

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ *n*-ПАРАФИНОВ*A. B. Добродумов, Ю. Е. Светлов*

На основе анализа экспериментальных данных по диффузии *n*-парафинов в различных растворителях показано, что для количественного описания диффузии олигомеров необходимо параметрическое введение коэффициента трения мономера, который не может быть определен из закона Стокса. Предложена процедура, позволяющая по данным диффузии определить такие молекулярные параметры олигомеров, как жесткость, размеры и коэффициент трения мономера.

Известно, что существующие гидродинамические теории хорошо описывают диффузию высокополимеров. Иное положение сложилось при изучении диффузии олигомеров. Существуют, по-видимому, три основные точки зрения: 1) современные теории, в основе которых лежит макроскопическая гидродинамика и, в частности закон Стокса, количественно описывают диффузию макромолекул вплоть до олигомеров [1]; 2) теория хорошо описывает молекулярно-массовую зависимость диффузии олигомеров, однако коэффициент трения мономера является параметром теории и не может быть определен из закона Стокса [2]; 3) современные теории не дают возможности количественного описания диффузии олигомеров [3]. Эти выводы были получены на основе экспериментального изучения диффузии олигомеров в различных растворителях.

В данной работе мы попытаемся решить вопрос о возможности количественного описания диффузии олигомеров посредством современных теорий, ограничив себя только экспериментальными данными по *n*-парафинам, так как именно на простейших системах легче всего выявить недостатки или достоинства существующих теоретических представлений.

На рис. 1 приведены известные в литературе экспериментальные данные по диффузии *n*-парафинов в бензоле [4, 5], CCl₄ [6, 7], *n*-гептане [8], декалине, тетралине [5]. Здесь показана зависимость отношения $D\eta n/kT$ от числа мономеров *n* в цепочке (*D* — коэффициент поступательной диффузии, η — вязкость растворителя, *k* — постоянная Больцмана и *T* — абсолютная температура). На этом же рисунке построены соответствующие теоретические зависимости, рассчитанные по Кирквуду — Райзману

$$\frac{D\eta n}{kT} = \frac{\eta}{\xi} + \frac{1}{6\pi n} \sum_{i \neq j} \langle R_{ij}^{-1} \rangle, \quad (1)$$

где ξ — коэффициент трения мономера, R_{ij} — расстояние между *i*-м и *j*-м атомами углерода, знак $\langle \rangle$ означает усреднение по всем возможным конформациям цепи. Если предположить, что закон Стокса справедлив вплоть до микроскопических размеров, тогда отношение η/ξ может быть связано с размерами мономера

$$\xi/\eta = 6\pi r, \quad (2)$$

где r — радиус шарика, моделирующего мономер. Необходимое для расчетов значение суммы $\sum_{i \neq j} \langle R_{ij}^{-1} \rangle$ вычислялось в ряде работ [2, 7, 9, 10].

Кривая II (рис. 1) соответствует цепочке с жесткостью ПЭ и построена по результатам вычислений работы [2], где была использована поворотно-изомерная модель с разностью энергий между транс- и гош-изомерами 0,75 ккал/моль; кривая I соответствует цепочке со свободным вращением, а кривая III описывает диффузию плоской транс-цепочки. Необходимые для

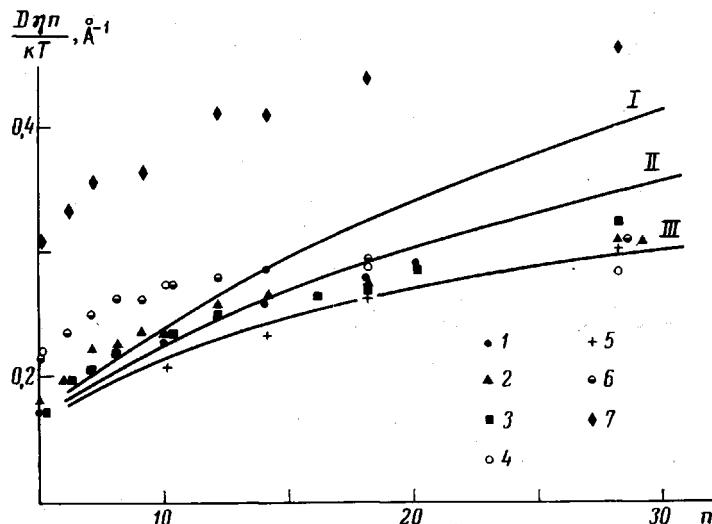


Рис. 1. Зависимость отношения $D\eta n/kT$ для n -парафинов от числа мономеров в различных растворителях:

1, 2 — бензоле, 3, 4 — CCl_4 , 5 — n -гептане, 6 — декалине, 7 — тетралине;
I — рассчитана для цепочки со свободным вращением, II — с барьером
0,75 ккал/моль, III — для плоской транс-цепочки

расчетов значения сумм в формуле (1) были вычислены методом Монте-Карло на ЭВМ генерированием молекулярных цепей на тетраэдрической решетке с запретом самопресечений (в случае цепей со свободным вращением). Как показывают расчеты, сумма в правой части зависимости (1) быстро увеличивается с ростом n , так что относительный вклад гидродинамического члена η/ξ в диффузию цепочки быстро уменьшается. В области больших молекулярных масс вклад гидродинамического члена в выражении (1) становится пренебрежимо мал и диффузия перестает зависеть от ξ мономера.

В принятых на рис. 1 координатах экспериментальные точки по диффузии n -парафинов в различных растворителях должны группироваться около единой теоретической кривой, если только жесткость n -парафинов не меняется при переходе от одного растворителя к другому, а также при условии применимости закона Стокса к объектам с размерами в единицы ангстрем. Однако из рис. 1 видно, что существующий экспериментальный материал невозможно описать количественно в рамках принятой модели, даже если сделать предположение об очень большом изменении жесткости n -парафинов с заменой растворителя, что само по себе требует объяснений и натяжек. Следовательно, несоответствие теории и эксперимента связано с гидродинамической составляющей диффузии и свидетельствует о том, что для таких малых объектов, каким является мономер (в нашем случае метиленовая группа), отношение ξ/η зависит от растворителя вопреки соотношению Стокса (2). Чтобы доказать это цифрами, определим из зависимости (1) значение ξ/η , зная значения, измеряемые экспериментально: D , n ,

Таблица 1

Значения отношения коэффициента трения к вязкости ξ/η для *n*-парафинов в различных растворителях

<i>n</i>	$\xi/\eta, \text{ \AA}$						
	бензол [5]	бензол [4]	CCl ₄ [7]	CCl ₄ [6]	декалин [5]	тетралин [5]	<i>n</i> -гептан [8]
5	11,9	13,1	13,3	8,2	8,5	4,7	—
6	11,6	—	11,6	—	8,2	4,5	—
7	10,0	—	12,3	—	7,9	4,3	—
8	11,0	—	11,4	—	7,8	—	—
9	10,7	—	—	—	8,5	4,5	—
10	12,1	13,5	12,0	8,2	8,3	—	18,9
12	11,2	—	12,2	—	9,1	4,1	—
14	12,8	13,1	—	—	9,6	4,4	20,4
16	—	—	14,1	—	—	—	—
18	14,2	13,9	15,6	12,0	11,6	4,3	17,5
20	—	13,7	14,1	—	—	—	—
28	17,5	—	13,9	32,0	17,5	4,7	19,6
29	19,6	—	—	—	—	—	—
32	16,5	—	—	—	—	—	18,5
35	—	—	—	13,0	—	—	—
Среднее	13,2	13,5	13,0	14,0	9,7	4,4	19,0

T и η , а также имея значение $\sum_{i \neq j} \langle R_{ij}^{-1} \rangle / 6\pi r$ для жесткости, соответствующей жесткости ПЭ. Результаты такой обработки экспериментальных данных приведены в табл. 1, из которой видно, что для большинства экспериментальных данных постоянство ξ/η с ростом длины цепи соблюдается. Это означает, что молекулярно-массовая зависимость диффузии хорошо описывается теорией, если принять жесткость *n*-парафинов равной жесткости ПЭ. Из этой таблицы также видно, что значение ξ/η сильно зависит от растворителя, особенно при переходе к таким растворителям, как декалин, тетралин и *n*-гептан. Напротив, в группе растворителей бензол, CCl₄ значение $\xi/\eta = 13 \text{ \AA}$ и мало изменяется с растворителем. Такая сильная зависимость коэффициента трения мономера от растворителя не должна удивлять. Этот коэффициент должен зависеть от специфики взаимодействия дифундирующими молекулами растворителя, т. е. от размеров, формы и химической структуры молекул, участвующих в процессе диффузии, поскольку размеры мономера сравнимы с размерами молекул растворителя. При выводе соотношений типа (2) используются уравнения классической гидродинамики и такие макроскопические понятия, как граница и граничные условия, применимость которых по отношению к микроскопическим объектам, по крайней мере, сомнительна. Однако вопрос о применимости макроскопической гидродинамики к описанию гидродинамического поведения микроскопических объектов следует решать на основе анализа экспериментальных данных. В табл. 2, взятой из работы [12], приведены некоторые (из большого числа) данные по самодиффузии малых молекул и значение $A = kT/D\eta r$, которое, согласно микроскопической гидродинамики, должно быть константой и равняться шести в силу соотношения Стокса — Эйнштейна

$$D = kT/6\pi\eta r \quad (3)$$

Из табл. 2, а также из подобных данных других работ [13–16] может быть сделан следующий вывод. Соотношение Стокса — Эйнштейна выполняется для диффузии малых молекул с константой < 6 .

Таблица 2
Значения коэффициента самодиффузии в различных средах [12]

Среда	$T, ^\circ\text{К}$	$\eta \cdot 10^3, \text{ нз}$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$	$r, \text{ \AA}$	A
Аргон	88,2	2,80	2,70	1,732	3,69
Бензол	298	6,01	2,15	2,746	3,69
CCl_4	298,2	9,07	1,39	2,940	3,54
Вода	298,2	8,94	2,04	1,527	4,71
Ртуть	296,2	15,80	1,74	1,449	3,18
Бромэтан	303,2	3,50	3,96	2,350	4,00
Метанол	308,2	5,44	2,65	1,792	5,24
Этанол	298,2	11,93	1,09	2,227	4,54

Таблица 3
Значения коэффициента диффузии для газов в различных жидкостях [16] при $29,6^\circ$

Газ	Жидкость	$\eta, \text{ спз}$	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$	A
He	Метанол	1,003	14,30	0,7
He	Вода	0,8007	5,42	2,4
N_2	"	0,8007	3,49	2,6
Кислород	"	0,8007	3,47	2,8
"	Метанол	1,003	2,64	2,9
"	Циклогексан	0,826	5,31	1,7
"	Бензол	0,559	2,89	4,7

Таблица 4
Значения коэффициента диффузии для различных газов в воде [16, 19]

Газ	$T, ^\circ\text{C}$	Диаметр молекулы газа, \AA	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2/\text{сек}$	A
He	22,1	2,576	5,8	1,8
Ne	22,0	2,789	2,8	3,4
H_2	24,5	2,968	4,9	2,0
Ar	21,7	3,418	2,0	3,9
O_2	23,8	3,433	2,3	3,5
N_2	23,5	3,681	1,9	4,0

Еще Сатерленд [17] в 1905 г. пришел к подобному выводу, анализируя экспериментальные данные по диффузии, и сделал попытку объяснить этот результат в рамках классической гидродинамики. Этот вывод также подтверждают численные расчеты молекулярной динамики жидкости на ЭВМ [11, 18].

В табл. 3 и 4 приведены данные по диффузии малых молекул в жидкости в зависимости от вязкости растворителя и от ван-дер-ваальсового радиуса r диффундирующих молекул [16, 19, 20]. Из этих данных следует, что значение константы в соотношении Стокса — Эйнштейна (3) еще меньше, чем в случае самодиффузии, и сильно зависит от системы диффундирующая молекула — растворитель. В ряде теоретических работ [23, 24] выполнимость этого соотношения скорее постулируется, чем доказывается. Тем не менее мы будем пользоваться этим соотношением, помня, однако, что константа в соотношении Стокса — Эйнштейна < 6 и сильно зависит от природы растворителя.

Вернемся теперь к обработке экспериментальных данных по диффузии *n*-парафинов. Если попытаться оценить размер мономера из соотношения (2), то получим, что в бензоле и CCl_4 , радиус мономера равен $0,75 \text{ \AA}$, что довольно близко к половине длины С—С-связи. В этом случае, однако, толщина цепочки оказывается равной $\sim 1,50 \text{ \AA}$, что в 1,5–2 раза меньше ван-дер-ваальсовой толщины полиэтиленовой цепи по данным рентгеноструктурного анализа [22]. Радиусы мономера в декалине и тетралине оказались еще меньшими. Противоречивость этих оценок не удается устранить, даже если попытаться учесть «форму» мономера, предполагая, что функциональная зависимость коэффициента трения от формы микроскопической частицы такая же, как и для макроскопической частицы.

Будем моделировать мономер не шариком, а сплюснутым эллипсоидом, считая малую ось эллипса $2a$ равной длине связи С—С, а большую ось $2b$ — толщину цепочки ($\sim 4 \text{ \AA}$). Тогда для коэффициента трения мономера, моделируемого эллипсоидом вращения, имеем [21]

$$\xi/\eta = \frac{6\pi b}{f(p)}; \quad p = \frac{a}{b} < 1 \quad (4)$$

$$f(p) = \frac{p}{\sqrt{1-p^2}} \arctg \frac{\sqrt{1-p^2}}{p}$$

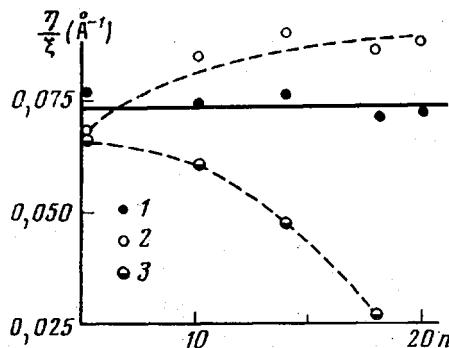


Рис. 2. Зависимость отношения η/ξ для *n*-парафинов в бензоле от числа мономеров в цепи n :

1 — барьер $0,75 \text{ ккал/моль}$, 2 — бесконечно высокий барьер, 3 — свободное вращение

CCl_4 , декалине, тетралине и *n*-гептане. Значения этих констант вполне соответствуют аналогичным значениям в табл. 3 и 4 для диффузии малых молекул в различных жидкостях.

Эти оценки приводят к выводу, что размеры мономерного звена длинноцепной молекулы не могут быть определены из коэффициента трения мономера по закону Стокса. Гидродинамическая толщина макромолекулы, получаемая из оценки коэффициента трения мономера, должна сильно зависеть от природы растворителя. Кроме того, её значение должно быть заниженным по сравнению со значением, получаемым другими методами. Толщина макромолекулы, так же как и коэффициент трения мономера, является параметром теории. В соответствии с этим можно предложить следующую процедуру обработки эксперимента. Имея экспериментально измеримые значения η , D , n , строим зависимость ξ/η от числа мономеров в цепи n , варьируя жесткость цепочки, чтобы добиться наилучшего постоянства значений ξ/η . Для некоторых экспериментальных данных подобная процедура проведена нами и показана на рис. 2. Здесь обработаны экспериментальные данные по диффузии *n*-парафинов в бензоле [4]. Из рис. 2 видно, что постоянство ξ/η хорошо соблюдается, если принять жесткость цепи равной жесткости ПЭ. Если же принять, что цепочка является жестким *транс*-зигзагом или же наоборот, что вращения вокруг связей не заторможены (свободное вращение), то ξ/η либо растет, либо убывает с ростом n . Рис. 2 иллюстрирует возможность получения молекулярных параметров по данным диффузии олигомеров. При наличии подробных таблиц зависимости конформационной суммы в уравнении (1) от высоты энерге-

тического барьера между *trans* и *гош*-изомерами экспериментальные данные должны быть обработаны по методу наименьших квадратов. В результате такой обработки получим жесткость и, следовательно, размеры олигомеров. Кроме того, мы получаем значения коэффициента трения мономера. На основании вышесказанного, диффузия сильно зависит от значения этого параметра. Однако пока не ясно, какую информацию о взаимодействии мономер — молекула растворителя можно извлечь, зная этот параметр.

В заключение нам хотелось бы поблагодарить сотрудников теоретической группы ИВС, принимавших большое участие в обсуждении этой работы.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
21 VI 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Rossi, E. Bianchi, J. Polymer Sci., **41**, 189, 1959.
2. E. Paul, R. M. Mazo, J. Chem. Phys., **48**, 1405, 1968.
3. G. Meyerhoff, Makromolek. Chem., **145**, 189, 1971.
4. C. Rossi, E. Bianchi, A. Rossi, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **55**, 97, 1958.
5. R. Varoqui, M. Daune, J. Freud, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., **58**, 394, 1961.
6. D. W. McCall, D. C. Douglas, J. Chem. Phys., **38**, 2314, 1963.
7. R. K. Dewan, K. E. van Holde, J. Chem. Phys., **39**, 1820, 1963.
8. C. Rossi, E. Bianchi, Nature, **189**, 822, 1961.
9. R. D. Burkhardt, J. S. Merrill, J. Chem. Phys., **46**, 4987, 1967.
10. D. V. S. Jain, K. K. Tewari, Chem. Phys. Letters, **10**, 487, 1971.
11. E. M. Gosling, J. R. McDonald, K. Singer, Molec. Phys., **26**, 1475, 1973.
12. E. McLaughlin, Trans. Faraday Soc., **55**, 28, 1959.
13. А. А. Раевская, А. Б. Порай-Кошиц, Ж. прикл. химии, **40**, 456, 1967.
14. J. C. M. Li, P. Chang, J. Chem. Phys., **23**, 518, 1955.
15. R. E. Rathbun, A. L. Babb, J. Phys. Chem., **65**, 1072, 1961.
16. H. Landolt, R. Bornstein, Phys. Chem. Tabel. BII, T5, Transp. Phanom. I, Berlin, 1969.
17. W. Suterland, Phil. Mag., **9**, 781, 1905.
18. B. J. Alder, D. M. Gass, T. E. Wainwright, J. Chem. Phys., **53**, 3813, 1970.
19. G. Houghton, P. Ritchi, Chem. Engng Sci., **17**, 221, 1962.
20. F. Kruezer, Helv. Physiol. Pharmacol. Acta, **8**, 505, 1950.
21. W. Kuhn, H. Kuhn, P. Buchner, Ergebn. exakt. Naturwiss., **25**, 1, 1955.
22. А. И. Китайгородский, Рентгеноструктурный анализ мелкокристаллических и аморфных тел, Гостехиздат, 1952.
23. D. Kivelson, S. J. K. Jensen, M. K. Ahn, J. Chem. Phys., **58**, 428, 1973.
24. H. C. Longuet-Higgins, J. A. Pople, J. Chem. Phys., **25**, 884, 1956.