

ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ

II. ВЛИЯНИЕ АТОМНОГО ДИАМЕТРА НА ДИФФУЗИЮ ГАЗОВ
В ПОЛИМЕРЕ*Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов*

Связь между скоростью диффузии и свойствами диффундирующего вещества изучалась Баррером [1], Амеронгеном [2] и др. [3—6]. Было показано, что скорость диффузии сильно зависит от объема диффундирующей молекулы. Например, при увеличении молярного объема в 5 раз (вода—четыреххлористый углерод) в поливинилацетате при 70° скорость диффузии уменьшается более чем в 8000 раз [5].

Прейджер и Лонг [7] изучали диффузию ряда углеводородов (пропана, *n*- и *изо*-бутанов, а также *n*-, *изо*- и неопентанов) в полизобутилене с целью установления влияния размера, формы и концентрации молекул углеводородов на скорость диффузии. Авторы пришли к выводу, что разветвленность диффундирующих молекул оказывает сильное влияние на значения константы диффузии, поскольку размер сегмента молекулы зависит от ее разветвленности.

Журковым и Рыскиным [5] показано, что при температурах выше температуры отвердевания полимера зависимость энергии активации диффузии E_D от молярного объема диффундирующего вещества может легко объясняться с точки зрения «дырочной» теории диффузии Эйринга [9] и приближенно выражена эмпирической формулой

$$E = E_0(1 + \alpha V), \quad (1)$$

где E_0 и α — постоянные, характерные для каждого полимера и не зависящие от свойств диффундирующих веществ; V — объем диффундирующих атомов или молекул.

Зависимость D от V наблюдалась Баррером и Скирроу [1] при изучении диффузии углеводородов в натуральном каучуке [1].

В настоящей статье представлены результаты измерений манометрическим методом диффузии четырех одноатомных газов: гелия, неона, аргона и ксенона, отличающихся величиной атомного диаметра, через пленки полиэтилена и полиамида марки 54/10, а также сделана попытка установления зависимости между размерами атомов газа и термодинамическими величинами.

Установка, методы измерений, а также методы получения пленок подробно описаны в предыдущей статье [16].

В исследовании были использованы спектрально-чистые газы. Атомные диаметры (d) этих газов, по данным Хидвайлера [10], следующие: гелия — 1,77 Å, неона — 2,13 Å, аргона — 2,68 Å, ксенона — 3,2 Å.

Экспериментальные данные

1. Проницаемость и диффузия. Результаты измерения скорости диффузии одноатомных газов, отличающихся атомным диаметром, через пленки полиэтилена (при 25, 40 и 60°) и полиамида (при 25,

40, 50, 70, 80 и 95°) сведены в табл. 1. Зависимости констант диффузии газов через полиэтилен и полиамид от атомного диаметра газов представлены на рис. 1, а и б. С ростом d снижаются значения коэффициента диффузии. Так, увеличение атомного диаметра газа на 1,43 Å вызывает снижение константы диффузии ~ в 4 раза.

Таблица 1

Зависимость констант проницаемости, диффузии и растворимости газов от температуры и атомного диаметра газа

Газ	Атомный диаметр, Å	$t, ^\circ\text{C}$	$P \cdot 10^{10}, \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{сек} \cdot \text{см/ат}$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2/\text{сек}$	$\sigma \cdot 10^4, \text{ см}^3/\text{см}^2/\text{атм}$
В полиэтилене					
Гелий	1,77	25	2,60	4,90	0,53
Неон	2,13	25	2,20	2,90	0,75
Аргон	2,68	25	2,40	2,40	1,00
Ксенон	3,20	25	1,38	1,14	1,21
Гелий	1,77	40	6,08	10,30	0,59
Неон	2,13	40	6,35	6,10	1,00
Аргон	2,68	40	5,00	3,66	1,40
Ксенон	3,20	40	5,25	2,36	2,22
Гелий	1,77	60	26,3	32,7	0,85
Неон	2,13	60	40,0	27,0	1,48
Аргон	2,68	60	27,0	11,0	2,45
Ксенон	3,20	60	54,0	10,2	5,30
Гелий	1,77	70	30,0	36,0	0,84
В полиамиде					
Гелий	1,77	25	0,890	1,07	0,83
Неон	2,13	25	—	—	—
Аргон	2,68	25	0,012	0,036	0,14
Ксенон	3,20	25	—	—	—
Гелий	1,77	50	1,740	2,000	0,87
Неон	2,13	50	0,225	0,470	0,48
Аргон	2,68	50	—	—	—
Ксенон	3,20	50	0,007	0,067	0,100
Гелий	1,77	80	—	—	—
Неон	2,13	80	0,205	0,220	0,93
Аргон	2,68	80	—	—	—
Ксенон	3,20	80	0,018	0,083	0,21
Гелий	1,77	95	—	—	—
Неон	2,13	95	1,180	1,070	1,100
Аргон	2,68	95	1,190	0,240	0,690
Ксенон	3,20	95	0,059	0,210	0,280

Температурные зависимости диффузии этих газов через полиэтилен и полиамид (рис. 2, а и б) достаточно хорошо описываются уравнением Аррениуса вида

$$D = D_0 e^{-E_D/RT}. \quad (2)$$

Значения энергии активации диффузии газов (E_D) через полиэтилен и полиамид находятся в линейной зависимости от атомного диаметра диффундирующего газа (рис. 3). Увеличение атомного диаметра от 2,13 до 3,2 Å приводит к возрастанию энергии активации диффузии в 2 раза независимо от природы полимера.

Предэкспоненциальный член D_0 температурной зависимости диффузии с ростом атомного диаметра газа растет для полиэтилена и падает в случае полиамида (рис. 4).

Зависимость $\lg D_0$ от энергии активации диффузии для систем газ—полиэтилен изображена на рис. 5 и для исследованных систем имеет линейный характер.

2. Растворимость. Константы растворимости газов, отличающихся объемом молекул (в ряду гелий—ксенон), с ростом атомного диаметра газа изменяются различно в зависимости от природы полимера:

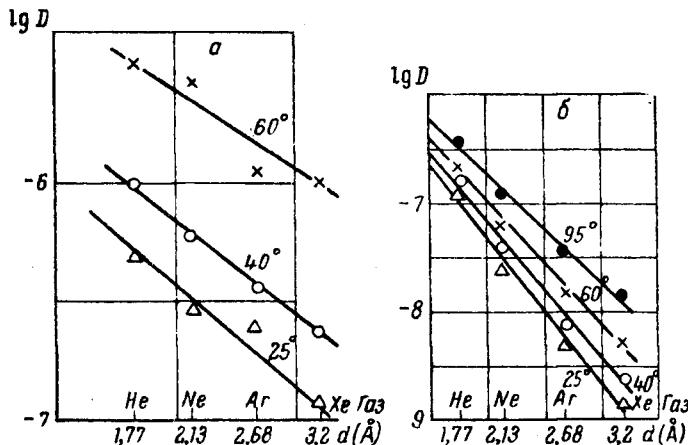


Рис. 1. Зависимость констант диффузии газов через полиэтилен (а) и полиамид (б) от атомного диаметра при различных температурах

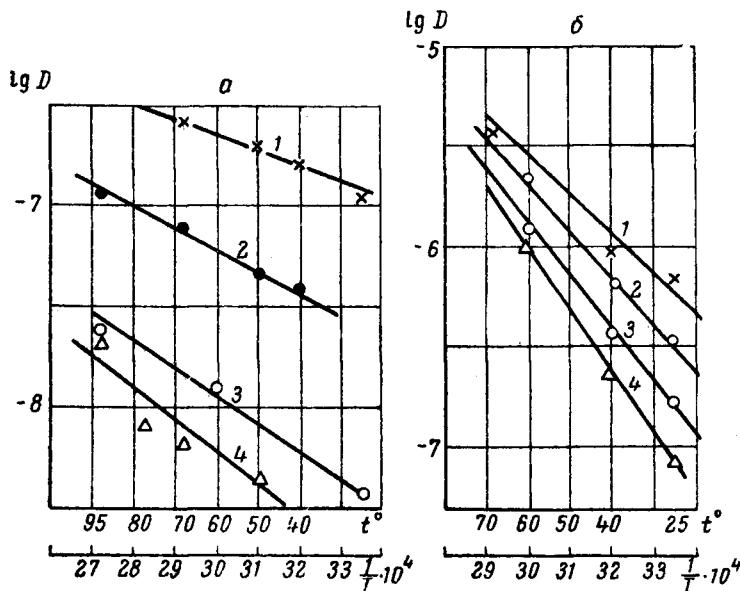


Рис. 2. Температурная зависимость констант диффузии газов через полиамид (а) и полиэтилен (б):
1 — Xe; 2 — Ar; 3 — Ne; 4 — He

для полиэтилена они растут, в случае полиамида — падают (табл. 1).

Исследования температурной зависимости растворимости благородных газов в ряду гелий — ксенон показали, что при экстраполяции прямые, выражающие зависимость $\lg \sigma$ от $1/T$ для различных газов (кроме прямой, относящейся к ксенону), пересекаются в узкой области температур — в интервале — 10—0° для полиэтилена и 115—117° для поли-

амида (рис. 6). При этих температурах растворимость не зависит от атомного диаметра.

Как видно из рис. 6, дальнейшая экстраполяция показывает, что зависимость растворимости от атомного диаметра должна заменяться обратной, т. е. в случае полиэтилена (рис. 6, а) растворимость выше температур $-10-0^{\circ}$ больше для газов с меньшим атомным размером (гелий), а ниже этих температур — больше для газов с большим атомным диаметром (ксенон и аргон). Для полиамида (рис. 6, б) должна наблюдаться аналогичная картина, только обращение зависимости будет происходить при температурах выше $115-117^{\circ}$.

Зависимость растворимости гелия, неона, аргона и ксенона от их температур кипения описывается уравнением вида [12]

$$\lg \sigma = A + BT_{\text{кип.}} \quad (3)$$

Для полиэтилена и полиамида зависимость $\lg \sigma$ от $T_{\text{кип}}$ представлена на рис. 7, а и б. В случае полиэтилена имеется некоторое отклонение — гелий обладает более низкими значениями $\lg \sigma$, чем представлено уравнением (3). На основании полученных нами данных о температурных зависимостях растворимости (рис. 6) были рассчитаны теплоты растворения газов в полиэтилене и полиамиде.

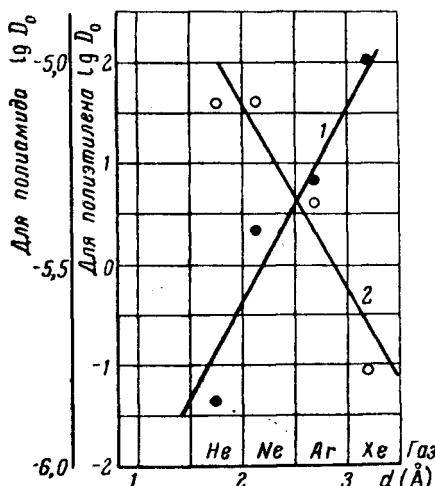


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость $\lg D_0$ от атомного диаметра [для полиэтилена (1) и для полиамида (2)]

Рис. 5. Зависимость между $\lg D_0$ и энергией активации диффузии газов через полиэтилен,

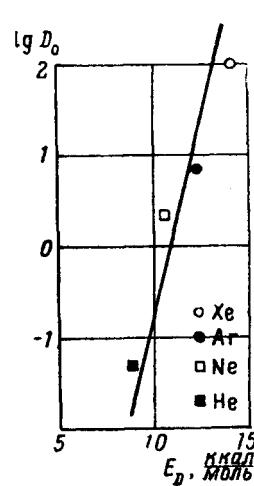


Рис. 5

Теплоты растворения газов ΔH в полиэтилене и полиамиде возрастают линейно с ростом атомного диаметра (рис. 8, а) и их зависимость от атомного диаметра описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$H = 3.9d - 3.8 \text{ для полиэтилена,} \quad (4)$$

$$H = 5.0d - 7.4 \text{ для полиамида} \quad 54 / 10. \quad (5)$$

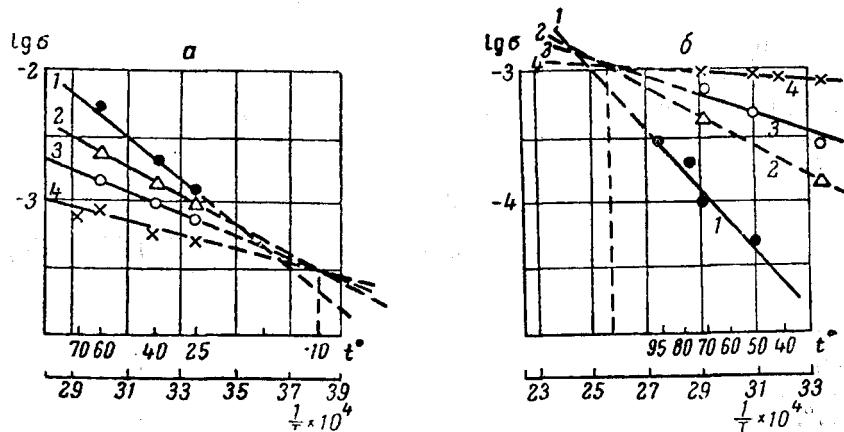


Рис. 6. Температурная зависимость растворимости газов в полиэтилене
(*a*) и полиамиде (*б*): 1 — Xe; 2 — Ar; 3 — Ne; 4 — He

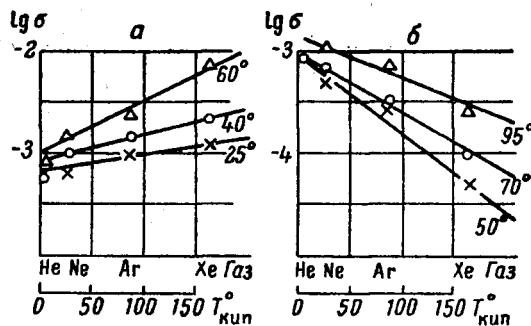


Рис. 7. Зависимость растворимости газов от их температуры кипения: *a* — растворимость в полиэтилене, *б* — в полиамиде

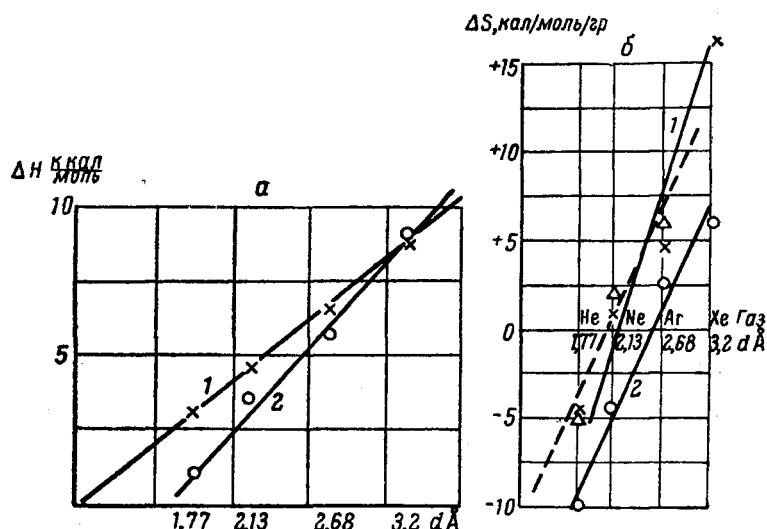


Рис. 8. Зависимость энталпии (*a*) и энтропии (*б*) растворения газов в полиэтилене (1), полиамиде (2) и поливинилацетате (пунктирная прямая) от атомного диаметра

Значения энтропии растворения газов в полимерах были получены нами на основании термодинамических уравнений:

$$\Delta G = -RT \ln \sigma,$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

Изменения энтропии растворения при переходе от гелия к ксенону очень значительны. Как видно из рис. 8, б, зависимость ΔS от атомного диаметра газа линейна для полиэтилена и полиамида.

Аналогичная зависимость $\Delta S = f(d)$, построенная на основании данных Мирса [8], наблюдается также для диффузии газов в поливинилацетате.

Обсуждение результатов

1. Проницаемость и диффузия. Величина константы проницаемости зависит от двух величин: констант диффузии и растворимости. Константа диффузии D , в свою очередь, определяется величинами D_0 и энергии активации E_D . Можно предположить, что энергия активации диффузии необходима для того, чтобы раздвинуть звенья соседних полимерных цепей на расстояние, достаточное для перемещения молекулы газа в новое равновесное положение,— в место, не занятое звеньями полимера,— «дырку». «Дырки» появляются и исчезают в результате флюктуаций при тепловом движении сегментов молекул полимера [9].

Величина энергии активации диффузии определяется как природой газа, так и природой полимера. С ростом объема молекулы газа можно ожидать возрастания значения E_D . Действительно, для того чтобы более крупные молекулы могли проникнуть между цепями молекул полимера, потребуется затратить больше энергии активации для раздвижения цепей на большее расстояние. Как видно из рис. 3, E_D гелия, неона, аргона и ксенона через полиэтилен и полиамид возрастает пропорционально размеру молекулы газа, что находится в согласии с зонной теорией Баррера [1].

Влияние объема молекул газа на величину E_D было замечено Баррером [1], а также Амеронгеном [2] для диффузии в каучуках.

Зависимость E_D от атомного диаметра, по нашим данным, достаточно хорошо описывается следующими эмпирическими уравнениями:

$$E = 3d - 2 \text{ для полиамида } 54/10, \quad (6)$$

$$E = 3,5d + 2,8 \text{ для полиэтилена} \quad (7)$$

Эмпирическая зависимость константы диффузии от d описывается выражением вида:

$$\lg D = -(Ad - B), \quad (8)$$

где A и B — константы, значения которых представлены в табл. 2.

2. Растворимость. Известно, что газ с высокой температурой кипения имеет большую растворимость в органических жидкостях и в каучуках [11], чем газ с более низкой температурой кипения.

Эта зависимость наблюдалась также и нами в случае полиэтилена для четырех одноатомных газов. Линейный характер связи растворимости гелия, неона, аргона и ксенона и температуры их кипения виден из рис. 7, а и б. Для гелия имеется некоторое отклонение. Амеронген [2] и Корози [13] наблюдали аналогичные отклонения растворимости водорода.

Таблица 2
Значения констант A и B

Материал	°С	A	B
Полиэтилен	25	0,60	5,15
	40	0,40	5,35
	50	0,33	4,95
Полиамид марки 54/10	25	1,27	4,59
	40	1,26	4,61
	60	1,16	4,63
	95	0,99	4,71

В случае полиамида, напротив, наблюдается снижение растворимости этих газов с повышением температуры кипения (рис. 7, б). В данном случае увеличение атомного диаметра газа сильнее сказывается на величине растворимости, чем повышение температуры кипения. По-видимому, атомам гелия легче, нежели атомам ксенона (большого атомного диаметра), располагаться между молекулярными цепями полиамида, прочно связанными между собой сильным взаимодействием поллярных групп.

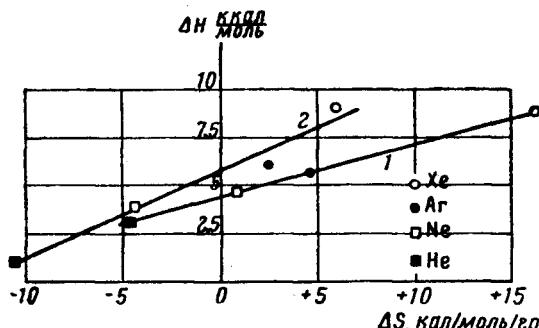


Рис. 9. Корреляция между энталпийей и энтропией растворения газов в полизтилене (1) и полиамиде (2)

нилацетате (при 17°), построенная по данным Мирса [8].

В соответствии с симметричностью изменений энтропии и энталпии (рис. 9), как это уже было рассмотрено ранее [16], зависимость энталпии от атомного диаметра также имеет линейный характер (рис. 8, а). Аналогичную зависимость изменения энталпии с атомным диаметром газа можно проследить и по данным Баррера [14] для каучуков¹. Как видно из табл. 3, с ростом атомного диаметра возрастает и теплота растворения.

Таблица 3

Энергия активации проницаемости и диффузии и теплота растворения одноатомных газов в каучуках

Материал	Энергия активации проницаемости, ккал/моль			Энергия активации диффузии, ккал/моль			Теплота растворения ккал/моль		
	гелий	аргон	неон	гелий	аргон	неон	гелий	аргон	неон
Атомный диаметр, Å	2,35	2,68	3,25	2,35	2,68	3,25	2,35	2,68	3,25
Изопрен (вулк.)	8,3	10,70	10,5	9,25	11,7	11,9	-1,09	-1,54	-1,94
Сополимер бутадиена с акрилонитрилом	8,2	—	9,8	8,70	—	11,5	-1,04	—	-2,24

Мак-Колл и Слихтер [15] при исследовании (при помощи ядерного магнитного резонанса) молекулярного теплового движения в полизтилене низкой плотности (высокого давления) получили перелом кривой зависимости $\ln v_c$ от $1/T$ (где v_c — частота корреляции, обратная времени корреляции) в области температур $\sim 15-17^\circ$, причем значения энергии активации самодиффузии звеньев составляли выше и ниже этой области соответственно 2 и 8 ккал/моль. Авторы [15] относят эти изменения за счет изменения характера молекулярного движения в аморфной части полизтилена. Возможно, в нашем случае существование областей температур $-10-0^\circ$ для полизтилена и $115-117^\circ$ для полиамида 54/10 (рис. 6), в которых меняется характер растворимости, также связано с изменением

¹ Теплота растворения рассчитана по данным Баррера для E_p и E_D по уравнению $\Delta H = E_p - E_D + RT$.

при этих температурах характера подвижности звеньев макромолекул, находящихся в аморфных областях.

Выводы

1. Исследована диффузия одноатомных газов (гелия, неона, аргона и ксенона) через полиэтилен (низкой плотности) и полиамид 54/10.
2. С ростом атомного диаметра диффундирующего газа убывает коэффициент диффузии и линейно возрастают: а) энергия активации диффузии; б) энтропия растворения газа в полимере; в) энталпия растворения газа в полимере.
3. Экстраполяцией показано, что для полиэтилена и полиамида существуют области температур, в которых зависимость растворимости одноатомных газов в полимере от атомного диаметра должна меняться на обратную. а) для полиамида 115—117°; б) для полиэтилена — 10—0°.

Научно-исследовательский
институт пластмасс
Физико-химический институт
им Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
10 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Vaggel, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
2. G. J. Ameongan, J. Appl. Phys., 17, 972, 1946.
3. G. Park, Trans. Faraday Soc., 47, 1007, 1951.
4. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 25, 458, 1955.
5. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
6. А. Б. Пакшвер, И. В. Быкова, Коллоидн. ж., 16, 381, 1954.
7. S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4072, 1951.
8. P. Meaggs, J. Am. Chem. Soc., 76, 3415, 1954.
9. С. Глесстон, К. Лайдлер, Г. Эйриинг, Теория абсолютных скоростей реакций, Изд. ин. лит., 1948, 459, 465, 476 и 517.
10. V. Heydweiller, Ann. Phys., 4, 1275, 1278, 1913.
11. C. S. Venable, T. Fuwa, Industr. Engng. Chem., 14, 139, 1922.
12. G. J. Ameongan, J. Polymer Sci., 5, 307, 1950.
13. F. Kögösy, Trans. Faraday Soc., 33, 416, 1937.
14. R. Vaggel, Trans. Faraday Soc., 35, 628, 1939.
15. D. W. McCall, W. P. Slichter, J. Polymer Sci., 26, 171, 1957.
16. Н. С. Тихомирова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 2, 221, 1960.

STUDIES ON DIFFUSION PROCESSES IN POLYMERS. II. THE EFFECT OF THE ATOMIC DIAMETER ON GASEOUS DIFFUSION IN THE POLYMER

N. S. Tikhomirova, Yu. M. Malinskii, V. I. Karpov

Summary

A study has been made of the diffusion of He, Ar, Ne, Xe through polyethylene and polyamide 54/10 at various temperatures.

The diffusion constants (D) and the activation energy of diffusion (E_D) of these gases depend upon their atomic diameters. An increase in the latter by 1.43 Å causes a fourfold decrease in D and twofold increase in E_D . The enthalpy and entropy of solution increase parallelly with increase in atomic diameter of the gas.

The relation between the heat of solution and the atomic diameter of the gas is expressed by the following empirical equations: $H = 3.9d - 3.8$ for polyethylene, $H = 5.0d - 7.4$ for polyamide 54/10.

It was shown by extrapolation that there is a temperature region in which the dependence of the solubility of monoatomic gases in the polymer upon the diameter reverses. For polyethylene this occurs at minus 10 — 0°, for the polyamide 54/10 at 115—117°.