

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

В. Н. ЦВЕТКОВ и Л. С. ТЕРЕНТЬЕВА

ДИФФУЗИЯ ФРАКЦИЙ ПОЛИСТИРОЛА В ТОЛУОЛЕ

(Представлено академиком А. А. Лебедевым 4 III 1954)

В предыдущих работах (1,2) было показано, что при изучении диффузии некоторых полимеров в растворах интерферометрическим методом (3) в области малых концентраций обнаруживается возрастание скорости диффузии D с ростом концентрации, причем этот эффект проявляется более резко у полимеров с большим молекулярным весом. Указанный эффект был объяснен неидеальностью растворов гибких полимерных цепей в соответствии с уравнением (1):

$$D = \frac{kT}{f} (1 + 2A_2Mc), \quad (1)$$

где M — молекулярный вес полимера; c — концентрация раствора; f — коэффициент поступательного трения макромолекулы в растворе; A_2 — второй вириальный коэффициент в уравнении осмотического давления раствора.

В настоящей работе было проведено исследование концентрационной зависимости диффузии ряда фракций полистирола в толуоле. Молекулярные веса фракций определялись из вискозиметрических измерений в толуоле по формуле (4,5) для характеристической вязкости $[\eta]$:

$$[\eta] = 1,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,69}. \quad (2)$$

Полученные значения $[\eta]$ и M приведены в табл. 1. Методика измерений скорости диффузии не отличалась от применявшейся в предыдущих работах (1-3,6).

Во всех случаях, где концентрация была больше 0,05 г/100 см³, разность концентраций взаимно диффундирующих растворов составляла 0,05 г/100 см³.

Результаты измерений представлены графически на рис. 1. Кривые концентрационной зависимости диффузии имеют сложный вид, при этом, однако, для всех кривых характерно увеличение D с ростом c при малых концентрациях с последующей тенденцией к насыщению. Такая форма, очевидно, обусловлена наложением двух эффектов при возрастании концентрации: гидродинамического (возрастание f в уравнении (1)) и термодинамического ($2A_2Mc$ в скобках уравнения (1)).

Имеет место даже пересечение кривых, соответствующих разным функциям. Это обстоятельство наглядно иллюстрирует тот факт, что какое-либо универсальное соотношение между молекулярными весами фракций и коэффициентом их диффузии может быть установлено лишь в области предельно малых концентраций, когда осмотическим членом $2A_2Mc$ уравнения (1) можно пренебречь. Для фракций с молекулярным весом 10^6 — это область концентраций в несколько сотых грамма на 100 см³ раствора.

Значения коэффициентов диффузии, соответствующих бесконечному разбавлению, для всех фракций приведены в табл. 1.

Таблица 1
Молекулярные характеристики фракций полистирола в толуоле

№№ фракций	$M \cdot 10^{-5}$	$[\eta]$, г/100 см ³	$D \cdot 10^7$	$\eta_0 D (M [\eta])^{1/2} \cdot 10^7$	$R_D / \sqrt{R^2}$
1	1,92	3,45	1,00	1,11	2,26
2	1,33	2,70	1,24	1,13	2,19
3	1,13	2,40	1,44	1,19	2,05
4	0,93	2,10	1,55	1,16	2,10
5	0,57	1,5	1,98	1,12	2,10
6	0,51	1,4	2,30	1,22	1,9

Графическое изображение показывает, что на графике $\lg D - \lg M$ точки ложатся на прямую удовлетворяющую соотношению

$$D = 1,66 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,51}. \quad (3)$$

Этот результат хорошо согласуется с данными, полученными для фракций полистирола в дихлорэтане (6).

Гидродинамическое поведение макромолекулы в растворе может быть описано при помощи эквивалентной «полупрозрачной» сферы, причем отношение радиусов сфер, полученных из явлений вязкости R_η и явлений диффузии R_D , оказывается равным:

$$\frac{R_\eta}{R_D} = 1,13 \cdot 10^7 \left[\psi(\sigma) \left(\frac{\varphi(\sigma)}{2,5} \right)^{-1/2} \right] \{ \eta_0 D (M [\eta])^{1/2} \}, \quad (4)$$

где $\psi(\sigma)$ и $\varphi(\sigma)$ — коэффициенты прозрачности, соответственно, в явлениях диффузии и вязкости раствора; η_0 — вязкость растворителя.

Как уже отмечалось ранее (6), из теории следует, что множитель $\psi(\sigma) \frac{2,5}{\varphi(\sigma)}$ практически не меняется с изменением параметра прозрачности σ (т. е. с изменением

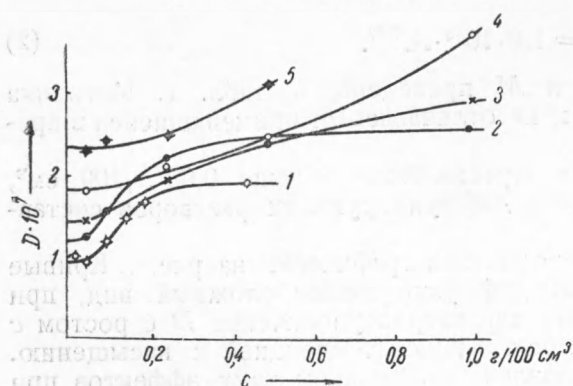


Рис. 1. Концентрационная зависимость D для фракций полистирола в толуоле (см. табл. 1)

размеры эквивалентных гидродинамических молекулярных сфер в явлении вязкости пропорциональны размерам гидродинамических сфер в явлении диффузии.

Этот результат находится в согласии с полученным ранее для фракций полистирола в дихлорэтане (6) и, повидимому, является общим для растворов всех высокомолекулярных соединений. Он иллюстрируется кривыми рис. 2, изображающими зависимость $\eta_0 D (M [\eta])^{1/2}$ от M для

молекулярного веса полимера) и равен единице. Поэтому R_η / R_D непосредственно определяется значением множителя в фигурных скобках уравнения (4), который находится из экспериментальных данных. Значения $\{ \eta_0 D (M [\eta])^{1/2} \}$ для исследованных фракций в толуоле представлены в табл. 1 ($\eta_0 = 0,6 \cdot 10^{-2}$ при 20°) и оказываются совпадающими для всех фракций. Это значит, что

полистирола в толуоле, полистирола в дихлорэтаноле (6) и поливинилпирролидона в воде (8). В пределах погрешности опыта точки ложатся на прямые, параллельные оси M . При этом во всех случаях, R_{η}/R_D оказываются близкими по величине и несколько большими 1. Так например, для фракций полистирола в толуоле из данных табл. 1 можно получить в среднем $R_{\eta} = R_D (1,3 \pm 0,04)$.

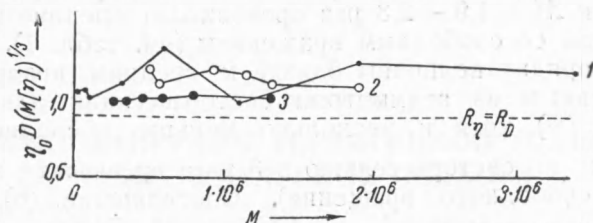


Рис. 2. Соотношение между радиусами гидродинамически эквивалентных сфер из вязкости R_{η} и диффузии R_D . 1 — поливинилпирролидон в воде; 2 — полистирол в толуоле; 3 — полистирол в дихлорэтаноле

То обстоятельство, что R_{η} на несколько десятков процентов превышает R_D , как нам кажется, свидетельствует о том, что гидродинамическая модель макромолекулы в виде сферы является первым, грубым приближением и не может служить с достаточной точностью для описания явлений, в которых существенную роль играет вращательное движение молекул (явление вязкости растворов). В этих случаях более правильной моделью эквивалентной частицы является модель эллипсоидальной формы, как это было показано при исследовании эффекта формы в динамическом двойном лучепреломлении (9).

Радиусы эквивалентных молекулярных сфер в явлении диффузии R_D могут быть вычислены из значений коэффициентов диффузии D по уравнению

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta_0 R_D \psi(\sigma)} \quad (5)$$

где $\psi(\sigma)$ — множитель гидродинамической прозрачности макромолекулы (7). Для линейного полимера $\psi(\sigma)$ можно получить по таблицам Дебая (7), если известно значение «экранирующего» множителя. Последний однозначно определяется показателем степени в уравнении (3) и для нашего случая, $\epsilon = 0,51$ дает для $\sigma > 10$ и для $\psi(\sigma) = 0,95$.

Значения R_D , полученные для фракций полистирола в толуоле, изображены графически на рис. 3 как функция \sqrt{M} . Здесь же приведены точки, соответствующие фракциям полистирола в дихлорэтаноле (6). На том же графике изображена прямолинейная теоретическая зависимость среднего квадратичного радиуса макромолекулы $r_{cp} = \sqrt{R^2} = 1,256 \cdot 10^{-9} \sqrt{M}$, соответствующая молекулярной модели полистирола в виде линейной гауссовой цепи со свободным вращением вокруг связей C — C.

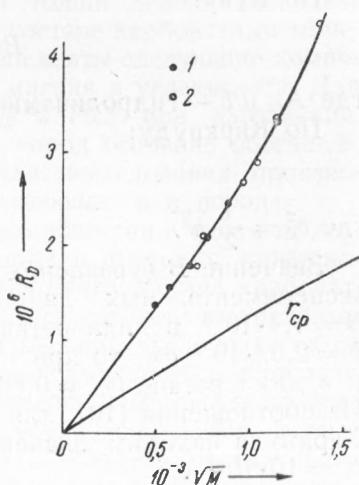


Рис. 3. Радиус эквивалентной сферы как функция молекулярного веса. 1 — полистирол в дихлорэтаноле, $D = 1,12 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,51}$; 2 — полистирол в толуоле ($1,05 R_D$), $D = 1,66 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,51}$

Экспериментальные точки ложатся на кривую, слабо вогнутую вверх, в соответствии с соотношением (6), являющимся комбинацией (3) и (5):

$$R_D = \frac{kT}{6\pi\eta_0\psi(\sigma)} M^{0,51}. \quad (6)$$

При этом эквивалентные гидродинамические радиусы в исследованной области M в 1,9 — 2,3 раз превосходят средние квадратичные радиусы модели со свободным вращением (см. табл. 1). Таким образом, они по порядку величины близки к средним квадратичным радиусам, найденным из асимметрии светорассеяния для полистирола в дихлорэтане (¹⁰), хотя и несколько меньше последних (значения $\sqrt{R^2}$ из данных по светорассеянию в 3 раза превышают значения $\sqrt{R^2}$ для модели свободного вращения). Соотношение (6), в котором $R_D \sim M^{0,51}$, показывает, что по своим гидродинамическим свойствам молекулярные цепи полистирола близки к гауссовым и не имеют заметных разветвлений.

Анализ экспериментальных значений D может быть проведен в духе теорий Куна (¹¹) или Кирквуда — Райзмана (¹²), согласно которым

$$D = \frac{1}{Z} (A + B\sqrt{Z}), \quad (7)$$

где A и B — постоянные для данного полимера в данном растворителе, Z — число мономерных звеньев в линейной макромолекуле (степень полимеризации).

По Куну:

$$B = \frac{kT}{\eta_0 b} 0,136 \sqrt{\frac{b}{A_m}}, \quad (8)$$

где A_m и b — гидродинамические длины сегмента и мономерного звена.

По Кирквуду:

$$B = \frac{8}{3} \frac{kT}{b_0 \eta_0 (6\pi^2)^{1/2}}, \quad (9)$$

где $b_0^2 = \frac{1}{Z} \overline{h^2}$.

Значение B (уравнения (8) и (9)) может быть получено из наших экспериментальных данных. Для растворов в толуоле получаем $B = 1,4 \cdot 10^{-5}$, в дихлорэтане $B = 0,9_5 \cdot 10^{-5}$. Так как для полистирола $b = 2,52 \cdot 10^{-8}$ см, то при помощи (9) находим в толуоле ($\eta_0 = 0,6 \cdot 10^{-2}$) и в дихлорэтане ($\eta_0 = 0,86 \cdot 10^{-2}$) для сегмента Куна $A_m = 19 \cdot 10^{-8}$ см. Из соотношения (10) для «эффективной длины» мономерного звена Кирквуда находим значение, совпадающее в обоих растворителях: $b_0 = 10 \cdot 10^{-8}$ см.

Таким образом, если цепная молекула полистирола разбивается на свободно сочлененные сегменты, число которых равно числу мономерных звеньев, длина сегмента оказывается вдвое меньше, нежели в случае, когда число сегментов N_m задается из условия $L = N_m A_m$, где L_i — гидродинамическая длина цепи.

Институт высокомолекулярных соединений
Академии наук СССР

Поступило
5 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. Н. Цветков, С. П. Крозер, ДАН, **81**, 383 (1951). ² В. Н. Цветков, С. П. Крозер, Л. С. Герентьева, ДАН, **85**, 313 (1952). ³ В. Н. Цветков, ЖЭТФ, **21**, 701 (1951). ⁴ P. Ouzter, C. I. Carr, V. H. Zimm, J. Chem. Phys., **18**, 830 (1950). ⁵ T. Alfrey, A. Bartovich, H. Mark, J. Am. Chem. Soc., **65**, 2319 (1943). ⁶ В. Н. Цветков, С. И. Кленин, ДАН, **88**, 49 (1953). ⁷ P. Debaye, A. Vuesche, J. Chem. Phys., **16**, 573 (1948). ⁸ W. Scholtan, Makromolekul. Chem., **7**, 209 (1952). ⁹ В. Н. Цветков, Э. В. Фрисман, ЖЭТФ, **15**, 351 (1945). ¹⁰ Э. В. Фрисман, К. Г. Киселева, ДАН, **74**, 221 (1950). ¹¹ W. Kuhn, H. Kuhn, Helv. Chim. Acta, **36**, 731 (1953). ¹² J. C. Kirkwood, J. Rieseman, J. Chem. Phys., **17**, 442 (1949).