

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ
ФРАКЦИЙ ПОЛИ-*n*-ХЛОРСТИРОЛА В ХЛОРОФОРМЕ**

К. Г. Бердникова, К. А. Асланян

В настоящей работе поляризационно-оптическим методом [1, 2] измерены коэффициенты диффузии семи фракций поли-*n*-хлорстирола (ППХС) в хлороформе в интервале молекулярных весов $(1,46-4,22) \cdot 10^5$.

Фракции были получены дробным осаждением из бензольных растворов. В качестве осадителя использовали метиловый спирт. Молекулярные веса фракций были определены по методу светорассеяния¹. Измерения вязкости исследованных фракций ППХС в хлороформе производили при постоянной температуре, равной 21°, при помощи вискозиметра Оствальда, характеризуемого временем течения 55 сек. Результаты измерений представлены на рис. 1 в виде зависимости η_{sp}/c от c . Характеристические вязкости для исследованных фракций приведены в третьем столбце таблицы.

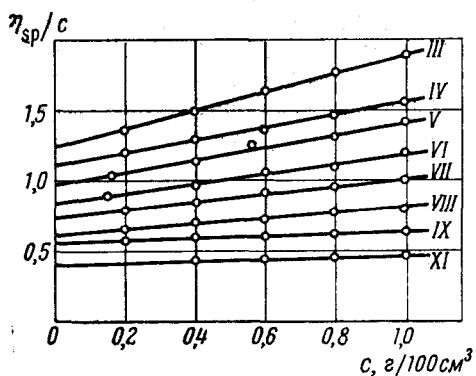


Рис. 1. Зависимость величины η_{sp}/c от концентрации для фракций ППХС в хлороформе. Цифры на кривых соответствуют номерам фракций

б, в. Полученные из этих графиков коэффициенты диффузии даны в четвертом столбце таблицы. Зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса изображена графически в логарифмическом масштабе на рис. 3. Точки, в пределах погрешности, ложатся на прямую в соответствии с уравнением:

$$D = 6,12 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,62}.$$

Разброс точек обусловлен не только погрешностью в определении коэффициентов диффузии, но и погрешностью в измерениях молекулярных весов по светорассеянию. Допустимая погрешность при определении молекулярных весов по светорассеянию в таком интервале молекулярных весов $(1,46-4,22) \cdot 10^5$ играет существенную роль при определении точной зависимости коэффициента диффузии от молекулярного веса.

На рис. 4 изображена зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ для фракций ППХС

¹ Измерения проведены в нашей лаборатории аспирантом Сюй Мао, которому авторы приносят глубокую благодарность.

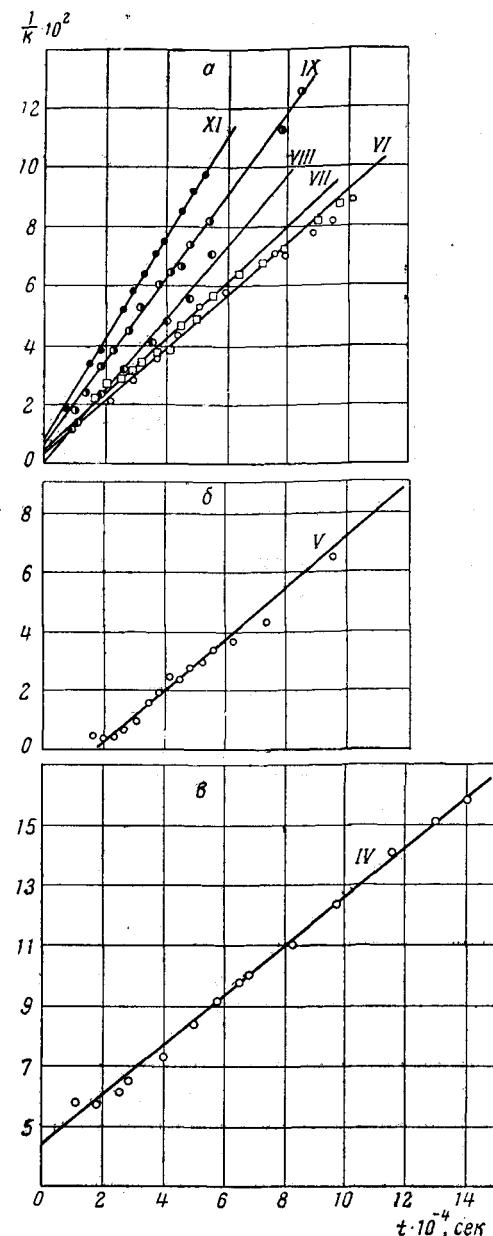


Рис. 2. Зависимость величины $1/k = 4Dt$ от времени: *a* — для VI—IX и XI фракций ППХС; *б* — для V фракции ППХС; *в* — для IV фракции ППХС в хлороформе

в хлороформе. Как видно, точки ложатся на прямую, которая может быть выражена уравнением:

$$[\eta] = 1,98 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0.86}. \quad (2)$$

Многочисленные опыты [2, 3, 4] показали, что при измерении коэффициента диффузии величина

$$A = \eta_0 D T^{-1} (M [\eta])^{1/4} \quad (3)$$

остается неизменной независимо от молекулярных весов и системы полимер — растворитель.

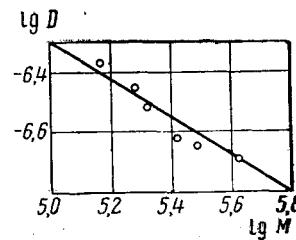


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии D от молекулярного веса M для фракций ППХС в бромоформе

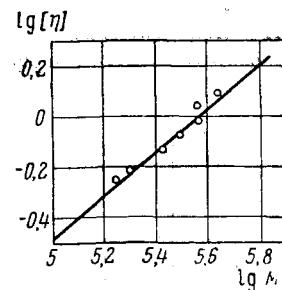


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ППХС от молекулярного веса M в хлороформе

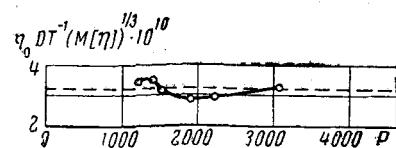


Рис. 5. Значение констант $A = \eta_0 D T^{-1} (M [\eta])^{1/4}$ при различных степенях полимеризации

Указанная величина, вычисленная из наших опытов в пределах погрешности опыта, оказалась постоянной для всех исследованных фракций (пятый столбец таблицы) со средним значением, равным $3,19 \cdot 10^{-10}$ эрг/град.

Характеристика фракций поли-*n*-хлорстиrola¹⁾

Фракции	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta]_{\text{ХЛ}}$ 100 см ³ /г	$D \cdot 10^7$ см ² /сек	$A \cdot 10^{10}$ эрг/град	$(\bar{h}^2) D^{1/2} \cdot 10^6$ см	$(\bar{h}^2) T^{1/2} \cdot 10^6$ см	$\frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{D}$
III	4,78	1,24	—	—	—	1,79	—
IV	4,22	1,11	2,04	3,27	6,14	1,68	3,65
V	3,63	0,97	2,16	3,14	5,67	1,59	3,56
VI	3,05	0,84	2,24	2,94	5,40	1,42	3,80
VII	2,63	0,74	2,38	2,85	5,07	1,33	3,81
VIII	2,09	0,61	3,06	3,18	3,94	1,18	3,32
IX	1,94	0,56	3,56	3,50	3,39	1,13	2,99
XI	1,46	0,40	4,28	3,44	2,82	0,99	2,85

На рис. 5 представлена зависимость $A = f(P)$, где P — степень полимеризации.

Пользуясь экспериментально полученными величинами постоянной A и коэффициентами диффузии D , были вычислены среднеквадратичные размеры молекул по уравнению [2]:

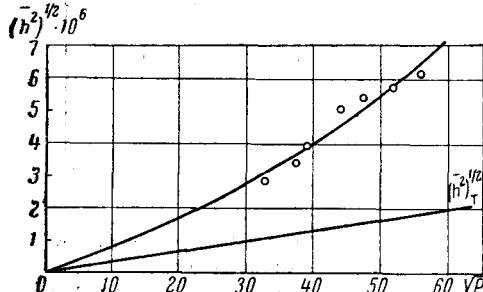


Рис. 6. Средние квадратичные размеры цепей ППХС в зависимости от степени полимеризации P

На этом же графике приведена теоретическая прямая, соответствующая зависимости $(\bar{h}^2)_T^{1/2}$ от \sqrt{P} для линейной цепи со свободным вращением вокруг валентных связей. Соотношения между размерами для молекул, обладающих полной свободой вращения и экспериментально полученными, приблизительно равны 3,5 (7-й столбец таблицы), что обычно имеет место для линейных цепей макромолекул в хороших растворителях.

Авторы приносят глубокую благодарность Э. В. Фрисман за интерес к работе и ценные консультации.

Выводы

- Произведено исследование диффузии и вязкости растворов фракций поли-*n*-хлорстиrola в хлороформе.
- Определены коэффициенты диффузии, характеристические вязкости фракций и даны уравнения, связывающие эти величины с молекулярным весом.
- По измеренным значениям коэффициентов диффузии и константы A вычислены среднеквадратичные размеры макромолекул, которые отличаются от размеров, вычисленных в предположении полной свободы вращения приблизительно в 3,5 раза.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
2. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
3. К. Г. Киселева, И. А. Кизуб, Вестник ЛГУ, 1956, № 10, 6.
4. В. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомолек. соед., 1, 607, 1959.

DETERMINATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENT
OF POLYPARACHLOROSTYRENE FRACTIONS IN CHLOROFORM

K. G. Berdnikova, K. A. Aslanyan

Summary

Diffusion and viscosity of chloroform solutions of polyparachlorostyrene have been determined. Correlations have been obtained between the diffusion coefficient D and intrinsic viscosity $[\eta]$ and the molecular weight. The statistical lengths of the polyparachlorostyrene molecules in chloroform have been calculated. The experimental data obtained lead to the conclusion that the polyparachlorostyrene fractions investigated obey the laws holding for linear macromolecules.