

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. ЧМУТОВ и И. Я. СЛОНИМ

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ
ВИНИЛЬНЫХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 1 IX 1949)

Измерения коэффициента диффузии высокомолекулярного вещества в растворе в сочетании с измерениями вязкости или седиментации в центробежном поле позволяют вычислить молекулярный вес и получить представление о форме молекул. Такие измерения были проделаны, например, для белков и привели к существенно важным результатам.

Однако диффузия линейных полимеров изучена недостаточно. В литературе имеются систематические исследования только по диффузии целлюлозы и ее производных (1) и каучука (2). Отсутствуют какие-либо данные по температурной зависимости коэффициента диффузии. Между тем, изучение этой зависимости может дать важные сведения о состоянии молекул в растворе.

Согласно уравнению Эйнштейна

$$\frac{D\eta}{T} = \text{const},$$

где D — коэффициент диффузии, η — вязкость растворителя, T — абсолютная температура.

Это соотношение должно соблюдаться для одного и того же вещества в разных растворителях и при разных температурах при любой форме частиц, если только эта форма не меняется с температурой. Опыт подтверждает эту зависимость в качестве первого приближения для низкомолекулярных веществ и для глобулярных белков (3). Изменение формы молекулы в растворе вызовет отклонение от приведенного уравнения.

Мы исследовали диффузию нескольких полимеров винильного ряда по методу фотографирования шкалы (4). Установка позволяла производить измерения коэффициента диффузии при разных температурах и при весьма малой разности ($0,5 \cdot 10^{-4}$ и менее) в показателях преломления между раствором и растворителем. Увеличение разрешающей способности при одновременном сокращении времени опыта было достигнуто благодаря применению двойного термостата и рациональной форме кюветы.

Ячейка для диффузии (рис. 1) состоит из корпуса 1 и золотника 2, выполненных из нержавеющей стали, зажатых между двумя плоскопараллельными стеклянными пластинками 6 с помощью обоймы 8. Вырезы в корпусе и в золотнике образуют камеры для раствора и растворителя. Золотник прижимается к корпусу пружиной 7. Эксцен-

трик 4 служит для передвижения золотника. Поверхности корпуса и золотника отшлифованы и строго плоскопараллельны. На корпусе с обеих сторон имеется круговой паз 5. Паз заполняется для герметизации ячейки либо ртутью, либо задубленной желатиной. Раствор заливается через отверстие, закрываемое пробкой 3. Граница раздела образуется при передвижении золотника.

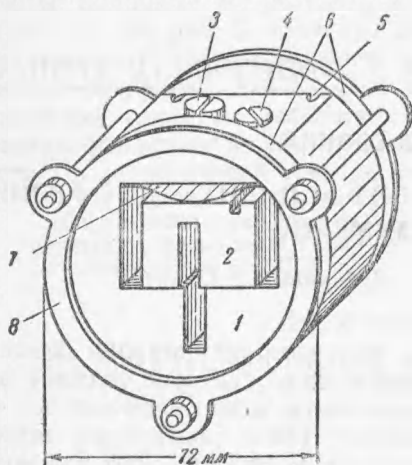


Рис. 1. Ячейка для диффузии

Ячейка предложенной нами конструкции обладает полной герметичностью, правильной геометрической формой столба жидкости, большой толщиной по ходу лучей (3,1 см) при малом объеме. Она дает тонкую и правильную границу раздела.

В качестве растворителя при измерении диффузии был взят гидрированный мономер каждого полимера. Как показали Тагер и Каргин (5), при растворении полимера в мономере не меняется форма цепи. Поэтому разбавленный раствор полимера в мономере является наиболее выгодной системой при изучении свойств цепной макромолекулы.

Результаты, полученные для трех полимеров, приведены на рис. 2.

Кроме этих систем исследованы следующие: блочный полистирол — этилбензол, эмульсионный полистирол — этилацетат, поливинилацетат — бензол.

Для всех этих систем, кроме полиизобутилена в изооктане, наблюдался парадоксальный факт уменьшения коэффициента диффузии с ростом температуры в некотором интервале температур. Контрольные опыты показали, что это изменение обратимо. После охлаждения раствора до комнатной температуры коэффициент диффузии принимает то же значение, что и до нагревания.

Анализ результатов, полученных для исследованных систем, приводит к общей зависимости коэффициента диффузии винильных полимеров от температуры, изображенной на рис. 3. На кривой

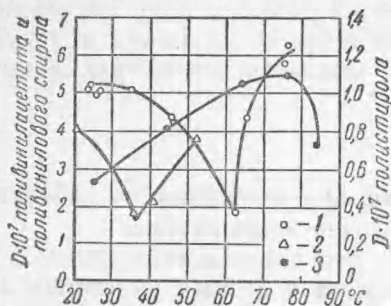


Рис. 2. Изменение коэффициента диффузии с температурой в системах: 1 — эмульсионный полистирол — этилбензол, 2 — поливинилацетат — этил ацетат, 3 — поливиниловый спирт — вода.

$$D = f(T)$$

имеется резко выраженный минимум. Положение этого минимума приблизительно совпадает с температурой застеклования T_g данного полимера, что видно из табл. 1.

Открытая закономерность ставит под сомнение результаты расчетов молекулярного веса линейных полимеров по коэффициенту диффузии, так как измерения обычно проводятся при случайно выбранной температуре.

Аномальное изменение коэффициента диффузии с температурой может быть объяснено изменением характера вращения звеньев в цепи полимера. Это ведет к изменению среднестатистической формы цепи и, следовательно, молярного коэффициента трения.

Каргин и Слонимский⁽⁸⁾ показали, что возможны два механизма застеклования полимера. Один из них связан с увеличением вязкости полимера, обусловленной взаимодействием между сегментами различных молекул, а другой — с резким увеличением эффективной жесткости цепной молекулы. Полученные нами результаты показывают, что для винильных полимеров имеет место второй из указанных механизмов.

Таблица 1

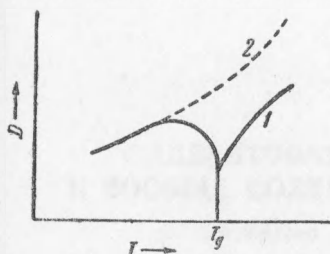


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от температуры: 1 — из опыта, 2 — по уравнению Эйнштейна

Наименование полимера	Температура минимума D в °С	Температура застеклования T_g в °С
Эмульсионный полистирол	62	53—108 ⁽⁶⁾
Блочный полистирол . . .	85	53—103 ⁽⁶⁾
Полиэтилацетат	37	28 ⁽⁶⁾
Поливиниловый спирт . . .	85—90	85 ⁽⁶⁾
Полиизобутилен	минимум не обнаружен	—74 ⁽⁷⁾

Авторы выражают благодарность члену-корреспонденту АН СССР В. А. Каргину за ценные советы при выполнении этой работы.

Поступило
23 VIII 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ N. Gralen, Sedimentation and Diffusion Measurements. Dissert., Upsala, 1944; J. Jullander, Arkiv f. kemi, miner. o. geol., 21A, № 8 (1945). ² А. Г. Пасынский и Г. Гатовская, ЖФХ, 20, 712 (1946). ³ E. Cohen and H. R. Bruins, Zs. phys. Chem., 103, 444 (1923); A. Tiselius u. D. Gross, Koll. Zs., 66, 12 (1934). ⁴ O. Lamt, Nova acta Reg. Soc. Sci., Upsala [IV], 10, № 6 (1937); Г. Гатовская и А. Г. Пасынский, ЖФХ, 20, 707 (1946). ⁵ А. Тагер и В. А. Каргин, Колл. журн., 10, 455 (1948). ⁶ E. Jenckel, Koll. Zs., 100, 163 (1942). ⁷ Р. Ф. Бойер и Р. С. Спенсер, Химия больших молекул. № 2, стр. 9, М., 1948. ⁸ В. А. Каргин и Г. Л. Слонимский, ДАН, 62, 239 (1948).