

В. Н. ЦВЕТКОВ и С. И. КЛЕНИН

ДИФФУЗИЯ ФРАКЦИЙ ПОЛИСТИРОЛА В ДИХЛОРЕТАНЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 27 X 1952)

Коэффициент диффузии высокомолекулярного вещества в растворе является одной из величин, непосредственно характеризующих подвижность и форму его макромолекул в соответствующем растворителе. Поэтому при исследовании вопроса о структуре молекулярных цепей существенно прежде всего выяснить зависимость коэффициента диффузии полимера от его молекулярного веса, что может быть сделано изучением диффузии фракций одного и того же образца, различающихся по молекулярным весам.

В настоящей работе изучался полистирол, полученный блочной полимеризацией мономера при температуре 60°. Образец был фракционирован дробным осаждением из бензольных растворов добавлением метанола. Молекулярные веса M фракций определялись из вискозиметрических измерений в дихлорэтане по формуле (1)

$$[\eta] = 2,1 \cdot 10^{-4} M^{0,66}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость раствора. Найденные значения $[\eta]$ и вычисленные отсюда величины M представлены в табл. 1.

Для измерения коэффициентов диффузии фракций в дихлорэтане был применен поляризационно-интерферометрический метод (2), что позволило производить опыты при концентрации полимера в растворе 0,05 г/100 см³. При этих условиях для полистирола с молекулярным весом в несколько сот тысяч раствор можно считать практически бесконечно разбавленным и не прибегать к изучению концентрационной зависимости коэффициента диффузии D с последующей экстраполяцией его значений на бесконечное разведение (3, 4).

Таким образом, в условиях нашего опыта коэффициент f в уравнении

$$D = kT/f \quad (2)$$

характеризует поступательное трение изолированной макромолекулы в растворе.

Используемая установка ничем не отличалась от применявшейся ранее (3, 4). Экспериментальные кривые распределения показателя преломления в диффундирующем слое, получаемые в интерферометре, обрабатывались по методу площадей и максимальных ординат (2), и вычисленные значения $1/K = 4Dt$ наносились на график как функция времени t . Полученные таким образом результаты для всех фракций представлены графически на рис. 1.

Как показывают приведенные графики, в большинстве случаев точки, полученные после 10—12 час. опыта, ложатся на прямые, проходящие через начало координат. Это значит, что для соответствующей

сих фракций экспериментальные значения коэффициента диффузии в продолжение опыта остаются постоянными. Небольшое искривление в сторону оси времени обнаруживает график, соответствующий фракции I; резко искривленной оказывается зависимость $1/K = f(t)$, полученная для фракции III. Это значит, что для фракций I и III коэффициент диффузии уменьшается со временем в течение опыта.

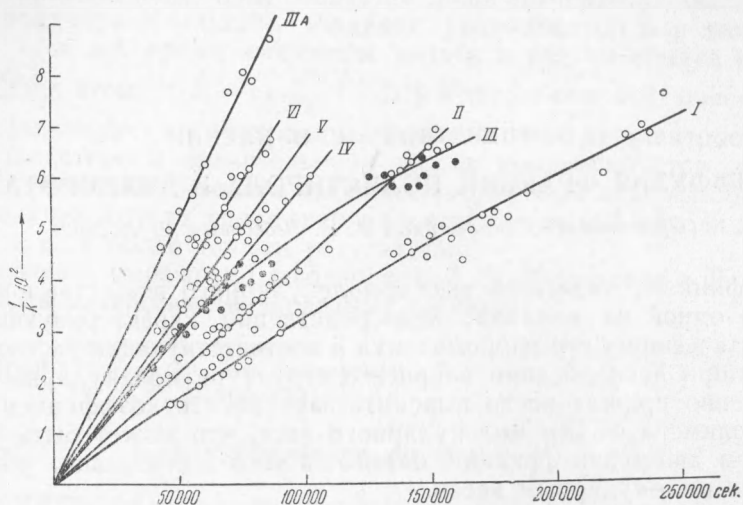


Рис. 1

Нам представляется, что причину такого уменьшения следует искать в полидисперсности, ибо при наличии широкого распределения по молекулярным весам внутри исследуемой фракции измеряемый коэффициент диффузии в начале опыта определяется в основном диффузией низкомолекулярных составляющих, в конце — диффузией высокомолекулярных. Для проверки этого предположения был проделан опыт с 50% смесью I и VI фракций. Результат представлен на рис. 2, где для сравнения приведены также данные для фракций I и VI в отдельности. Кривая, полученная для смеси, оказывается сильно вогнутой в сторону оси t , резко отличаясь этим от кривых I и VI. Значение коэффициента диффузии для смеси изменяется в течение опыта от $1,7 \cdot 10^{-7}$ до $0,9 \cdot 10^{-7}$ см² сек⁻¹. Таким образом, фракцию III следует считать значительно менее однородной по молекулярному весу, нежели другие изученные фракции.

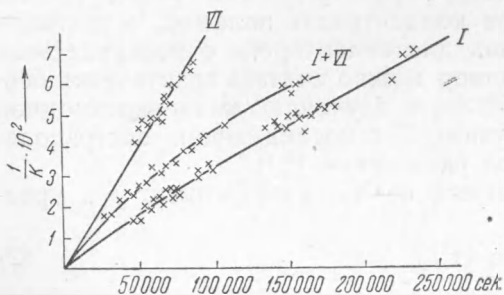


Рис. 2

Это заключение подтверждается также тем, что в растворе фракции III большой концентрации (1,1%) D практически не меняется в течение опыта (прямая III_A рис. 1), в соответствии с установленным ранее фактом^(3, 4), что в концентрированных растворах высокомолекулярные и низкомолекулярные фракции диффундируют с мало различающимися скоростями.

В свете описанных опытов представляется возможным использовать ход диффузий во времени, по крайней мере качественно, для характеристики полидисперсности полимера.

Как видно из рис. 1, все исследованные фракции, за исключением III, являются достаточно однородными, поэтому их коэффициенты диффузии, вычисляемые по методу площадей и максимальных ординат, имеют количественный физический смысл, определяемый уравнением (2). Для III фракции коэффициент диффузии условно был принят равным среднему из всех значений, найденных в процессе опыта. Полученные значения D приведены в табл. 1.

Таблица 1

Молекулярные веса и коэффициенты диффузии фракций полистирола в дихлорэтаноле и геометрические размеры макромолекул в растворе

Номер фракции	$[\eta]$ 100 см ³ /г	$M \cdot 10^{-6}$	$D \cdot 10^7$ см ² /сек	$\eta_0 D (M[\eta])^{1/3}$	R_{η}/R_D	$R_D \cdot 10^8$	R_D/r_c
I	2,30	1,32	0,82±0,06	1,03·10 ⁻⁷	1,16	3,48	2,40
II	1,67	0,79	1,1±0,1	1,05·10 ⁻⁷	1,19	2,58	2,32
III	1,32	0,59	1,3±0,2	1,04·10 ⁻⁷	1,17	2,20	2,30
IV	1,11	0,46	1,5±0,1	1,04·10 ⁻⁷	1,17	1,90	2,27
V	0,92	0,33	1,7±0,1	1,00·10 ⁻⁷	1,13	1,68	2,32
VI	0,76	0,25	2,0±0,1	1,00·10 ⁻⁷	1,13	1,43	2,32

Сравнение величин D для разных фракций с их молекулярными весами показывает, что в исследованном интервале молекулярных весов выполняется соотношение:

$$D = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,51}. \quad (3)$$

Иллюстрацией служит рис. 3, в котором точки в пределах погрешности опыта ложатся на прямую.

Равенство (3) означает, что коэффициент поступательного трения (f уравнения (2)) макромолекул полистирола в дихлорэтаноле практически пропорционален корню квадратному из молекулярного веса образца. Это значит, что гидродинамическое поведение молекулы эквивалентно статистически свернутому, гауссовому клубку, практически не прозрачному для растворителя.

Молекулярный клубок любой структуры и прозрачности можно заменить гидродинамически эквивалентной сферой радиуса R_D . В таком случае коэффициент диффузии будет равен:

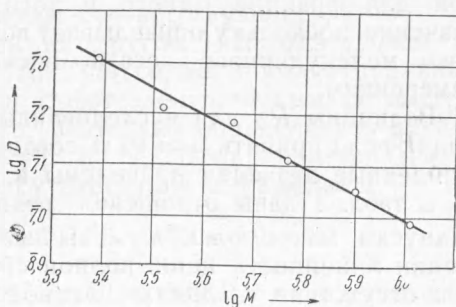


Рис. 3

$$D = kT / 6\pi\eta_0 R_D \psi(\sigma), \quad (4)$$

где $\psi(\sigma)$ — функция гидродинамической прозрачности сферы, характеризующей коэффициентом экранирования σ . Функция $\psi(\sigma)$ была рассмотрена Дебаем и Буше (5). В явлении вязкости раствора каждую макромолекулу также можно заменить гидродинамически эквивалентной сферой радиуса R_{η} с прозрачностью, характеризующей функцией $\varphi(\sigma)$. При этом характеристическая вязкость $[\eta]$, выраженная в 100 см³/г, оказывается равной:

$$[\eta] = \frac{\pi R_{\eta}^3 N}{30 M} \frac{\varphi(\sigma)}{2,5}, \quad (5)$$

где $N = 6,02 \cdot 10^{23}$, а $\varphi(\sigma)$ — функция прозрачности, также рассмотренная Дебаем.

Комбинируя (4) и (5), находим:

$$R_{\eta} / R_D = 1,13 \cdot 10^7 \cdot \psi(\sigma) (2,5 / \varphi(\sigma))^{1/2} \{\eta_0 D (M [\eta])^{1/2}\}. \quad (6)$$

Множитель $\varphi(\sigma) (2,5 / \varphi(\sigma))^{1/2}$ является функцией прозрачности, однако с уменьшением последней (в чем легко убедиться подстановкой значений ψ и φ по таблицам Дебая и Буше) быстро достигает предельного значения и во всей области значений $3,5 \leq \sigma \leq \infty$ практически равен единице (отличие не более 1%).

В нашем случае порядок величины σ можно оценить, если принять, что молекулы полистирола имеют линейное строение. Тогда, принимая во внимание, что показатель степени M в уравнении (1) равен 0,66, по таблицам Дебая находим $\sigma \approx 7,5$, а из данных по диффузии, используя для показателя степени M значение — 0,51 (уравнение (3)), по таблицам Буше находим $\sigma \approx 10$. Совпадение можно считать удовлетворительным и, во всяком случае, достаточным для уверенности, что $\sigma > 8,5$ и, следовательно, $\psi(\sigma) (2,5 / \varphi(\sigma))^{1/2} = 1$.

Второй множитель равенства (6) $\{\eta_0 D (M [\eta])^{1/2}\}$ вычисляется из экспериментальных данных. Значения, полученные для исследованных нами фракций, представлены в табл. 1. Вязкость η_0 использованного дихлорэтана равна $8,7 \cdot 10^{-3}$. Отношение R_{η} / R_D в табл. 1 вычислено по (6). Мы видим, что радиусы эквивалентных сфер в явлении вязкости в пределах погрешности опыта пропорциональны радиусам эквивалентных сфер в явлении диффузии во всем интервале исследованных молекулярных весов. Абсолютное значение R_{η} в среднем на 15% превышает значение R_D ; однако нужно помнить, что мы не имеем достаточных оснований ожидать их численного совпадения более чем до постоянного множителя, поскольку (6) содержит η_0 — макроскопический коэффициент вязкости растворителя.

То обстоятельство, что величина $\eta D (M [\eta])^{1/2}$ оказывается постоянной для фракций одного и того же полимера, имеет существенное значение, поскольку оправдывает возможность определения относительного молекулярного веса по вискозиметрическим и диффузионным измерениям.

Величины R_D для исследованных фракций могут быть определены по (4), если принять $\sigma \approx 10$ и соответственно этому положить $\psi(\sigma) = 0,9$. Найденные значения приведены в табл. 1.

В табл. 1 даны отношения радиусов R_D к средним квадратичным радиусам макромолекул \bar{r}_c , вычисленным теоретически, в предположении линейности цепи, полной свободы вращения вокруг связей и при отсутствии «дальних» взаимодействий в цепи (уравнение (7)):

$$\bar{r}_c = 1,256 \cdot 10^{-9} \sqrt{M}. \quad (7)$$

Величины R_D / \bar{r}_c , совпадающие для всех фракций, показывают, что радиусы гидродинамически эквивалентных сфер возрастают приблизительно пропорционально корню квадратному из масс макромолекул и по порядку величины близки к линейным размерам последних, полученным из светорассеяния (6).

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
16 X 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ P. Outer, C. J. Carr, V. H. Zimm, J. Chem. Phys., 18, 830 (1950).
² В. Н. Цветков, ЖЭТФ, 21, 701 (1951). ³ В. Н. Цветков, С. П. Крозер, ДАН, 81, 383 (1951). ⁴ В. Н. Цветков, С. П. Крозер, Л. С. Терентьева, ДАН, 85, 313 (1952). ⁵ P. Debye, A. M. Bueche, J. Chem. Phys., 16, 573 (1948).
⁶ Э. В. Фрисман, К. Г. Киселева, ДАН, 74, 221 (1950).