

УДК 678.01:53+678.55+678.746

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ ОЛИГОМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА  
И ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНГЛИКОЛА

*С. И. Кленин, В. Л. Мигдал, С. В. Бушин,  
В. Н. Цветков*

Исследование гидродинамических характеристик олигомеров позволяет получить сведения о размерах, конфигурации и взаимодействии этих молекул с растворителем. Кроме того, исследование диффузии полимеров в широком диапазоне молекулярных весов, включая олигомеры, является существенным для определения гидродинамического взаимодействия между отдельными элементами полимерной цепи и определения коэффициента трения сегмента.

В литературе имеется ограниченное число работ, посвященных исследованию диффузии и вязкости низкомолекулярных полимеров. Сравнительно недавно появились работы по исследованию диффузии метилфениленов в циклогексане [1], *n*-парафинов в бензоле, декалине, тетралине [2], алифатических углеводородов в  $\text{CCl}_4$  [3] и серии гомологов органических соединений в различных растворителях [4]. За исключением [4], в этих работах исследована диффузия индивидуальных веществ, молекулярный вес которых не превышал 400—500. В области больших молекулярных весов ( $10^3$ — $10^4$ ) подобные исследования встречаются с большими экспериментальными трудностями, заключающимися прежде всего в определении молекулярных весов олигомеров, а также в получении достаточно монодисперсных веществ.

Экспериментальная часть и обсуждение результатов

В настоящей работе исследованы низкомолекулярные образцы полистирола, линейного и разветвленного (трехфункционального) полиоксипропиленгликоля\*. Молекулярные веса определяли в хлороформе при помощи газового осмометра [5] (термоэлектрический метод Хилла) с тщательным исследованием зависимости наблюдаемого эффекта от концентрации. Введение безразмерного параметра  $\alpha$ , учитывающего взаимодействие растворенного вещества с растворителем, позволяет представить закон Рауля в форме

$$\frac{P_0}{\Delta P} - 1 = \frac{M}{M_p} \cdot \frac{g_0}{g} + \alpha, \quad (1)$$

где  $P_0$  — давление насыщенного пара хлороформа при  $30^\circ$ ,  $\Delta P$  — депрессия давления пара растворителя над раствором,  $M$ ,  $M_p$ , и  $g$ ,  $g_0$  — молекулярные веса и навески растворенного вещества и растворителя.

Ход концентрационной зависимости депрессии давления пара растворителя в координатах  $(P_0 / \Delta P) - 1$  от  $g_0 / g$  представляется прямой. Тангенс угла наклона этой прямой равен  $M / M_p$ , а величина отрезка, отсекаемого на оси ординат, равна  $\alpha$  (рис. 1). Из общих термодинамических соотношений можно показать, что  $\alpha$  свя-

\* Авторы выражают благодарность С. П. Миценгендлер, М. С. Вилесовой и Р. П. Станкевичу за любезно предоставленные образцы ПС и ПОПГ.

зано со вторым вириальным коэффициентом осмотического давления следующим выражением

$$A_2 = \frac{1}{Md} - \left( \alpha + \frac{1}{2} \right) \frac{v_0}{M^2}, \quad (2)$$

где  $d$  — плотность растворенного вещества в растворе,  $v_0$  — объем моля растворителя.

В табл. 1 и 2 приведены значения молекулярных весов  $M_{осм}$ , коэффициентов  $\alpha$  и  $A_2$ . Погрешность указанного выше метода в определении  $M_{осм}$  не превышает 10—15 %. Погрешность в определении  $\alpha$  значительно больше и может составлять 30—40 %. Молекулярные веса олигомеров полиоксипропиленгликоля были определены, помимо газовой осмометрии, по концевым группам — OH. В пределах погрешности эксперимента молекулярные веса линейных образцов ПОПГ, определенные этими методами, совпадают. Для разветвленных образцов ПОПГ значения  $M_{оп}$  на 20—30 % больше, чем  $M_{осм}$ . На рис. 2 представлена зависимость параметра  $\alpha$  от молекулярного веса. Несмотря на большой экспериментальный разброс, можно отметить, что значения  $\alpha$  для разветвленных образцов меньше при тех же молекулярных весах, чем для линейных.

Этот интересный с нашей точки зрения экспериментальный результат требует специального и детального исследования зависимости  $\alpha = f(M)$  на модельных образцах. Диффузию олигомеров полистирола исследовали в бензоле, а ПОПГ — в хлороформе методом, описанным ранее [6]. Кон-

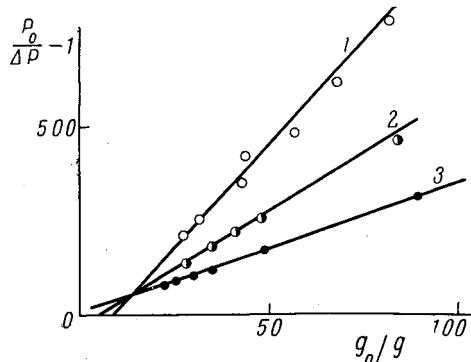


Рис. 1. Концентрационные зависимости депрессии давления пара растворителя (хлороформ) над раствором для некоторых из исследованных образцов ПОПГ (1 —  $M = 1210$ ; 2 —  $M = 850$ ; 3 —  $M = 435$ )

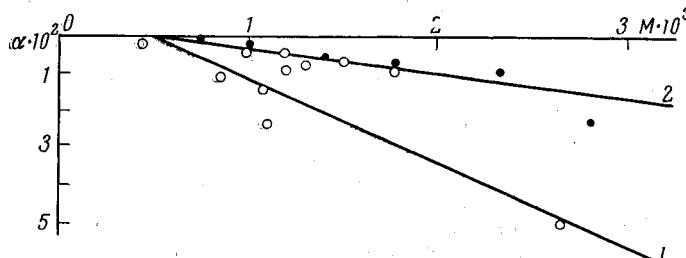


Рис. 2. Зависимость  $\alpha$  от  $M$  для ПОПГ в хлороформе: 1 — линейные, 2 — разветвленные образцы

центрация диффундирующих растворов не превышала 0,1—0,2 %, что исключало необходимость проведения концентрационной зависимости с последующей экстраполяцией на нулевое разбавление. Значения коэффициентов диффузии  $D_0$  приведены во вторых столбцах табл. 1 и 2.

На рис. 3 в логарифмическом масштабе приведены зависимости коэффициента диффузии от молекулярного веса для полистирола в бензоле (1) и полиоксипропиленгликоля в хлороформе (2). В пределах погрешности эксперимента экспоненту  $\beta$  в уравнении типа  $D = k \cdot M^{-\beta}$  для олигомеров ПС и ПОПГ оказалось равной 0,5, что, согласно гидродинамическим теориям, соответствует модели непротекаемого гауссовского клубка. Полученное соотношение между  $D$  и  $M$  для ПС в бензоле ( $D = 1,2 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}$ ) совпа-

дает с аналогичным соотношением, полученным ранее Росси с сотрудниками [4]. Как видно из рис. 3, значения коэффициентов диффузии линейных и разветвленных образцов ПОПГ в хлороформе в пределах погрешности эксперимента совпадают при одних и тех же значениях молекулярного веса  $M$ . В отличие от полимеров с достаточно большими молекулярными

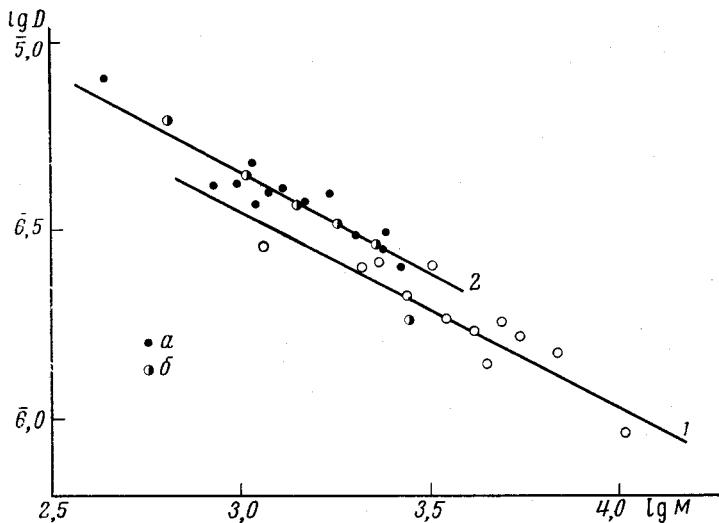


Рис. 3. Зависимость  $\lg D$  от  $\lg M$ :  
1 — ПС в бензоле, 2 — ПОПГ в хлороформе ( $a$  — линейные,  $b$  — разветвленные образцы олигомеров)

весами [7], коэффициенты трения при поступательном движении разветвленных и линейных молекул олигомеров практически совпадают между собой. Соотношение между  $D$  и  $M$ , полученное для ПОПГ в хлороформе,

Таблица 1

Некоторые характеристические величины для олигомеров полистирола в бензоле

$M_{\text{оксм}}$	$D_0 \cdot 10^6$	$\frac{MD}{RT} \cdot 10^{13}$	$V \bar{M}$	$V \bar{P}$	$(\bar{R}^2)^{1/2} \text{\AA}$	$\alpha$	$A_2 \cdot 10^4$
1170	2,8	1,32	34,21	3,35	1,72	-45	34,0
2120	2,5	2,16	46,04	4,52	1,92	-90	28,0
2340	2,6	2,49	48,37	4,74	1,86	-80	15,0
2800	2,1	2,40	52,92	5,19	2,29	-100	16,0
3200	2,5	3,26	56,57	5,55	1,92	-127	14,1
3600	1,9	2,72	60,00	5,88	2,61	-150	12,0
4200	1,7	2,92	64,81	6,35	2,84	-180	10,3
4620	1,4	2,64	67,97	6,67	3,45	-240	11,0
4980	1,8	3,88	70,57	6,95	2,68	-320	11,7
5550	1,7	3,96	74,50	7,30	2,90	-390	11,6
6800	1,5	4,40	82,46	8,09	3,21	-640	12,3
10400	0,9	4,15	108,30	10	5,37	-1360	11,5

равно  $D = 1,4 \cdot 10^{-4} M^{-0,5}$ . В работе [4] были определены коэффициенты диффузии гомологического ряда оксиэтиленгликоля в воде от мономера до олигомера с  $M = 2960$ . Если ввести поправку на вязкость растворителя, то полученные значения коэффициентов диффузии полиоксиэтиленгликоля в хлороформе ( $D_{\text{хл}} = D_{\text{в}} \eta_{\text{в}} / \eta_{\text{хл}}$ , где  $\eta_{\text{в}}$  и  $\eta_{\text{хл}}$  — вязкости воды и хлороформа) точно соответствуют полученному нами соотношению для ПОПГ

Таблица 2

Некоторые характеристические величины для олигомеров полиоксипропиленгликоля в хлороформе

$M_{\text{осм}}$	$D_0 \cdot 10^6$	$\frac{MD}{RT} \cdot 10^{13}$	$V \bar{M}$	$V \bar{P}$	$(\bar{R}^2)^{1/2}, \text{ \AA}$	$[\eta]$	$A \cdot 10^{10}$	$\alpha$	$A_2 \cdot 10^4$
435	8,0	1,42	20,8	2,74	0,69	—	—	0	20
850	1,43	1,43	29,1	3,83	1,36	0,0456	2,60	-39	54
985	4,2	1,69	31,3	4,12	1,32	0,064	3,14	-40	42
1080	4,8	2,11	32,7	4,31	1,15	0,061	3,63	-150	112
1100	3,7	1,82	33,0	4,36	1,50	—	—	-240	167
1214	—	—	35,1	4,58	—	—	—	-94	59
1214	4,0	1,99	34,8	4,58	1,39	0,069	3,31	-45	32
1298	4,0	2,13	36,0	4,73	1,39	0,072	3,40	-75	43
1493	3,7	2,26	38,5	5,03	1,50	0,078	3,38	-62	29
1700*	4,0	2,78	41,2	5,41	1,39	0,060	—	—	—
2000*	3,0	2,45	44,8	5,87	1,84	—	—	—	—
2350	2,8	2,69	48,4	6,36	1,98	0,064	—	-94	18
2420*	3,1	3,06	49,0	6,46	1,79	0,125	—	—	—
2643	2,5	2,71	51,4	6,76	2,22	—	3,25	-500	61

Разветвленные олигомеры полиоксипропиленгликоля									
637	6,23	1,62	25,2	3,32	0,89	—	—	-10	34
1050	4,4	1,89	32,4	4,25	1,26	—	—	-30	31
1400	3,7	2,12	37,3	4,91	1,50	—	—	-60	31
1790	3,3	2,42	42,3	5,87	1,68	—	—	-70	23
2330	2,9	2,77	48,0	6,34	1,91	—	—	-100	19
2800	1,8	2,06	52,9	6,94	3,08	—	—	-230	27

\* Мол. веса определены по  $[\eta]$  и  $D$ .

во всей области молекулярных весов. То, что коэффициенты диффузии исследованных нами олигомеров оказались пропорциональными  $\sqrt{M}$ , указывает на сильное гидродинамическое взаимодействие отдельных элементов молекулы, которое для углеводородных полимеров проявляется уже для цепей, состоящих всего из нескольких мономерных единиц. Как было показано Хирстом и Штокмайером [8], применение персистентной модели к гидродинамической теории Кирквуда — Райзмана [9] позволяет определить персистентную длину  $a$  макромолекулы, характеризующую ее термодинамическую гибкость. Если экспериментальные данные представить в форме зависимости  $MD / RT$  от  $M^{1/2}$ , то для статистически изогнутых цепных молекул точки ложатся на прямую, наклон которой равен  $3,24 \cdot 10^{-4} (M / L^{1/2})^{(1/2)a} / \eta_0$ , где  $M / L$  — молекулярный вес, приходящийся на единицу длины.

На рис. 4 представлена такая зависимость для ПС в бензоле (прямая 1) и ПОПГ в хлороформе (прямая 2). В пределах погрешности опыта экспериментальные точки ложатся на прямые, угол наклона которых равен соответственно  $(5,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$  для ПС и  $(5,5 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$  для ПОПГ. Подставляя эти величины в формулу (2), получаем значение персистентной длины для цепей полистирола  $a = (20 \pm 5) \text{ \AA}$  и для ПОПГ  $a = (10 \pm 5) \text{ \AA}$ , что соответствует 15 и 8 мономерным единицам в сегменте в удовлетворительном согласии с величинами  $a$ , полученными из измерений рассеяния света и рентгеновских лучей под малыми углами [6]. Несколько большая величина  $a$  для ПС обусловлена, по-видимому, большой полидисперсностью исследованных образцов и связанной с этим обстоятельством большой ошибкой в определении  $D$  и  $M$ . Аналогичные результаты получаются, если представить экспериментальные данные исследования диффузии полиоксиэтиленгликоля в воде [4],  $n$ -парафинов в бензоле [2], алифатических углеводородов в  $CCl_4$  [3], полистирола в бензоле [4] в виде зависимости  $MD / RT$  от  $M^{1/2}$ .

Для некоторых образцов ПОПГ Каллистовым были измерены харак-

теристические вязкости в хлороформе. Если для этих образцов подсчитать значение величины  $A = \eta_0 D (M[\eta])^{1/2} T^{-1}$ , то они окажутся мало отличающимися от средней величины  $A_{\text{ср}}$ , полученной на основании многочисленных измерений диффузии полимеров и равной  $A_{\text{ср}} = 3,44 \cdot 10^{-10}$  эрг/град. Постоянство величины  $A$  в случае олигомеров дает основание определять их молекулярные веса по измерениям  $[\eta]$  и  $D$ . Из полученных экспери-

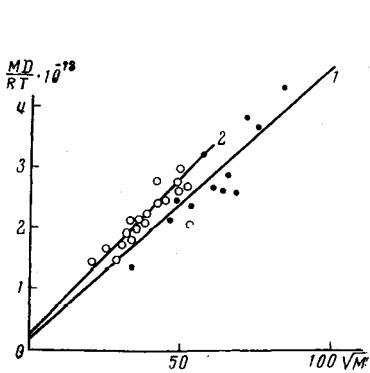


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость  $MD / RT \cdot 10^{13}$  от  $M^{1/2}$ : 1 — ПС в бензоле, 2 — ПОПГ в хлороформе

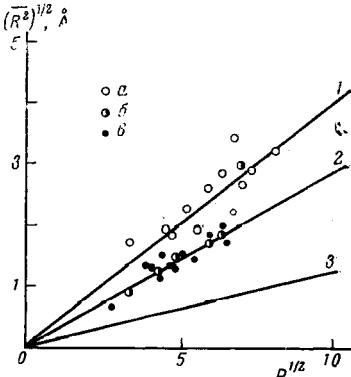


Рис. 5

Рис. 5. Размеры молекул олигомеров ПС (1) и ПОПГ (2); гауссова цепь со свободным вращением (3)

ментальных данных следует, что гидродинамические характеристики молекул олигомеров в растворе достаточно точно описываются гидродинамическими теориями, использующими модель гауссова непротекаемого клубка с малым термодинамическим взаимодействием с растворителем.

Представляется естественным поэтому воспользоваться полученным ранее [10] для полимеров соотношением между коэффициентом диффузии  $D$  и размерами диффундирующих частиц

$$(\bar{R}^2)^{1/2} = 10,6 \cdot 10^{-18} \cdot \frac{T}{\eta_0 D} \text{ см} \quad (3)$$

(где  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  — средний квадратичный радиус инерции) для определения размеров молекул олигомеров.

На рис. 5 представлена зависимость  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  от корня квадратичного из степени полимеризации для ПС в бензоле (кривая 1) и ПОПГ в хлороформе (кривая 2).

Как видно из рис. 5, значения  $(\bar{R}^2)^{1/2}$  для ПС в бензоле несколько больше при той же степени полимеризации, чем для ПОПГ в хлороформе. Это, естественно, может быть вызвано большой заторможенностью вращения вокруг главных валентных связей в цепях полистирола. На этом же рисунке приведена зависимость  $(\bar{R}^2)^{1/2}_{\text{св}}$  для цепей со свободным вращением связей вокруг главных валентностей. Как и для полимеров с достаточно большим молекулярным весом, отношение  $(\bar{R}^2)^{1/2} / (\bar{R}^2)^{1/2}_{\text{св}}$  составляет  $2/3$ , что является обычным для полимеров винилового ряда \*.

### Выводы

1. Измерены молекулярные веса и коэффициенты диффузии 12 образцов полистирола и 20 линейных и разветвленных образцов полиоксипропиленгликоля в диапазоне молекулярных весов от 500 до 10 000.

\* Авторы выражают благодарность А. В. Троицкой за помощь в проведении исследования диффузии ряда образцов олигомеров.

2. Для исследованных образцов получена зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса. Для ПОПГ в хлороформе:  $D = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,5}$  и для ПС в бензоле  $D = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,5}$ , что находится в хорошем соответствии с экспериментальными данными Росси.

3. Интерпретация полученных данных по гидродинамической теории Кирквуда — Райзмана, модифицированной Хирстом и Штокмайером, позволяет оценить персистентную длину, которая оказалась равной  $a = (20 \pm 5) \text{ \AA}$  для цепи полистирола и  $(10 \pm 5) \text{ \AA}$  для полиоксипропиленгликоля.

4. Определены размеры (средне-квадратичные радиусы инерции) молекул олигомеров полистирола и полиоксипропиленгликоля.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
15 V 1965

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. Ziegler, L. Freund, H. Benoit, W. Kern, Makromolek. Chem., **37**, 217, 1960.
2. R. Varoqui, M. Daune, L. Freund, J. Chim. Phys., **58**, 394, 1961.
3. R. K. Dewan, K. E. van Holde, J. Chem. Phys., **39**, 1820, 1963.
4. C. Rossi, U. Bianchi, V. Magnasco, J. Polymer Sci., **30**, 175, 1958; C. Rossi, U. Bianchi, E. Bianchi, Makromolek. Chem., **41**, 31, 1960; C. Rossi, Proprietà struttura di bassi polimeri, Estratto del volume chimice delle macromolecole varrenne Italy, 1963.
5. A. V. Hill, Proc. Roy. Soc. London, Part A, 1930, 1279; И. И. Неймайер, Anal. Chem. Acta, **20**, 519, 1959; Л. В. Дмитренко, А. О. Зайдева, Передовой научно-технический и производственный опыт, Вып. 12, тема 29, стр. 22, 1960.
6. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теорет. физики, **21**, 701, 1954; В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., **28**, 1019, 1958; В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, Изд. Наука, М., 1964, стр. 354.
7. И. А. Барановская, С. И. Кленин, С. Я. Магарик, В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, Высокомолек. соед., **5**, 878, 1965.
8. I. Hearst, W. Stockmayer, J. Chem. Phys., **37**, 1425, 1962.
9. I. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., **16**, 365, 1948.
10. В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., **29**, 1393, 1959.

---

#### STUDYING OF DIFFUSION OF POLYSTYRENE AND POLYOXYPROPYLENEGLYCOLE OLIGOMERS

*S. I. Klenin, V. L. Migdal, S. V. Bushin, V. N. Tsvetkov*

#### Summary

The molecular weights and diffusion coefficients of 12 polystyrene oligomers in benzene and of 20 polyoxypropyleneglycole oligomers in chloroform were measured in the range of molecular weights 500-10<sup>4</sup>. The obtained relations  $D = 1,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,5}$  for POPG in chloroform and  $D = 1,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{-0,5}$  for PS in benzene are in good agreement with Rossy's data. According to Hirst's and Stockmeuer' theory the persistent lengths of PS ( $20 \pm 5$ ) Å and POPG ( $10 \pm 5$ ) Å were determined which agreed with the values obtained by the other techniques.