

В. Н. ЦВЕТКОВ, С. П. КРОЗЕР и Л. С. ТЕРЕНТЬЕВА

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ ДИФфуЗИИ НЕКОТОРЫХ ПОЛИМЕРОВ В РАСТВОРЕ

(Представлено академиком А. Н. Терениным 19 V 1952)

В недавно опубликованной работе ⁽¹⁾ сообщалось об исследовании концентрационной зависимости диффузии полистирола в дихлорэтаноле методом поляризационного интерферометра ⁽²⁾.

Для образца с средневесовым молекулярным весом $M = 6,3 \cdot 10^5$ было обнаружено значительное возрастание коэффициента диффузии D раствора с ростом его концентрации. При этом было показано, что в области концентрации до $C = 1 \cdot 10^{-2}$ г/см³ это возрастание может быть выражено линейной зависимостью

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

где α — постоянный коэффициент.

Увеличение диффузионной подвижности макромолекул с ростом концентрации было истолковано как доказательство сегментного движения гибких молекулярных цепей в растворе, которое проявляется также в концентрационной зависимости осмотического давления и светорассеяния растворов. Отсюда следует, что в первом приближении для достаточно малых концентраций соотношение (1) может быть заменено выражением:

$$D = \frac{kT}{f} \left(1 + \frac{2BM}{RT} C \right), \quad (2)$$

где R — газовая постоянная, T — температура, k — постоянная Больцмана, f — коэффициент поступательного трения макромолекулы в растворе, B — постоянная, характеризующая кинетическую подвижность звеньев цепочки.

С ростом концентрации, а следовательно, и вязкости раствора коэффициент трения f должен возрастать. Однако можно ожидать, что в области достаточных разведений зависимость D от C в первую очередь будет определяться вторым членом уравнения (2) и, следовательно, наиболее резко выраженной будет у полимеров с большим молекулярным весом.

В настоящей работе было проведено исследование концентрационной зависимости коэффициента диффузии некоторых нефракционных образцов, значительно различающихся по молекулярным весам. При этом была использована аппаратура, аналогичная применявшейся ранее ⁽¹⁾. Измерения производились в кювете толщиной (по ходу луча) 30 мм. Температура в термостате поддерживалась с точностью до 0,005°. Как

и ранее, изучалась диффузия из более концентрированного раствора в менее концентрированный, причем разность концентраций двух приводимых в соприкосновение растворов в разных случаях составляла от $0,02 \cdot 10^{-2}$ до $0,05 \cdot 10^2$ г/см³.

Коэффициенты диффузии вычислялись из экспериментальных кривых по методу площадей и максимальных ординат (2).

Таблица 1

Концентрационная зависимость диффузии полиизобутилена ($M = 6 \cdot 10^6$) в гексане

Концентрация полиизобутилена в гексане (г/см ³) $\cdot 10^2$	Относит. вязкость η/η_0	Коэфф. диффузии $D \cdot 10^7$
0,02 → 0,00	1,09	$0,57 \pm 0,07$
0,05 → 0,03	1,30	$0,76 \pm 0,1$
0,10 → 0,08	1,65	$1,25 \pm 0,1$
0,20 → 0,18	2,75	$2,01 \pm 0,1$
0,30 → 0,28	3,86	$2,11 \pm 0,1$
0,40 → 0,38	10,0	$2,24 \pm 0,1$
0,60 → 0,58	13,8	$2,27 \pm 0,15$
0,70 → 0,68	18,6	$2,10 \pm 0,15$

Наиболее подробно были исследованы растворы высокомолекулярного ($M = 6 \cdot 10^6$) полиизобутилена в гексане. Полученные результаты приведены в табл. 1, где, кроме того, указаны концентрации двух соприкасающихся растворов, а также относительные вязкости более концентрированного из них. Те же данные графически представлены рис. 1, 1.

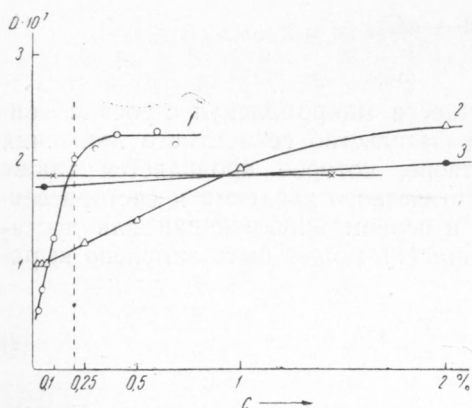


Рис. 1. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии. 1 — полиизобутилен ($M = 6 \cdot 10^6$) в гексане, 2 — полистирол ($M = 6,3 \cdot 10^5$) в дихлорэтаноле, 3 — полистирол ($M = 1,7 \cdot 10^5$) в четыреххлористом углероде, 4 — поливиниловый спирт ($M = 6 \cdot 10^4$) в воде

Коэффициент диффузии полиизобутилена весьма резко возрастает с концентрацией в области больших разведений, изменяясь в 4 раза при изменении C от 0 до $0,2 \cdot 10^{-2}$ г/см³. Выше этой концентрации до $C = 0,7 \cdot 10^{-2}$ практически он остается неизменным. Этот ход зависимости $D(C)$ вполне соответствует установленному ранее для полистирола ($M = 6,3 \cdot 10^5$) в дихлорэтаноле (рис. 1, 2), однако выражен значительно более резко. В области концентраций до $0,2 \cdot 10^{-2}$ г/см³ зависимость $D(C)$ для полиизобутилена также является прямой.

Кроме этого образца, были изучены сравнительно более низкомолекулярные: полистирол ($M = 1,7 \cdot 10^5$) в четыреххлористом углероде и поливиниловый спирт ($M = 6 \cdot 10^4$) в воде при двух весьма различных концентрациях (рис. 1, 3 и 4). Для первого D незначительно увеличивается с концентрацией, для второго остается неизменным (до $C = 2 \cdot 10^{-2}$ г/см³).

Таким образом, для всех изученных образцов зависимость $D(C)$ в области малых концентраций соответствует соотношению (1), однако значение a весьма резко возрастает с ростом молекулярного веса поли-

мера в соответствии с уравнением (2). Сказанное иллюстрируют данные, приведенные в табл. 2.

Таблица 2

Коэффициент концентрационной зависимости диффузии некоторых полимеров в растворе

№ крив. рис. 1	Образец растворителя	M	$D_0 \cdot 10^7$	α , см ³ /г
1	Полиизобутилен в гексане	$6 \cdot 10^6$	$0,42 \pm 0,1$	2000
2	Полистирол в дихлорэтано	$6,3 \cdot 10^5$	$1,00 \pm 0,1$	86
3	Полистирол в четыреххлористом углероде	$1,7 \cdot 10^5$	$1,73 \pm 0,1$	6
4	Поливиниловый спирт в воде	$6 \cdot 10^4$	$1,9 \pm 0,4$	0

Сравнение кривых 1 и 2 рис. 1 показывает, что отступление их от прямолинейного хода начинается для образца с большим молекулярным весом при меньших концентрациях. Это значит, что возрастание коэффициента поступательного трения f , вызванное взаимодействием макромолекул, наступает для более высокомолекулярного образца при меньших концентрациях.

Считая, что величина B в уравнении (2) остается постоянной по всей области исследованных нами концентраций, и пользуясь экспериментальными значениями D , можно с помощью (2) оценить поступательное трение при различных концентрациях. На рис. 2 представлены графически значения f , полученные для полистирола и полиизобутилена в зависимости от относительной вязкости их растворов.

Как видно из рассмотрения приведенных кривых, сила трения при поступательном (диффузионном) перемещении макромолекулы в растворе изменяется с изменением концентрации последнего значительно медленнее, чем его макроскопическая вязкость. Так, для растворов полиизобутилена, относительная вязкость которых не превышает величины $\eta/\eta_0 = 4$, сила трения f практически сохраняет то же значение, что и для движения молекул в чистом растворителе ($\eta/\eta_0 = 1$). В полистирольных растворах f остается неизменным вплоть до значений $\eta/\eta_0 = 6$.

Таким образом, сила поступательного трения молекулярных цепей при диффузии их в растворе значительно меньше зависит от их взаимодействия, чем момент трения при вращательном движении макромолекул (3).

Пунктирной чертой на рис. 1 обозначена граница области концентраций ($0,2 \cdot 10^{-2}$), ниже которой известные рефракционные методы практически не могут быть использованы для измерения коэффициентов

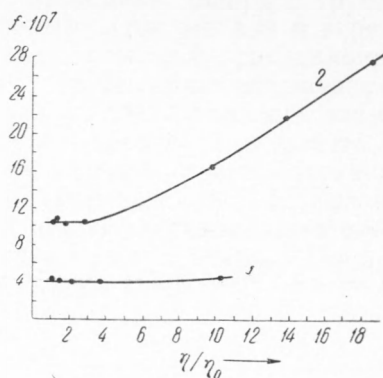


Рис. 2. Зависимость коэффициента поступательного трения f макромолекулы от относительной вязкости раствора. 1 — полистирол ($M = 6,3 \cdot 10^5$) в дихлорэтано, 2 — полиизобутилен ($M = 6 \cdot 10^6$) в гексане

диффузии в растворах. Между тем, при таких концентрациях экспериментальное значение коэффициента диффузии высокомолекулярного полиизобутилена (кривая 1) более чем в 4 раза превышает истинное значение, соответствующее диффузии изолированной молекулы в чистый растворитель (см. табл. 2). Таким образом, только интерференционный метод может быть использован для получения истинных значений коэффициентов диффузии высокомолекулярных полимеров в растворе.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
10 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. Н. Цветков и С. П. Крозер, ДАН, **81**, 383 (1951). ² В. Н. Цветков, ЖЭТФ, **21**, в. 6 (1951). ³ В. Н. Цветков и Э. В. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, 276 (1945).