

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТА
МЕТОДОМ ДИФФУЗИИ**

К. Г. Бердникова, Н. П. Дорофеева

Свойства полимеров во многом определяются строением макромолекул и их гибкостью, определяющей форму цепей. Одновременное изучение указанных характеристик возможно лишь при исследовании разбавленных растворов, т. е. в том случае, когда можно пренебречь межмолекулярным взаимодействием.

Одним из важнейших методов исследования растворов полимеров является метод диффузии, поскольку коэффициент поступательной диффузии характеризует размеры и гидродинамическое поведение макромолекул растворенного вещества.

Как было показано в работах [1, 2], геометрические размеры макромолекул могут быть связаны не только с длиной для линейных полимеров, но и с их строением, например разветвленностью. Так, изучение зависимости геометрических размеров макромолекул полимера от степени полимеризации дает возможность судить о степени разветвленности молекулярных цепей.

В настоящей работе метод диффузии применяется для изучения свойств макромолекул ряда фракций поливинилацетата. Фракции были получены методом дробного осаждения из 2—4%-ных ацетоновых растворов добавлением воды при 20°. Молекулярные веса фракций определяли из вискозиметрических измерений растворов поливинилацетата в ацетоне.

Данные эксперимента

Вискозиметрические измерения и определение молекулярных весов. Измерение вязкости растворов фракций поливинилацетата производили при помощи капиллярного вискозиметра Оствальда в двух растворителях: ацетоне, бромоформе. (Время течения в использованном вискозиметре составляло: для ацетона 56 сек.; для бромоформа 92 сек.)

Результаты измерений представлены графически на рис. 1, *a* и *b*, где изображена концентрационная зависимость удельной вязкости растворов.

Значения характеристических вязкостей $[\eta]$, полученных экстраполяцией прямых на нулевую концентрацию, приведены в третьем и четвертом столбцах таблицы.

Молекулярные веса фракций определяли из вискозиметрических измерений растворов поливинилацетата в ацетоне по формуле [3]

$$[\eta] = 1,58 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.69}, \quad (1)$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость растворов.

Формула (1) получена для интервала молекулярных весов $(1,85 - 7,00) \cdot 10^6$, однако сравнение ее с формулой Шульца [4], полученной для растворов поливинилацетата в метилэтилкетоне в интервале молекулярных весов до $3 \cdot 10^6$, позволяет нам считать, что формулу (1) можно распространить на область больших молекулярных весов.

Определение коэффициентов диффузии. Изменение коэффициентов диффузии фракций поливинилацетата производили при постоянной температуре, равной 21° , методом поляризационного интерферометра, применявшегося и описанного в [5, 6]. Нами использовалась кювета, в которой жидкости приводились в соприкосновение

Характеристика фракций поливинилацетата

Фракции	$M \cdot 10^{-6}$	$[\eta]_{\text{ап}} \frac{100\text{ см}^3}{\text{г}}$	$[\eta]_{\text{бр}} \frac{100\text{ см}^3}{\text{г}}$	$D \cdot 10^7 \text{ см}^2/\text{сек}$	$A \cdot 10^{10} \text{ эрг}/\text{град}$	$(\bar{h}^2)^{1/2} \cdot 10^6 \text{ см}$	$(\bar{h}^2)^{1/2} \cdot 10^6 \text{ см}$	$\frac{(\bar{h}^2)^{1/2}}{D}$
IV-г	0,0564	0,30	0,37	2,07	3,86	2,11	0,78	2,70
II-г	0,1081	0,47	0,645				1,08	
I-г	0,1253	0,52	0,71	1,00	3,04	3,72	1,17	3,18
II-А	0,2274	0,785	1,17	0,60	2,62	4,94	1,57	3,14
В	0,4906	1,42	1,89	0,51	3,38	7,48	2,30	3,25
III-Б'	0,9462	2,10	2,90	0,415	3,96	10,80	3,20	3,38
IV-Б	1,2540	2,55	3,30				3,70	
II-В	1,9430	3,45	3,80	0,275	3,64	15,00	4,60	3,26
II-О	2,0660	3,60	4,40	0,275	3,94	16,00	4,74	3,38

подсланиванием. Подсланиваемой жидкостью был бромоформ. Толщина кюветы по ходу луча составляла 30 м.м. Концентрация растворов составляла 0,05 г/100 мл. Определенные при таких малых концентрациях коэффициенты диффузии D можно считать совпадающими с коэффициентом диффузии бесконечно разбавленных растворов [7].

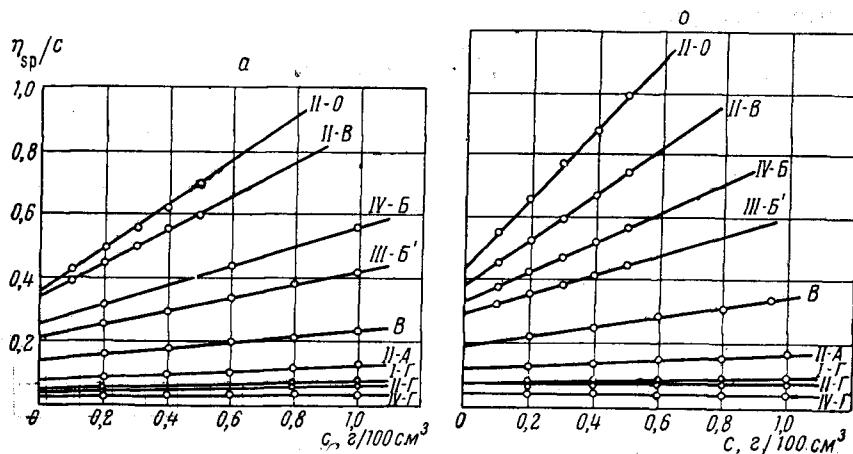


Рис. 1. Зависимость величины η_{sp}/c от концентрации для фракций ПВА:
а — в ацетоне; б — в бромоформе

Вычисление коэффициентов диффузии производили по методу площадей и максимальных ординат [5]. Экспериментальные результаты представлены на рис. 2, а, где изображена зависимость $1/K = 4Dt$ как функция времени t для фракций поливинилацетата в бромоформе. Так как опыт по определению коэффициента диффузии D фракции II-В продолжался значительно больше времени, чем остальные, то мы его приводим полностью в другом масштабе на рис. 2, б. Как видно из приведенных рисунков, прямые $1/K$ от t проходят довольно близко от начала координат. Этот факт свидетельствует о том, что подсланивание было достаточно хорошим.

Наклон кривой $1/K$ от t определяет величину коэффициента диффузии. Полученные из рис. 2, а, б коэффициенты диффузии приведены в пятом столбце таблицы.

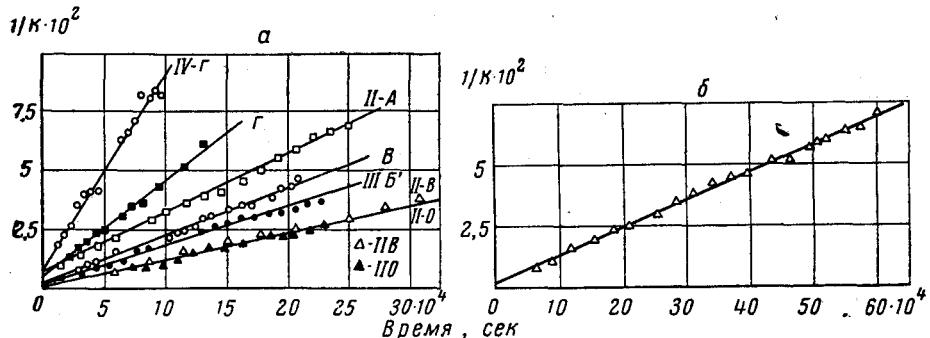


Рис. 2, а, б. Зависимость величины $1/K = 4Dt$ от времени для фракций ПВА в бромоформе

Обсуждение результатов

Используя измеренные значения коэффициентов диффузии D фракций поливинилацетата в бромоформе и молекулярные веса M , вычисленные по формуле (1), мы построили зависимость D от M в логарифмическом масштабе (рис. 3, 4). Как видно из приведенного рисунка, эта зависимость является прямолинейной в пределах погрешности опыта и может быть выражена уравнением

$$D = 3,63 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0.57}. \quad (2)$$

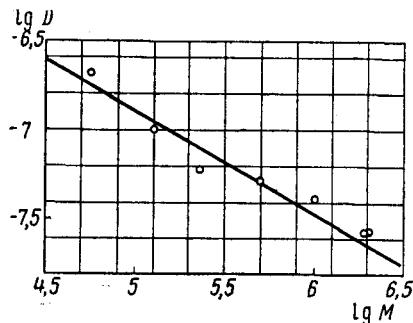


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии D от молекулярного веса M для фракций ПВА в бромоформе

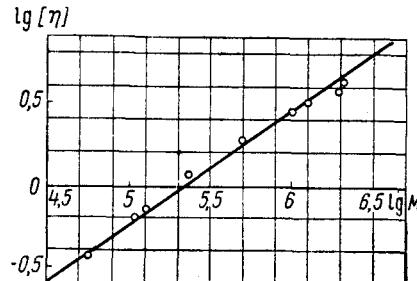


Рис. 4. Зависимость характеристической вязкости $[\eta]$ ПВА от молекулярного веса M в бромоформе

В данной работе для системы поливинилацетат—бромоформ вычислена константа

$$A = \eta_0 DT^{-1} (M [\eta])^{1/2}, \quad (3)$$

которая, как известно, лишь численным множителем отличается от отношения R_η/R_D (где R_η и R_D — гидродинамические радиусы в явлениях вязкости и диффузии, соответственно). Значения A для исследованных фракций приведены в шестом столбце таблицы. Из приведенных данных видно, что величина A для различных фракций (в пределах погрешности) оказывается совпадающей. Это иллюстрируется рис. 5, на котором представлена зависимость $A = f(P)$, где P — степень полимеризации.

Вычисленное нами среднее значение константы оказалось равным $A = 3,49 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Этот результат хорошо согласуется с результатами, полученными другими авторами для различных исследованных систем [6, 8, 9]. Как показали Цветков и Кленин [6], среднеквадратичное расстояние между концами макромолекулы (\bar{h}^2) $^{1/2}$ можно вычислить по

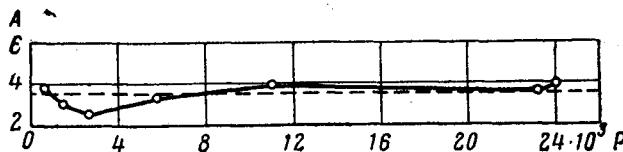


Рис. 5. Значение константы $A = \eta_0 D T^{-1} (M[\eta])^{1/2}$ при различных степенях полимеризации

данным, полученным из диффузии. Действительно,

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = K \frac{T}{\eta_0 D}, \quad (4)$$

где постоянная $K = 7,81 \cdot 10^{-8} A$. Пользуясь значением A и коэффициентами диффузии, мы вычислили величины (\bar{h}^2) $^{1/2}$ для всех фракций. Результаты приведены в седьмом столбце таблицы.

На рис. 6 представлена зависимость среднеквадратичного расстояния между концами макромолекулы от степени полимеризации. Экспериментальные точки этой зависимости ложатся на кривую, слабовогнутую вверх. В восьмом столбце таблицы приведены размеры молекул поливинилацетата, вычисленные в предположении полной свободы вращения вокруг связи С—С по формуле:

$$\bar{h}_f^2 = n l^2 \frac{1 + \cos \theta}{1 - \cos \theta}, \quad (5)$$

где n — число валентных связей (для поливинилацетата $n = 2P$); l — длина связи (для углеродных цепей $l = 1,54 \cdot 10^{-8}$ см); θ — угол, дополнительный до валентного (для С—С-связи $\theta = 71^\circ$). Подстановка этих значений в выражение для \bar{h}^2 приводит к формуле

$$(\bar{h}_f^2)^{1/2} = 3,05 \cdot 10^{-8} \sqrt{P}. \quad (6)$$

Теоретическая прямая, соответствующая этой зависимости для невозмущенной цепи со свободным вращением вокруг связей С—С, представлена на рис. 6.

В последнем столбце таблицы приведено отношение размеров, полученных из диффузии, к размерам при свободном вращении. Сравнение полученных данных показывает, что в исследованной области молекулярных весов среднеквадратичные размеры макромолекул поливинилацетата в бромоформе превосходят в 3 раза теоретические размеры, вычисленные в предположении полной свободы вращения.

Таким образом видно, что изученные нами фракции поливинилацетата подчиняются закономерностям, имеющим место для линейных макромолекул. Этот вывод согласуется с выводом, полученным при исследовании поливинилацетата методом светорассеяния [3].

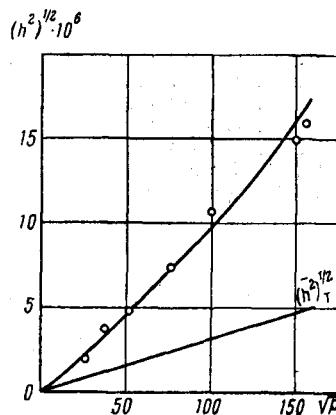


Рис. 6. Средние квадратичные размеры цепей ПВА в зависимости от степени полимеризации P

Используя измеренные нами значения характеристических вязкостей фракций поливинилацетата в бромоформе, мы изобразили зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M$ на рис. 4. Как следует из данных, соотношение между молекулярным весом и вязкостью в данном растворителе изображается прямой, соответствующей уравнению

$$[\eta] = 1,9 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,70}. \quad (7)$$

Авторы выражают благодарность В. Н. Цветкову за внимание и интерес к настоящей работе.

Выводы

1. Поляризационно-оптическим методом определены коэффициенты диффузии фракций поливинилацетата в бромоформе в интервале молекулярных весов $(0,06 - 2,00) \cdot 10^6$.
2. Получены зависимости коэффициента диффузии D и характеристической вязкости $[\eta]$ (для растворов поливинилацетата в бромоформе) от молекулярного веса.
3. Вычислены статические длины макромолекул фракций поливинилацетата в бромоформе.
4. Показано, что молекулы исследованных нами образцов не имеют заметных разветвлений.

Ленинградский государственный
университет

Поступила в редакцию
23 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 465, 1951.
2. В. Н. Цветков, Докл. АН СССР, 78, 1123, 1951.
3. В. Н. Цветков, С. Я. Котляр, Ж. физ. химии, 30, 1100, 1956.
4. O. Shultz, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3422, 1954.
5. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теорет. физ., 21, 701, 1951.
6. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 28, 1019, 1958.
7. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, J. Polymer Sci., 30, 187, 1958.
8. К. Г. Киселева, И. А. Кизуб, Вестник ЛГУ, № 10, 6, 1956.
9. В. Н. Цветков, Р. К. Чандер, Высокомолек. соед., 1, 607, 1959.

DIFFUSION STUDY OF POLYVINYLCETATE SOLUTIONS

K. G. Berdnikova, N. P. Dorofeeva

Summary

The diffusion coefficients of polyvinylacetate fractions in bromoform have been determined by an optical polarization method. Viscometric measurements of the specimens in acetone and bromoform have been made. Comparison of the data obtained has allowed an expression to be derived, correlating the diffusion coefficient and intrinsic viscosity with the molecular weight. The mean square lengths of the polyvinylacetate macromolecules in bromoform have been calculated. It has been shown that the specimens investigated possess no noticeable branching.