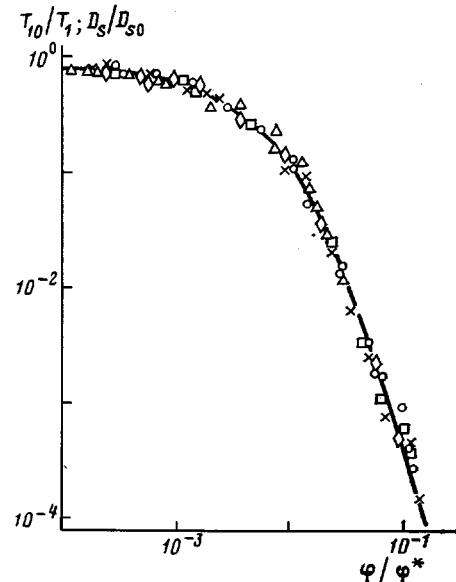


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости коэффициента самодиффузии и T_1 от концентрации ПДМС в толуоле (а) и в МЭК (б) для образцов с $M \cdot 10^{-4} = 73$ (1), 47 (2), 19 (3), 9,4 (4) и 1,4 (5)

Рис. 2. Обобщенная концентрационная зависимость коэффициента самодиффузии

низких ММ ($<2 \cdot 10^5$) выпуклые и D_s ПДМС в МЭК всегда больше, чем в толуоле. Для $M=2 \cdot 10^5$ концентрационные зависимости приобретают S-образный характер и для разбавленных растворов D_s ПДМС в МЭК превышает D_s в толуоле, а для концентрированных наоборот. Детальный анализ показал, что S-образный характер кривых объясняется влиянием сегментального движения на измеряемый D_s в области больших концентраций и больших ММ полимера. Эта проблема рассматривалась в работе [16]. Таким образом, если исключить из рассмотрения области концентрированных растворов ПДМС с $M > 2 \cdot 10^5$, можно видеть, что зависимости D_s от ϕ подобны для всех образцов.

В работах [14, 15] была получена универсальная зависимость, описывающая концентрационное поведение D_s ПЭО различных ММ в разных растворителях. Было показано, что исходные экспериментальные зависимости $D_s(\phi)$ нуждаются в перенормировке, учитывая вклад в $D_s(\phi)$ зависимости от концентрации локальной подвижности полимерных цепей. В частности, для этого было предложено использовать соотношение

$$D'_s(\phi) = D_s(\phi) \frac{\tau_c(\phi)}{\tau_c(0)}, \quad (1)$$

где D'_s — приведенный коэффициент самодиффузии (приведенный к условиям независимости локальных динамических свойств полимерной цепи от концентрации), $\tau_c(\phi)/\tau_c(0)$ — безразмерный коэффициент приведения, где $\tau_c(\phi)$ и $\tau_c(0)$ — времена корреляции мелкомасштабного движения макромолекул, определенные для концентраций ϕ и 0 соответственно.

Значения τ_c можно найти из независимых измерений ядерной магнитной релаксации T_2 [14] или T_1 , используя справедливое для большинства растворов гибкоцепных полимеров выражение

$$T_1, T_2 \sim \tau_c^{-1} \quad (2)$$

Условия, при которых выполняется соотношение (2), легко найти из температурных и молекулярно-массовых зависимостей T_1 и T_2 , учитывая то обстоятельство, что при достаточно больших ММ значения τ_c не должны зависеть от ММ. В работах [14, 15] для оценки τ_c использовали измерения $T_2(\varphi)$ для низкомолекулярного ПЭО. В настоящей работе были проведены измерения $T_1(\varphi)$ макромолекул ПДМС в растворах. На величину T_1 влияют только высокочастотные процессы [17–19]. На рис. 1 представлены концентрационные зависимости T_1 ПДМС в растворах толуола и МЭК, где проявляется отсутствие зависимости T_1 от ММ по крайней мере для $M > 4,6 \cdot 10^4$. Этот факт в совокупности с тем, что при повышении температуры T_1 растет, является хорошим подтверждением справедливости соотношения (2). Таким образом, можно записать

$$D_s'(\varphi) = D_s(\varphi) \frac{T_1(0)}{T_1(\varphi)}, \quad (3)$$

где $T_1(0) = \lim_{\varphi \rightarrow 0} T_1(\varphi)$.

Далее предположим, как и в работах [14, 15], возможность описания экспериментальных зависимостей $D_s(\varphi)$ для макромолекул ПДМС разных ММ универсальной кривой $f(\varphi/\varphi_n)$

$$f(\varphi/\varphi_n) = \frac{D_s'(\varphi, M)}{D_{s0}(M)}, \quad (4)$$

где

$$D_{s0}(M) = \lim_{\varphi \rightarrow 0} D_s(\varphi, M) \quad (5)$$

Для проверки справедливости этого соотношения для ПДМС из полученных нами зависимостей $D_s(\varphi)$ и $T_1(\varphi)$ определили, согласно выражениям (3) и (5), $D_s'(\varphi)$ и $D_{s0}(M)$. Значения нормировочных концентраций φ_n , точнее их относительные изменения для разных образцов, определялись из условия наилучшего совпадения кривых $D_s'(\varphi, M)/D_{s0}(M)$ в координатах $\lg[D_s'(\varphi, M)/D_{s0}(M)] - \lg \varphi/\varphi_n + \text{const}$. Полученные результаты приведены на рис. 2. Видно, что трансляционная подвижность макромолекул ПДМС в растворах удовлетворяет универсальной функции (4). Причем ассоциату поведения кривой $f(\varphi/\varphi_n)$ при больших значениях φ/φ_n можно описать как $f(\varphi/\varphi_n) \sim \varphi^{-3}$, что совпадает с предсказаниями Скейлинга [7, 8]. Таким образом, учет влияния на $D_s(\varphi)$ концентрационной зависимости локальных динамических свойств полимерных цепей является плодотворным и позволяет обнаружить универсальность в поведении $D_s(\varphi)$ макромолекул ПДМС. Важно отметить, что вид кривой на рис. 2 совпадает с аналогичной кривой, полученной в работах [14, 15] для описания коэффициента самодиффузии макромолекул ПЭО в растворах.

Интересно рассмотреть молекулярно-массовые зависимости $D_{s0}(M)$ и $\varphi_n(M)$. Как оказалось, они удовлетворительно описываются соотношениями $D_{s0} \sim M^{-0,6 \pm 0,03}$, $\varphi_n \sim M^{-0,5 \pm 0,03}$ и $D_{s0} \sim M^{-0,51 \pm 0,03}$, $\varphi_n \sim M^{-0,5 \pm 0,03}$ для растворов в толуоле и в МЭК соответственно. Различия в показателях степени зависимости $D_{s0}(M)$, очевидно, отражают [7] различия в качестве используемых растворителей. В то же время влияние качества растворителя на поведение нормировочной концентрации обнаружить не удается. Данное обстоятельство позволяет сделать вывод о том, что использованная нормировочная концентрация φ_n не совпадает по физическому смыслу с известной [7] концентрацией перекрывания клубков φ^* , для которой ожидается $\varphi^* \sim M^{-0,5}$ в случае θ -растворителей и $\varphi^* \sim M^{-0,8}$ для хороших растворителей.

Рассмотрим зависимость D_s от ММ ПДМС в расплаве, приведенную на рис. 3, содержащем также сведения о зависимости D_s от ММ для растворов ПДМС разных концентраций в толуоле. На этих графиках для всех кривых можно выделить две области ММ: область малых ММ, где $D_s \sim M^{-1}$ и область больших ММ, где $D_s \sim M^{-2}$. Согласно существующим представлениям [7], изменение показателя при M в $D_s(M)$ от -2 до -1

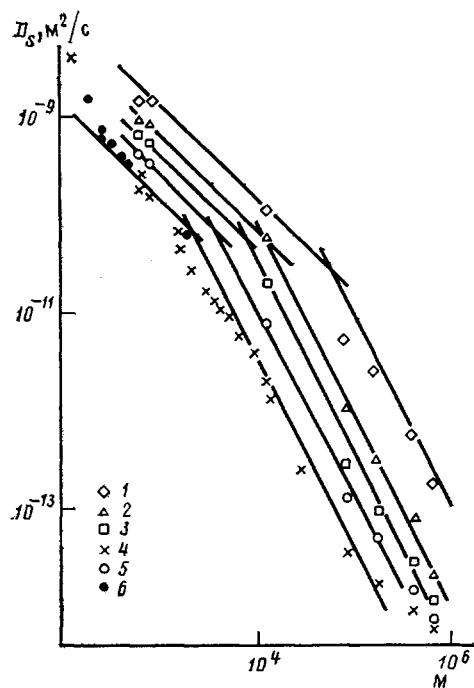


Рис. 3

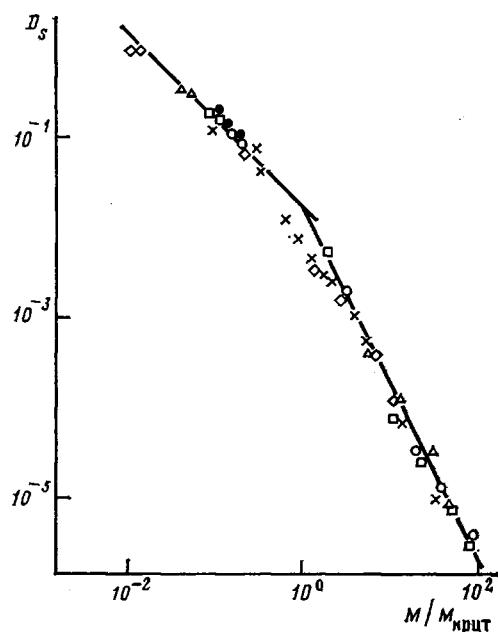


Рис. 5

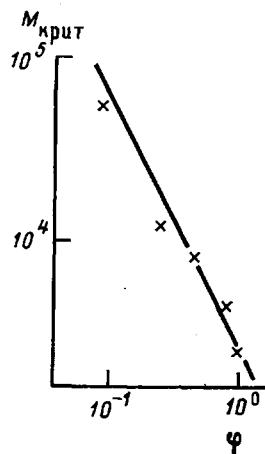


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости коэффициента самодиффузии от ММ полимера в расплаве (1) и в толуоле при $\phi=0.8$ (2); 0.6 (3); 0.4 (4) и 0.2 (5); 6 – данные работы [25] для расплава

Рис. 4. Зависимость критической молекулярной массы $M_{\text{крит}}$ от ϕ ПДМС

Рис. 5. Обобщенная зависимость D_s от ММ полимера

соответствует переходу от режима зацепленного состояния макромолекул к незацепленному. Абсциссу точки пересечения указанных зависимостей определим как критическую ММ ($M'_{\text{крит}}$), при которой появляются зацепления по данным измерения самодиффузии. Как видно из рис. 3, для ПДМС эта величина составляет $2 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4$ [19–21] – критической ММ, определяемой из вязкостных измерений.

В настоящее время причины такого большого расхождения в значениях $M'_{\text{крит}}$ и $M'_{\text{крит}}$ остаются дискуссионными [23, 24]. Одной из причин может быть то обстоятельство, что измерения вязкости проводят во внешнем силовом поле, воздействующем на процесс появления зацеплений. Во всяком случае экспериментальный факт, что $M'_{\text{крит}} < M'_{\text{крит}}$ для расплавов ПЭО [22], и факт, обнаруженный в настоящей работе для расплавов ПДМС, необходимо учитывать при обсуждении зависимости $D_s(M)$ в области ММ, близких к $M'_{\text{крит}}$. На рис. 4 приведена зависимость $M'_{\text{крит}}$ от ϕ для растворов в толуоле и МЭК. Видно, что в обоих случаях хорошо вы-

полняется зависимость $M_{\text{крит}} \sim \varphi^{-2}$. Дополнительным подтверждением такой зависимости могут служить результаты, представленные на рис. 5. На этом рисунке в координатах $\lg D_s + \text{const} - \lg M/M_{\text{крит}}$ показаны зависимости $D_s(M)$ для обоих растворителей, полученные при разных φ в диапазоне концентраций $\varphi = 10^{-2} - 1$. Все экспериментальные зависимости $D_s(M)$ в указанных координатах ложатся на единую кривую. Исключение составляют лишь данные для расплавов низкомолекулярных ($M < 10^3$) ПДМС, для которых наблюдается отклонение от общей кривой. Эти образцы ПДМС содержат менее 10 мономерных звеньев и представляют собой низкомолекулярные вещества, не обладающие полимерной спецификой.

Следовательно, экспериментальные данные по коэффициентам самодиффузии макромолекул могут быть обобщены как по концентрации, так и по ММ (для достаточно больших ММ), но при этом необходим учет изменений локальных динамических свойств полимерных цепей. Полученные универсальные зависимости могут быть использованы для прогнозирования поведения коэффициента самодиффузии полимерных систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Stejskal E. O., Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1965. V. 42. № 1. P. 288.
2. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев, 1971. С. 381.
3. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Сундуков В. И. // Приборы и техника эксперимента. 1984. № 6. С. 122.
4. Мягченков В. А., Ларионова Л. А. // Каучук и резина. 1974. № 2. С. 3.
5. Tanner J. E. // J. Chem. Phys. 1970. V. 52. № 8. P. 2523.
6. Скирда В. Д., Севрюгин В. А., Маклаков А. И. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 638.
7. Де Жен П. Г. Идеи скейлинга в физике полимеров. М. С. 368.
8. De Gennes P. S., Leger L. // Annual Rev. Phys. Chem. 1982. V. 33. P. 4961.
9. Fleischer G. // Molec. Mobility Polymer Syst. Conf. Macromol. Phys., Leipzig, 1981. P. 283.
10. Cosgrove T., Sutherland T. // Polymer. 1983. V. 24. № 5. P. 534.
11. Callaghan P. I., Pinder D. N. // Macromolecules. 1981. V. 14. № 5. P. 1334.
12. Von Meerwall E. D., Amis E. J., Ferry J. D. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 2. P. 260.
13. Маклаков А. И., Севрюгин В. А., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 12. С. 2502.
14. Сундуков В. И., Скирда В. Д. Казань, 1984. 17 с.—Деп. в ВИНИТИ 24.01.85. № 698-75 // РЖХим. 1985. № 7. 7C42.
15. Sundukov V. I., Skirda W. D., Maklakov A. I. // Polymer Bull. 1985. V. 14. P. 153.
16. Сундуков В. И., Скирда В. Д., Маклаков А. И., Дорогиницкий М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 5. С. 382.
17. Ewen B. // J. Pure and Appl. Chem. 1984. V. 56. № 10. P. 1407.
18. Будтов В. П., Фоканов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2486.
19. Федотов В. Д. Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Казань, 1982. С. 348.
20. Rahalkar R. R., Lamb J., Harrison G., Barlow J., Hawthorne W., Semlyn J. A., North A. M., Petrick R. A. // Faraday Symp. Chem. Soc. 1983. V. 18. P. 103.
21. Kataoka T., Ueda Sh. // J. Polymer Sci. A-1. 1967. V. 5. № 10. P. 3071.
22. Van-Krevelen D. B. Свойство и химическое строение полимеров. М., 1976. С. 1414.
23. Sevreugin V. A., Skirda V. D., Maklakov A. I. // Polymer. 1986. V. 27. P. 290.
24. Kramer E. A. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1985. V. 40. P. 227.
25. McCall B., Huggins Ch. // Appl. Phys. Letters. 1965. V. 7. № 7. P. 153.

Казанский государственный университет
имени В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
10.XI 1986

CONCENTRATIONAL AND MOLECULAR MASS DEPENDENCES OF COEFFICIENT OF SELFDIFFUSION OF POLYDIMETHYLSILOXANE IN THE MELT AND TOLUENE AND METHYLETHYL KETON SOLUTIONS

Vasil'ev G. I., Skirda V. D.

Summary

Concentrational and molecular mass dependences of the coefficient of selfdiffusion of polydimethylsiloxane molecules in toluene and methylethyl keton and molecular mass dependences in the melt have been measured by NMR with impulse gradient of the magnetic field method. Entanglements of polydimethylsiloxane macromolecules in the melt for $M > 2500$ (critical MM) were observed.