

В. Н. ЦВЕТКОВ и С. П. КРОЗЕР

## КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДИФФУЗИИ ПОЛИСТИРОЛА В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 22 IX 1951)

Коэффициент диффузии высокомолекулярного вещества в растворе является существенной характеристикой размеров и формы его макромолекул. Совместное изучение скорости диффузии и седиментации раствора позволяет определить молекулярный вес растворенного вещества, а сравнение коэффициента поступательной диффузии с коэффициентом вращательной диффузии (получаемым из определения угла ориентации двойного лучепреломления в потоке <sup>(1)</sup>) дает возможность вычислить средний квадратичный радиус молекулы диффундирующего вещества <sup>(2)</sup>.

При этом следует иметь в виду, что получаемое экспериментальное значение коэффициента диффузии  $D$  может характеризовать свойства отдельной макромолекулы лишь в том случае, если опыт был проведен в весьма разбавленном растворе, в отсутствие заметного межмолекулярного взаимодействия. Поэтому характер концентрационной зависимости диффузии и возможность надежной экстраполяции на бесконечное разведение играют решающую роль в интерпретации получаемых результатов.

Методы измерения константы диффузии  $D$ , применяемые обычно (например, рефрактометрический метод шкалы <sup>(3,4)</sup> или наклонной щели <sup>(5)</sup>), могут быть использованы для растворов, концентрация которых  $c$  не ниже нескольких десятых процента. Поэтому концентрационная зависимость диффузии в сторону меньших концентраций оценивается косвенно по асимметрии диффузионной кривой <sup>(6,7)</sup> (т. е. кривой  $dc/dx = f(x)$ , где  $x$  — координата, нормальная к границе раздела раствора и растворителя).

Однако такой способ оценки зависимости  $D$  и  $c$  весьма ненадежен, ибо ничтожные колебания температуры и завихрения в диффундирующем слое легко могут исказить характер асимметрии кривой и кажущимся образом изменить не только численные значения, но и знак величины  $dD/dc$ . Поэтому надежных данных по концентрационной зависимости скорости диффузии высокополимеров не существует.

В недавно опубликованной работе <sup>(8)</sup> был описан поляризационно-оптический метод, позволяющий производить измерения коэффициента диффузии в растворах, концентрация которых составляет несколько сотых процента. При таких условиях представляется возможным изучить концентрационную зависимость  $D$  в широком интервале изменения  $c$  при небольшой разности (2—3 сотых процента) начальных концентраций двух приводимых в соприкосновение растворов. По-

следнее обстоятельство имеет весьма существенное значение, так как гарантирует от появления асимметрии диффузионной кривой, связанной с зависимостью  $D = D(c)$ .

В настоящей работе подобные опыты были проведены с растворами полистирола (средневесовой

молекулярный вес  $M = 625\ 000$  по светорассеянию) в дихлорэтане.

Конструкция диффузионной кюветы отличалась от применявшейся ранее (8) лишь размерами: высота по вертикали составляла 30 мм, ширина 10 мм и толщина (по ходу луча) 30 мм. Колебания температуры в термостате не превышали  $0,005^\circ$ , все опыты проведены при температуре  $21^\circ$ .

Была изучена скорость диффузии в области концентраций полимера от 0,02 до 2,0% (в граммах на  $1\text{ см}^3$ ). В каждом опыте в качестве исходных служили два раствора, концентрации которых отличались на 0,03%. При таких условиях диффузия с обеих сторон границы раздела оказалась вполне симметричной.

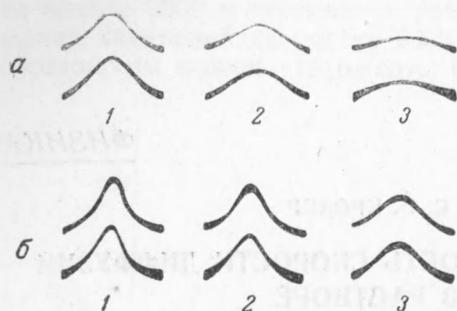


Рис. 1. Распределение градиента показателя преломления диффундирующих растворов полистирола в дихлорэтане. *a* — диффузия раствора с концентрацией 2,03% в раствор 2%, *b* — с концентрацией 0,03% в чистый растворитель. 1 — 40 000 сек. после пуска, 2 — 63 000 сек., 3 — 125 000 сек.

На рис. 1 представлены фотографии диффузионной кривой для трех моментов времени  $t$ , полученные при диффузии в чистый растворитель (*b*) и при диффузии в раствор концентрации  $c = 2\%$  (фотография *a*). Как видно из приведенных кривых, диффузия в концентрированном растворе идет значительно быстрее, нежели в разведенном.

Экспериментальные кривые обрабатывались по методу площадей и максимальных ординат (8) и вычисленные значения  $1/k = 4Dt$  наносились на график как функция времени  $t$ . Графики для растворов различных концентраций представлены на рис. 2. Наклон каждой из приведенных прямых непосредственно дает коэффициент диффузии, соответствующий данной концентрации.

Общая сводка найденных значений  $D$  дана в табл. 1, а зависимость  $D = D(c)$  графически представлена на рис. 3. Длина вертикальных линий у точек указывает среднюю ошибку измерений.

График отчетливо иллюстрирует значительный рост  $D$  с концентрацией, причем в области концентраций до 1% точки в пределах погрешности опыта ложатся на прямую. Таким образом, в этой области коэффициент диффузии может

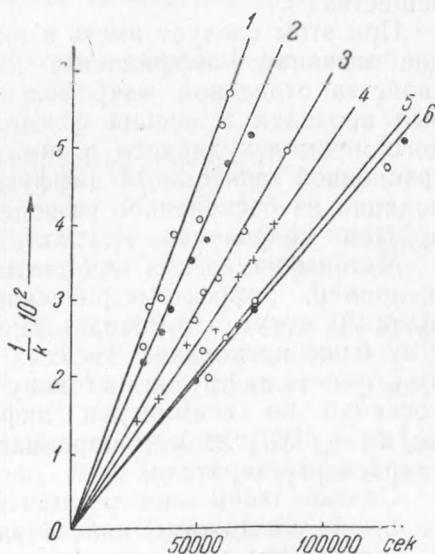


Рис. 2. Зависимость  $1/k = f(t)$  для различных концентраций раствора полистирола в дихлорэтане. Концентрации в  $\text{г/см}^3$ : 1 — 2%; 2 — 1%; 3 — 0,5%; 4 — 0,25%; 5 — 0,1%; 6 — 0,07%; 0,03%; 0,03%; 0,02%. Разность концентраций диффундирующих растворов 0,03% и 0,02% диффундировали в чистый растворитель

быть выражен соотношением

$$D = D_0(1 + \alpha c), \quad (1)$$

где  $\alpha = 86 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Обнаруживаемое экспериментальное увеличение подвижности макромолекул в растворе с ростом его концентрации (и, следовательно, вязкости) является прямым доказательством сегментного движения молекулярных цепей, роль которого тем больше, чем выше концентрация полимера в растворе.

Это явление тесно связано с аномалией концентрационной зависимости осмотического давления  $\pi$  и светорассеяния растворов высокомолекулярных соединений.

Действительно, основное выражение для коэффициента диффузии взаимодействующих частиц

$$D_0 = \frac{kT}{f} \quad (2)$$

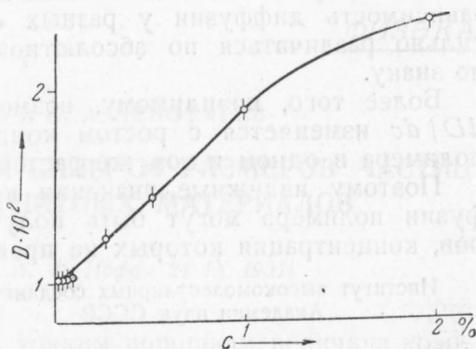


Рис. 8. Коэффициент диффузии полистирола в дихлорэтане

было получено А. Эйнштейном<sup>(9)</sup>, предположившим, что сила, движущая диффундирующую частицу (равная силе сопротивления среды  $f$ ), пропорциональна градиенту осмотического давления  $d\pi/dx$  и что осмотическое давление подчиняется закону Ван-Гоффа:

Таблица 1

Концентрация полистирола в дихлорэтане		Относит. вязкость $\eta/\eta_0$	Коэфф. диффузии $D \cdot 10^2$
в %	в г/см <sup>3</sup>		
2,00	2,03	10,27	2,3±0,2
1,00	1,03	3,59	1,9±0,1
0,50	0,53	2,22	1,4±0,1
0,25	0,28	1,50	1,2±0,1
0,07	0,10	1,10	} 1,0±0,1
0,03	0,07	} ~1,00	
0,00	0,03		
0,00	0,02		

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}. \quad (3)$$

Однако, если учесть, что в растворах высокополимера осмотическое давление отклоняется от (3), следуя равенству

$$\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M} + Bc \quad (3')$$

(где  $B$  — постоянная), то, заменяя в рассуждениях Эйнштейна (3) на (3'), легко получаем вместо (2):

$$D = \frac{kT}{f} \left( 1 + \frac{2BM}{RT} c \right). \quad (4)$$

Уравнение (4) показывает, что изменение коэффициента диффузии с концентрацией раствора определяется двумя факторами: гидродинамическим, приводящим к уменьшению  $D$  (коэффициент трения  $f$  увеличивается с ростом  $c$ ), и кинетическим  $\frac{2BM}{RT} c$ , увеличивающим  $D$  с ростом  $c$ .

Для исследованного нами образца полистирола величину  $2BM/RT$  можно оценить из данных Э. Ф. Фрисман и К. Г. Киселевой<sup>(10)</sup> по концентрационной зависимости светорассеяния растворов того же образца в тетрахлорметане.

Согласно этим данным,  $2BM/RT = 1000 \text{ см}^3/\text{г}$ , что более чем на порядок превышает величину  $\alpha$  уравнения (1). Столь большое различие в концентрационной зависимости диффузии и светорассеяния не может быть объяснено различием в использованных растворителях и, очевидно, связано с концентрационной зависимостью коэффициента трения.

Таким образом, в зависимости от кинетической подвижности звеньев полимера (постоянная  $B$ ), его молекулярного веса  $M$  и гидродинамического сопротивления движению макромолекулы  $f$  концентрационная зависимость диффузии у разных образцов может не только весьма сильно различаться по абсолютной величине, но быть различной и по знаку.

Более того, повидимому, возможны случаи, когда знак величины  $dD/dc$  изменяется с ростом концентрации для одного и того же полимера в одном и том же растворителе.

Поэтому надежные значения коэффициента поступательной диффузии полимера могут быть получены только при изучении растворов, концентрация которых не превосходит сотых долей процента.

Институт высокомолекулярных соединений  
Академии наук СССР

Поступило  
16 VI 1951

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, ЖЭТФ, 15, 276 (1945). <sup>2</sup> В. Н. Цветков, ДАН, 78, №№ 3 и 6 (1951). <sup>3</sup> А. Пасынский и Т. Гатовская, ЖФХ, 20, 707 (1946). <sup>4</sup> К. В. Чмутов и И. Я. Слонин, ДАН, 69, 223 (1949). <sup>5</sup> П. А. Финогенов, ЖТФ, 21, 167 (1951). <sup>6</sup> N. Gralén, Dissertation, Upsala, 1944. <sup>7</sup> O. Beckmann and L. Rosenberg, Ann. New York Ac. Sci., 56, 329 (1945). <sup>8</sup> В. Н. Цветков, ЖЭТФ, № 6 (1951). <sup>9</sup> А. Эйнштейн, Броуновское движение, 1936, стр. 71. <sup>10</sup> Э. В. Фрисман и К. Г. Киселева, ДАН, 74, 221 (1950).