

**КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТОВ  
САМОДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛ РАСТВОРИТЕЛЯ В РАСТВОРАХ  
ПОЛИМЕРОВ**

*Пименов Г.Г., Згадзай О.Э.*

Концентрационная зависимость  $D$  малых молекул в полимерных системах в области умеренных концентраций исследовали неоднократно как экспериментально [1, 2], так и теоретически [3–5]. Однако, как отмечается в работе [6], в настоящее время не существует теории, удовлетворительно описывающей зависимость поступательной подвижности молекул низкомолекулярных веществ от концентрации полимера. Для лучшего понимания механизма концентрационной зависимости необходимо проведение детальных исследований по выяснению влияния отдельных факторов —

Таблица

Радиус молекул растворителей и их коэффициенты самодиффузии при 298 К

Вещество	Радиус, нм	$D, \text{м}^2/\text{с}$	Вещество	Радиус, нм	$D, \text{м}^2/\text{с}$
Ацетон	0,249	$4,2 \cdot 10^{-9}$	Диоктилфталат	0,466	$1,2 \cdot 10^{-11}$
Бензол	0,276	$2,2 \cdot 10^{-9}$	Диоксан	0,276	$9,1 \cdot 10^{-10}$
Бутилацетат	0,311	$1,5 \cdot 10^{-9}$	Кумол	0,322	$1,6 \cdot 10^{-9}$
Дибутилфталат	0,408	$4,5 \cdot 10^{-11}$	Циклогексанон	0,282	$5,8 \cdot 10^{-10}$
Диметилфталат	0,349	$7,2 \cdot 10^{-11}$	Этилбензол	0,308	$2,0 \cdot 10^{-9}$

размера и формы молекул низкомолекулярного вещества, природы полимера, температуры и др.

В настоящей работе проанализировано влияние размера диффундирующих молекул на концентрационную зависимость  $D$  в растворах полимеров различной гибкости и полярности.

Коэффициент самодиффузии  $D$  измеряли методом импульсного градиента магнитного поля с использованием последовательности стимулированного эха на ЯМР-релаксометре с частотой 16,5 МГц при 298 К. Растворы готовили непосредственно в ампулах, концентрацию определяли взвешиванием. При построении графиков использовали концентрацию полимера  $\varphi_2$ , которую рассчитывали по известным значениям плотности чистых компонентов или парциальных удельных объемов. Для исследования взяты промышленные образцы ПС суспензионной полимеризации с  $M_n = 110\,000$ , ПВХ марки С-70, ПДМС марки СКТ-2 с  $M_n = 614\,000$  и нитрата целлюлозы (НЦ) со степенью замещения 2,24. Все растворители квалификации ч.д.а. применяли без дополнительной очистки.

При изучении трансляционной подвижности в растворах декстрана и агарозы [7] было замечено, что в области  $\varphi_2 \leq 0,3$  реализуется экспоненциальная зависимость относительного коэффициента  $D/D_0$  в виде

$$(D/D_0) = \exp(-A\varphi_2), \quad (1)$$

где  $D_0$  — коэффициент самодиффузии чистого растворителя,  $A$  — константа, зависящая от размеров молекулы растворителя.

С целью проверки выполнимости соотношения (1) для других двухкомпонентных систем на рис. 1 и 2 приведены в координатах  $\ln D/D_0 - \varphi_2$  измеренные значения  $D$  в растворах ПДМС, ПС, ПВХ, НЦ. Видно, что экспериментальные данные удовлетворительно укладываются на прямые.

Протяженность концентрационной области, в пределах которой выполняется уравнение (1), зависит от размера молекул растворителя и природы полимера.

Для выяснения зависимости параметра  $A$  в уравнении (1) от размера диффузанта были вычислены, пользуясь методикой инкрементов [10, 11], объемы молекул растворителей, а затем, допуская их сферичность, эквивалентный радиус  $r$  (табл. 1). Графическое сопоставление значений пара-

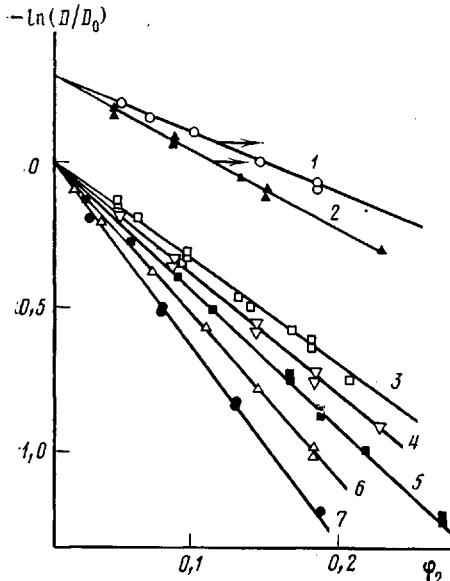


Рис. 1

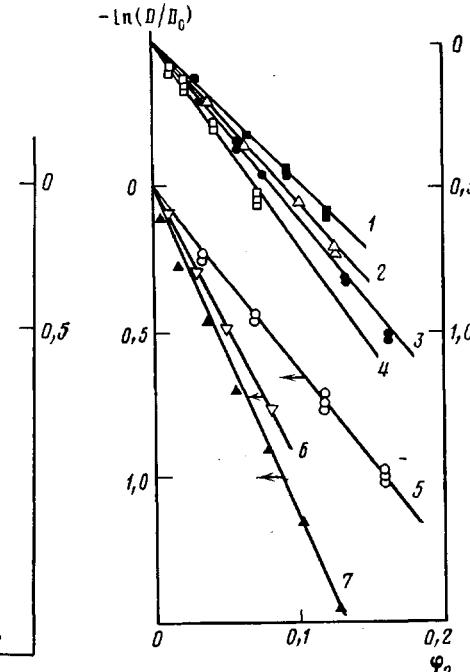


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости относительного коэффициента  $D/D_0$  растворителей в растворах ПДМС (1, 2) и ПС (3-7): 1, 3 – бензол, 2 – кумол, 4 – этилбензол, 5 – диметилфталат [8], 6 – дибутилфталат [8], 7 – диоктилфталат [8]

Рис. 2. Концентрационные зависимости относительного коэффициента  $D/D_0$  растворителей в растворах НЦ (1-4) и ПВХ (5-7): 1 – ацетон, 2 – диоксан, 3 – бутилацетат, 4 – диметилфталат, 5 – циклогексанон, 6 – дибутилфталат [8], 7 – диоктилфталат [8]

метра  $A$  и  $r$  представлена на рис. 3. Приведены также результаты обработки экспериментальных данных в растворах декстрана, агарозы [7], ПИБ [1] и ПММА [12]. Для всех полимеров наблюдается прямо пропорциональная зависимость константы  $A$  от радиуса

$$A = Br, \quad (2)$$

где  $B$  – константа пропорциональности, определяемая другими характеристиками компонентов раствора. Следует заметить, что аналогичная связь константы  $A$  с радиусом наблюдалась в работе [13] при изучении седimentации и диффузии глобулярных частиц диаметром от 4,7 до 36,5 нм в растворах гиалуроновой кислоты, где выполнялась зависимость

$$D/D_0 \sim \exp(-Brc^{0.5})$$

Здесь  $c$  – концентрация гиалуроновой кислоты,  $\text{кг}/\text{м}^3$ . В работе [5] сделана попытка теоретического обоснования такой концентрационной зависимости.

Полученные нами экспериментальные результаты рассмотрены с позиций свободного и сольватированного состояний молекул растворителя. В рамках этой модели измеряемый коэффициент  $D$  равен

$$D = D_0(1 - p_b) + D_n p_b, \quad (3)$$

где  $D_n$  — коэффициент самодиффузии макромолекул полимера, а  $p_b$  — относительное время пребывания молекулы растворителя в связи с макромолекулой в процессе измерения. Вторым слагаемым в уравнении (3) можно пренебречь, поскольку даже в разбавленных растворах  $D_0 \gg D_n$ . Допуская также малость  $p_b$ , соотношение (3) можно переписать

$$D/D_0 \approx 1 - p_b \sim \exp(-p_b) \quad (4)$$

Разумно допустить, что абсолютные времена пребывания молекулы в сольватированном ( $t_b$ ) и свободном ( $t_a$ ) состояниях будут пропорциональны площади межмолекулярных контактов полимер — растворитель  $s_1$  и растворитель — растворитель  $s_2$ , а также временам жизни контактов  $\tau_b$  и  $\tau_a$ . При этих предположениях можно записать

$$p_b = \frac{t_b}{t_a + t_b} = \frac{s_2 \tau_b / \tau_a}{s_1 + s_2 \tau_b / \tau_a}$$

Введя объемную концентрацию  $\phi_2$  и допуская цилиндричность макромолекул с радиусом  $R$ , получим

$$p_b = \frac{2\phi_2/R \cdot \tau_b / \tau_a}{2\phi_2/R \cdot \tau_b / \tau_a + 3(1-\phi_2)/r}$$

В условиях достаточного разбавления ( $\phi_2 \ll 1$ )

$$p_b \approx \frac{2}{3} \cdot \frac{r}{R} \cdot \frac{\tau_b}{\tau_a} \phi_2 = Br\phi_2 \quad (5)$$

Таким образом, в рамках рассмотренной модели начальный наклон  $A$  наблюдаемых концентрационных зависимостей  $D/D_0$  будет определяться

Таблица 2

Значение сегмента Куна  $L$ , параметра  $B$ , объема повторяющегося звена  $V$ , радиуса макромолекул  $R$ , относительного времени жизни  $\tau_b/\tau_a$  и квадратов параметра растворимости различных полимеров  $\delta^2$

Полимер	$L$ [14], нм	$B$ , $\text{nm}^{-1}$	$V \cdot 10^3$ , $\text{nm}^3$	$R$ , нм	$\tau_b/\tau_a$	$\delta^2 \cdot 10^{-3}$ [14], $\text{kДж} \cdot \text{м}^3$
ПДМС	1,4	7,0	72,1	0,31	3,25	223
ПИБ	1,83	9,5	69,1	0,30	4,27	262
ПС	2,0	12,5	109,6	0,37	6,94	326
ПММА	1,51	14,0	97,0	0,35	7,35	362
ПВХ	2,96	23,0	49,0	0,25	8,62	383
НЦ-2,24	26,0 [15]	20,0	169,9	0,32	9,6	488
Агароза	—	26,3	113,9	0,26	10,3	530 *
Декстрин	—	29,0	128,9	0,28	12,18	513 *

\* Вычислены по методике Ван-Кревелена [16].

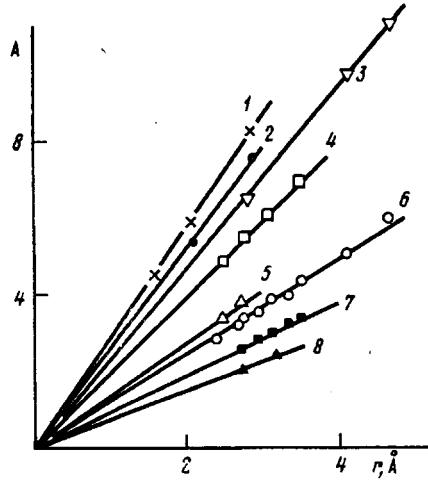


Рис. 3. Зависимость параметра  $A$  от радиуса молекул растворителя для различных полимеров: 1 — декстрин [7], 2 — агароза [7], 3 — ПВХ, 4 — НЦ, 5 — ПММА [12], 6 — ПС, 7 — ПИБ [1], 8 — ПДМС

радиусом диффундирующей частицы, а также толщиной макромолекулы и относительным временем жизни контакта полимер — растворитель. По экспериментальным значениям  $B$  можно, зная  $r$  и  $R$ , определить относительное время жизни  $\tau_b/\tau_a$  по соотношению (5). Полученные значения  $\tau_b/\tau_a$  для различных полимеров представлены в табл. 2. Там же даны необходимые для расчетов величины. Объем повторяющегося звена макромолекул найден по методике инкрементов [11].

Наибольшими значениями  $\tau_b/\tau_a$  обладают полимеры с сильным межмолекулярным взаимодействием, для характеристики которого в табл. 2 приведены значения плотности энергии когезии, равные квадрату параметров растворимости. Также видно, что между параметром  $B$  и значениями сегмента Куна, определяющего статическую гибкость макромолекул, корреляции не наблюдается.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Безруков О. Ф., Будтов В. П., Николаев Б. И., Фоканов В. П. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 4, с. 876.
2. Nyström R., Moseley M. E., Stilbs P., Roots A. Polymer, 1981, v. 22, № 2, p. 218.
3. Wang J. H. J. Amer. Chem. Soc., 1954, v. 76, № 19, p. 4755.
4. Mackie J. S., Mears P. Pros. Roy. Soc. A, 1955, v. 232, p. 498.
5. Ogston A. G., Preston B. N., Wells J. D. Pros. Roy. Soc. Lond. A, 1973, v. 333, p. 297.
6. Muhr A. H., Blanshard J. M. V. Polymer, 1982, v. 23, № 7, p. 1012.
7. Пименов Г. Г., Ибрагимов Ч. И., Масимов Э. А. В кн.: Тез. докл. II науч.-техн. конф. по пластификации полимеров. Казань: КИСИ, 1984, с. 38.
8. Азанчевев Н. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1982. 120 с.
9. Moseley M. E., Stilbs P. Chem. Scripta, 1980, v. 16, p. 114.
10. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 24.
11. Аскадский А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров. М.: Химия, 1981, с. 419.
12. Kosfeld R., Schlegel J. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 29/30, № 432, S. 105.
13. Laurent T. C., Björk J., Pietruszkiewicz A., Persson H. Biochim. Biophys. Acta, 1963, v. 78, № 2, p. 351.
14. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Т. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии полимеров. Киев: Наук. думка, 1971, с. 422.
15. Петропавловский Г. А. В кн.: Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, т. 3, с. 864.
16. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 136.

Казанский государственный университет  
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию  
22.I.1985.

УДК 541.64:546.621

#### О ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИ-1,4-ФЕНИЛЕНСУЛЬФИДА В ПРИСУТСТВИИ $\text{AlCl}_3$

Сергеев В. А., Неделькин В. И., Ёрж Б. В.,  
Юнников В. В., Гаврилин Г. Ф.

В последнее время разработан ряд методов синтеза полиариленсульфидов (ПАС), основанных на реакциях электрофильного замещения с использованием  $\text{AlCl}_3$  в качестве катализатора. ПАС в присутствии  $\text{AlCl}_3$  получают окислением тиофенола тионилхлоридом [1, 2], гомополиконденсацией дифенилсульфида [3, 4] или циклических ароматических сульфидов [5, 6], а также прямым полисульфидированием серой 1,3-ксилола [7] или бензола [8–10]. В настоящей работе установлено, что в этих реакциях  $\text{AlCl}_3$  явля-