

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

№ 4

1962

ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАКРОМОЛЕКУЛ
ПОЛИ- β -ВИНИЛНАФТАЛИНА В БЕНЗОЛЕ

*В. Н. Цветков, С. И. Кленин, С. Я. Френкель,
О. В. Фомичева, А. Г. Жузе*

Исследование гидродинамических свойств макромолекул в растворе (характеристической вязкости $[\eta]$, коэффициента диффузии D , константы седиментации S_0) позволяет определить их размеры, молекулярный вес и в некоторых случаях структуру.

В ряде работ [1—4] с помощью поляризационного интерферометра [5] была изучена диффузия в различных системах полимер — растворитель. Параллельное изучение вязкости этих систем показало, что во всех без исключения случаях гидродинамические свойства макромолекул в явлениях диффузии и вязкости коррелируют между собой. Так, было показано [1], что если следовать теории Дебая — Бюхе [6], отношение радиусов эквивалентных сфер в явлении вязкости (R_η) и диффузии (R_D)

$$\frac{R_\eta}{R_D} = \frac{6\pi}{k} \left(\frac{30}{\pi N} \right)^{1/2} \{D\eta_0(M[\eta])^{1/2}T^{-1}\} \Psi(\sigma) \left(\frac{2,5}{\Phi(\sigma)} \right)^{1/2} \quad (1)$$

характеризуется универсальной постоянной $D\eta_0(M[\eta])^{1/2}T^{-1} = A$ (1), не зависящей ни от молекулярного веса, ни от растворителя [3]. (Можно легко показать, что уже при значениях экранирующего отношения $\sigma \geq 3,5$, т. е. в диапазоне обычно измеряемых молекулярных весов, множитель $\Psi(\sigma)$ $(2,5/\Phi(\sigma)^{1/2})$ равен единице). Среднее значение A , полученное экспериментально из измерений диффузии и вязкости для многих систем, равно $A = 3,4 \cdot 10^{-10}$ эрг/град. Постоянство величины A было по сути дела подтверждено большим количеством экспериментальных работ, в которых определялись численные значения универсальных коэффициентов Φ и P , введенных Флори [7]. Легко видеть, что обычная комбинация этих коэффициентов непосредственно связана с $A = \eta_0 D(M[\eta])^{1/2} T^{-1}$ уравнением

$$\Phi^{1/2} P^{-1} \cdot k = D\eta_0(M[\eta])^{1/2} T^{-1}, \quad (2)$$

где k — постоянная Больцмана.

Если в этом выражении принять значения $\Phi = 2,1 \cdot 10^{21}$ и $P = 5,14$, то получим $A = 3,46 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, что очень хорошо согласуется с приведенным выше значением. Имеющиеся различия при определении этой константы могут быть отнесены за счет естественного разброса экспериментальных данных.

В настоящей работе определялись константы диффузии, седиментационные коэффициенты и характеристическая вязкость ряда фракций поли- β -винилнафталина (Π - β -ВН) в бензоле.

По химическому строению этот полимер отличается от полистирола наличием в боковой группе нафталинового бицикла вместо фенильного кольца. В литературе [8, 9] имеются указания, что такая замена приводит к заметному увеличению термодинамической жесткости молекулярного клубка, что в свою очередь может привести к частичной протекаемости

макромолекулы. В связи с этим представляло интерес изучить гидродинамические свойства этого полимера, чтобы решать вопрос о том, в какой мере эти свойства зависят от жесткости цепи.

Экспериментальные данные

Исследованные фракции были получены из исходного образца П- β -ВН дробным осаждением метанолом из бензольных растворов. После первого фракционирования фракции с близкими молекулярными весами были собраны в отдельные группы и внутри каждой группы было проведено второе фракционирование. Это позволило получить 19 довольно узких фракций, 10 из которых были использованы в настоящей работе. Характеристические вязкости фракций измеряли на обычном

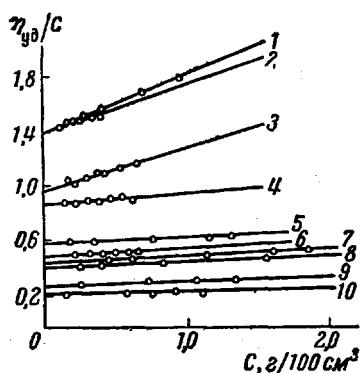


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины η_{sp}/c от концентрации c для фракций П- β -ВН в бензоле.

Цифры у кривых — номера фракций по табл. 1

Рис. 2. Зависимость величины $1/k = 4Dt$ от времени для фракций П- β -ВН в бензole.

Цифры у кривых — номера фракций по табл. 1

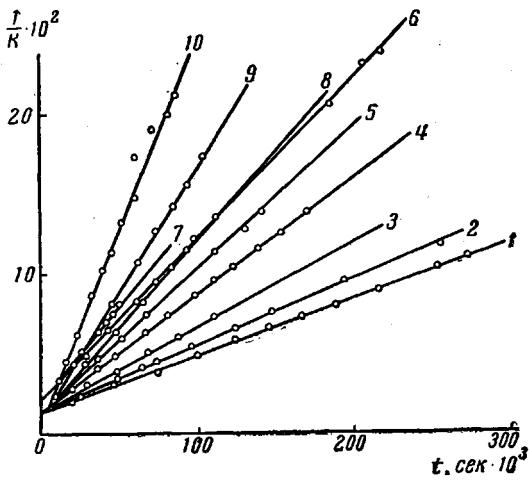


Рис.-2

вискозиметре Оствальда с временем истечения растворителя 92 сек. Поправка на кинетическую энергию мала и поэтому не вводилась. Результаты измерений вязкости представлены графически на рис. 1. Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ приведены в 2-й графе табл. 1.

В 3-й графе той же таблицы приведены значения коэффициентов диффузии П- β -ВН в бензоле. Во всех случаях начальная концентрация растворов П- β -ВН не превышала 0,03—0,04 г/100 см³. Коэффициент диффузии D , получаемый в растворах такой концентрации, практически соответствует диффузии в бесконечно разбавленном растворе. Поэтому изучение концентрационной зависимости было излишне. Обработку экспериментальных кривых вели по методу площадей и максимальных ординат [5]. Коэффициент диффузии пропорционален углу наклона на графиках $1/k = f(t)$, где t — время с момента начала опыта ($1/k = 4Dt$). На рис. 2 приведены эти графики для различных фракций П- β -ВН в бензоле. Константы седиментации определяли на масляной ультрацентрифуге Сведберга при 40 000 об/мин. С помощью стандартных поправок значения седиментационных коэффициентов приводили к 20° и одной атмосфере [10]. Значение S_0 получали линейной экстраполяцией $1/S$ к бесконечному разбавлению. Константы седиментации были определены в бензоле для пяти фракций. Для остальных фракций они были найдены интерполяцией по графикам S от $[\eta]$ или D . Константы седиментации приведены в 4-й графе табл. 1.

Молекулярные веса определяли по формуле Сведберга

$$M_{S,D} = \frac{S_0}{D} \frac{RT}{(1 - v\rho)}, \quad (3)$$

где v — парциальный удельный объем П- β -ВН, равный при 20° $0,879 \pm 0,007$ см³/г, а ρ — плотность бензола.

Таблица 1

Гидродинамические характеристики фракций П- β -ВН

№ фракция	$[\eta]$	$D \cdot 10^7$	$S \cdot 10^{10}$	$M_{S,D} \cdot 10^{-8}$	$A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/4} T^{-1} \cdot 10^{-10}$	$(\bar{r}^2)_D^{1/2} = 2.6 \frac{T}{\eta_0 D} (\text{\AA})$	$(\bar{r}^2)_f^{1/2} (\text{\AA})$	$(\bar{r}^2)_B^{1/2} / (\bar{r}^2)_f^{1/2}$	$(\bar{r}^2)^{1/2} / (\bar{r}^2)_f^{1/2}$
1	1,37	1,11	12,70 ¹	12,30	2,92	1000	276,0	3,63	3,02
2	1,37	1,21	12,50	9,84	3,06	925	260,0	3,56	2,97
3	0,96	1,64	10,95 ¹	7,16	3,18	682	210,0	3,25	2,71
4	0,85	1,98	10,42	5,64	3,42	565	186,0	3,04	2,54
5	0,58	2,46	8,50 ¹	3,70	3,24	455	151,0	3,02	2,52
6	0,48	2,72	7,80	3,07	3,18	412	137,5	3,00	2,50
7	0,45	2,92	7,30	2,68	3,18	393	128,0	3,00	2,48
8	0,41	3,13	6,85 ¹	2,34	3,15	357	120,0	2,98	2,45
9	0,27	4,40	4,98	1,21	3,11	254	86,3	2,95	2,45
10	0,20	5,75	3,81	0,71	3,07	195	66,0	2,95	2,45

¹ Данные, полученные интерполяцией из кривых зависимости S от $[\eta]$ и D.

Обсуждение результатов

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе приведены зависимости характеристической вязкости $[\eta]$ и константы диффузии D в бензоле от молекулярного веса. Экспериментальные точки ложатся на прямые, удовлетворяющие следующим соотношениям:

$$[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-6} M_{D,S}^{0,71} \quad (4)$$

для характеристической вязкости и

$$D = 3,5 \cdot 10^{-4} \cdot M_{S,D}^{-0,57} \quad (5)$$

для диффузии.

Выражение (4), полученное гидродинамическими методами, несколько отличается от соответствующей зависимости, найденной ранее методом светорассеяния [8]. Возможно, это различие обусловлено некоторой полидисперсностью фракций. Напомним, что молекулярный вес $M_{S,D}$, получаемый по формуле Сvedberga, обычно не только меньше M_W , но даже меньше $\frac{1}{2}(M_W + M_n)$ [11].

Как видно из сравнения (4) и (5), значения экспонентов $a = 0,71$ и $b = -0,57$ при M в обоих уравнениях согласуются между собой в соответствии с известным теоретическим соотношением [7, 11]

$$b = \frac{a+1}{3}, \quad (6)$$

которое непосредственно вытекает из (1).

Как уже отмечалось выше, отношение эквивалентных гидродинамических радиусов в явлениях диффузии и вязкости пропорционально $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/4} T^{-1}$. В б-й графе табл. 1 приведены значения A для различных фракций П- β -ВН в бензоле. Среднее значение $\bar{A} = (3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-10} \text{ erg/град}$, т. е. в пределах погрешности опыта совпадает со средним значением, приведенным выше.

Таким образом, из исследования диффузии и вязкости П- β -ВН в бензоле следует, что, несмотря на существенное отличие строения мономерного звена П- β -ВН от ранее исследованных полимеров, в его гидродинамическом поведении, определяемом вязкостью и диффузией, нет никаких аномалий.

Иными словами, исследование диффузии и вязкости фракций П- β -ВН в бензоле подтверждает универсальный характер эмпирической константы $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/4} T^{-1} = k \Phi^{1/4} P^{-1}$.

Воспользуемся теперь полученным ранее [3] соотношением

$$(\bar{h}^2)_D^{1/2} = 2,6 \cdot 10^{-17} \frac{T}{\eta_0 D} \quad (7)$$

и определим размеры молекулы П- β -ВН в бензоле. Полученные значения $(\bar{h}^2)_D^{1/2}$ приведены в 7-й графе табл. 1.

В 8-й графе этой же таблицы приведены размеры, вычисленные по формуле для свободного вращения вокруг валентных связей

$$(\bar{h}^2)^{1/2} = 3,08 \sqrt{P}, \quad (8)$$

где $P = M/M_g$ — степень полимеризации, $M_g = 154$ — молекулярный вес мономерного звена.

Отношение размеров молекул П- β -ВН в бензоле к размерам при свободном вращении вокруг скелетных связей С—С приведены в 9-й графе табл. 1.

Возрастание величины $(\bar{h}^2)_D^{1/2}/(\bar{h}^2)^{1/2}$ с ростом молекулярного веса, очевидно, есть следствие дальнодействий в цепи, обусловленных неидеальностью растворителя [7].

В работе [9] на основе измерений характеристической вязкости $[\eta]$ П- β -ВН в бензоле и в идеальном растворителе была определена величина параметра набухания $\alpha^3 = ([\eta]/[\eta]_0) = 1,2$. Используя эту величину и условно принимая ее постоянной во всем интервале молекулярных весов, можно оценить отношение $(\bar{h}^2)_0^{1/2}/(\bar{h}^2)^{1/2}$, характеризующее скелетную жесткость молекул, где $(\bar{h}^2)_0^{1/2} = (\bar{h}^2)_D^{1/2}/\alpha$ — невозмущенные размеры макромолекулы. Среднее значение $(\bar{h}^2)_0^{1/2}/(\bar{h}^2)^{1/2}$ для П- β -ВН равно 2,6, что несколько превышает соответствующие величины, получаемые обычно для большинства линейных полимеров.

Таким образом, сравнение П- β -ВН, например, с полистиролом показывает, что замена бензольного кольда нафтилиновым бисиклом увеличивает термодинамическую жесткость макромолекулы.

Концентрационная зависимость. Была исследована концентрационная зависимость D одной из фракций П- β -ВН ($M = 3,5 \cdot 10^6$) в CCl_4 и в бензоле. Разность концентраций между двумя диффундирующими растворами в момент времени $t = 0$ составляла $0,05 \text{ г}/100 \text{ см}^3$.

Как известно, при такой незначительной разности концентраций с достаточной точностью определяется дифференциальный коэффициент диффузии [12]. Измеренные концентрации, относительная вязкость и коэффициент диффузии этой фракции в CCl_4 представлены соответственно в 1, 2, 3-й графе табл. 2. Как видно из данных, приведенных в табл. 2 и на рис. 4 (кривая 1), концентрационная зависимость П- β -ВН в CCl_4 выражена очень слабо. Измеренный методом светорассеяния второй ви-

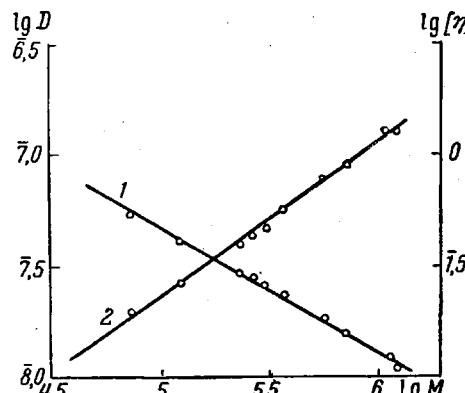


Рис. 3. Зависимость коэффициентов диффузии D (1) и характеристической вязкости $[\eta]$ (2) от молекулярного веса M для фракций П- β -ВН в бензоле.

По оси ординат цифры $-6,5$ и $-7,5$ следует читать как $-7,5$ и $-8,5$ соответственно

риальный коэффициент этой фракции в CCl_4 также оказался практически равным нулю.

Напротив, в бензоле, в котором второй вириальный коэффициент равен $A_2 = 0,43 \cdot 10^{-4}$, концентрационная зависимость D выражена гораздо сильнее. В графе 4 табл. 2 представлены коэффициенты диффузии, умноженные для удобства сравнения на отношение (χ) вязостей бензола и CCl_4 . Полученные данные согласуются с формулой

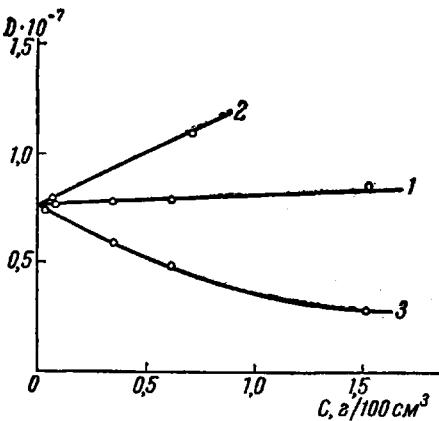
$$D = \frac{kT}{f} (1 + 2A_2 M c), \quad (9)$$

если считать, что зависимость f от концентрации меняется слабо при переходе от плохого растворителя к хорошему, чем A_2 . Если считать формулу (9) справедливой в исследованном диапазоне концентраций, то f остается в случае CCl_4 практически постоянным. Макроскопическая вязкость системы П- β -ВН — CCl_4 при этом возрастает более чем втрое.

На рис. 4 (кривая 3) представлена зависимость величины D/η_r от концентрации. Эта величина резко уменьшается с ростом концентрации раствора. Если бы коэффициент поступательного трения макромолекул в растворе при изменении его концентрации изменился пропорционально макроскопической вязкости, концентрационная зависимость коэффициента диффузии П- β -ВН в CCl_4 должна была бы соответствовать кривой 3, а не кривой 1, что противоречит опыту. Концентрационная зависимость П- β -ВН в CCl_4 подтверждает обнаруженную в работе [13] концентрационную зависимость D в идеальном растворителе и служит наглядной иллюстрацией различия макроскопической вязкости раствора полимера и «эффективной» (или микро) вязкости, фактически тормозящей поступательное движение макромолекулы при ее диффузии. Значе-

ние величины $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1}$, вычисленной для этой фракции в CCl_4 , оказалось равным $3,50 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, т. е. близким к среднему значению A .

Рис. 4. Концентрационная зависимость D для фракции П- β -ВН ($M = 3,5 \cdot 10^6$):
1 — в CCl_4 ; 2 — в бензоле; 3 — концентрационная зависимость для D/η_r



ние величины $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1}$, вычисленной для этой фракции в CCl_4 , оказалось равным $3,50 \cdot 10^{-10}$ эрг/град, т. е. близким к среднему значению A .

Выводы

1. Измерены гидродинамические характеристики и молекулярные веса десяти фракций П- β -ВН в бензоле. Соотношения Марка—Куна—Хаувинка для коэффициента диффузии и характеристической вязкости в этом растворителе имеют вид $D = 3,5 \cdot 10^{-4} M_{S,D}^{-0,67}$ и $[\eta] = 6,6 \cdot 10^{-5} M_{S,D}^{0,71}$, где $M_{S,D}$ — молекулярный вес, определенный по формуле Сведберга.

2. Для всех фракций рассчитывалась эмпирическая константа $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1}$. Среднее ее значение оказалось $(3,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-10}$ эрг/град

в полном согласии со значениями этой величины для других полимеров. Это является дополнительным подтверждением обычной корреляции гидродинамических свойств П- β -ВН при поступательном и вращательном движении.

3. Исследование концентрационной зависимости D фракции П- β -ВН с $M = 3,5 \cdot 10^6$ в CCl_4 и в бензole показало, что в согласии с прежними результатами эта зависимость определяется в основном термодинамическим взаимодействием полимера с растворителем.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
10 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Докл. АН СССР, 88, 49, 1953.
2. В. Н. Цветков, Л. С. Терентьева, Докл. АН СССР, 96, 323, 1954.
3. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 28, 1019, 1958.
4. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, J. Polymer Sci., 30, 187, 1958.
5. В. Н. Цветков, Ж. эксп. и теор. физики, 21, 707, 1951.
6. P. Debye, A. Bueche, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
7. P. J. Flory, Principles of Polym. Chem., New York, 1953.
8. В. Е. Эскин, К. З. Короткина, Высокомолек. соед., 1, 1580, 1959.
9. В. Е. Эскин, К. З. Короткина, Высокомолек. соед., 2, 272, 1960.
10. С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 24, 2169, 1954.
11. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
12. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 640, 1959.
13. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физики, 29, 1393, 1959.

HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF POLY- β -VINYLNAPHTHALENE MACROMOLECULES IN BENZENE

*V. N. Tsvetkov, S. I. Klenin, S. Ya. Frenkel, O. V. Fomicheva,
A. G. Zhuse*

Summary

The hydrodynamic characteristics and molecular weights of ten poly- β -vinylnaphthalene fractions in benzene were determined. The Mark-Kuhn-Houwink relation for the diffusion coefficient and the intrinsic viscosity in this solvent has the form: $D = 3.5 \cdot 10^{-4} M_{S,D}^{-0.5}$ where $M_{S,D}$ is the molecular weight determined according to Svedberg. The empirical constant $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1}$ was calculated for all fractions. Its mean value was found to be $(3.1 \pm 0.1) \cdot 10^{10}$ erg/deg, in complete accord with values for other polymers. This is further evidence for the ordinary correlation of the hydrodynamic properties of poly- β -vinylnaphthalene in translational and rotational motion. A study of the concentration dependence of D for the poly- β -vinylnaphthalene fraction with $M = 3.5 \cdot 10^6$ in CCl_4 and benzene showed that in conformity with previous results this dependence is determined largely by the thermodynamic interaction of the polymer with solvent.