

КОНЦЕНТРАЦИОННАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОЭФФИЦИЕНТА
ДИФФУЗИИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЛИМЕРАХ

P. M. Васенин

Скорость взаимодиффузии металлов зависит от концентрации дифундирующего вещества. Примеры такой зависимости можно найти в оригинальных работах, обзорах и монографиях [1, 2]. Вопрос этот еще недостаточно обследован, однако несомненно, что во многих случаях изменение $D - C$ не линейно. При изменении концентрации меняется не только D , но и энергия активации диффузионного процесса. Коэффициент диффузии веществ в растворах также зависит от концентрации. Увеличение концентрации полимера в растворе ведет к увеличению D [3, 4]. Наиболее сильная зависимость D от C найдена при изучении диффузии органических веществ в высокомолекулярных соединениях. Здесь изменение концентрации всего на 0,1 объемной или весовой доли иногда изменяет коэффициент диффузии в 1000 и более раз.

Для описания концентрационной зависимости коэффициента диффузии предложено несколько эмпирических и полуэмпирических уравнений:

$$D = D_{c=0} e^{\alpha C}. \quad (1)$$

Парк [5—8] использовал уравнение (1) для описания $D - C$ зависимости органических веществ в полистироле. В небольшом интервале концентраций уравнение (1) пригодно для расчета как специфических коэффициентов диффузии, так и коэффициентов взаимодиффузии [9, 10]. Концентрация в работах Парка была выражена в объемных долях.

Лонг с сотрудниками [11—13] применили уравнение (1) к системам органическое вещество — поливинилацетат и полизобутилен. В этих работах были использованы усредненные по концентрации коэффициенты диффузии. Концентрация была выражена в г/г полимера.

Уравнение (1) можно легко обосновать теоретически [15]. Оно справедливо в области концентраций, не превышающих 0,15—0,2 доли. Постоянная α в уравнении (1) зависит от природы полимера и природы дифундирующего вещества. Бойер [14] и Лонг [11] связали величину α с растворяющей способностью органического вещества: чем лучше растворитель, тем меньше значение «константы взаимодействия» μ и тем меньше α :

$$D = D_{c=0} (1 + bC). \quad (2)$$

Уравнение (2) было использовано для описания $D - C$ зависимости парафинов [16] и бензола [17, 18] в натуральном каучуке. Концентрация может быть выражена как в объемных долях [16], так и в г/г полимера [17]. Характерно, что концентрационная зависимость тех же парафинов в полизобутилене подчиняется экспоненциальному закону

$$\lg D = A - B\omega^{1/2}. \quad (3)$$

Уравнение (3) получено Бойером [14]. В нем ω — весовая доля полимера; A и B — постоянные. Бойер применил уравнение (3) для $D - C$ зависимости хлороформа в полистироле, используя данные Парка [7].

Это уравнение может быть использовано в более широком интервале концентраций, чем уравнение (1), но в узком интервале концентраций (0,15—0,2) лучшее согласие опытных данных получается с рассчитанными по уравнению (1).

Недостаток полученных уравнений состоит не только в их эмпиризме, но главным образом в их ограниченности. Они применимы только в узком интервале C и не могут описать изменение коэффициента диффузии во всей области концентраций от чистого полимера до чистого растворителя.

Скорость диффузии вещества в полимере пропорциональна вероятности образования микрополости¹ необходимых размеров:

$$D = \text{const.} W. \quad (4)$$

Вероятность образования микрополости зависит от размеров последней и от свойств среды. Переменной, величина которой определяется указанными параметрами, может служить энергия образования микрополости. Следовательно, вероятность и энергия образования микрополости связаны соотношением:

$$W = K e^{-\varepsilon/kT}. \quad (5)$$

При постоянной температуре и размерах микрополости энергия образования микрополости зависит только от свойств диффузационной среды. При проникновении в полимер молекул растворителя свойства среды непрерывно изменяются: уменьшается количество связей между макромолекулами, отделяются отдельные участки цепей, сегменты макромолекул приобретают большую подвижность и т. д. Все это ведет к уменьшению энергии образования микрополости, а следовательно, и уменьшению энергии активации диффузационного процесса [19, 20].

Рассмотрим элемент полимера объемом в 1 см³. Макромолекулы полимера связаны друг с другом посредством межмолекулярных сил. Для образования микрополости, достаточной для поглощения диффундирующими молекулами, необходимо разорвать некоторое количество межмолекулярных связей. Обозначим энергию образования микрополости в чистом полимере ε_2^0 . При набухании элемента полимера изменяются его объем и энергия, потребные для образования микрополости. Объем изменяется на $n v_1^0$ см³ (здесь n — число молекул растворителя, поглощенных элементом полимера, а v_1^0 — объем одной молекулы)², изменение же энергии образования микрополости может быть выражено посредством уравнения:

$$-\frac{d\varepsilon}{dn} = \beta (\varepsilon - \varepsilon_1^0), \quad (6)$$

где ε — энергия образования микрополости в полимере, поглотившем n молекул растворителя; ε_1^0 — энергия образования микрополости в чистом растворителе и β — постоянная.

Из уравнения (6) следует

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1^0}{\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0} = e^{-\beta n}. \quad (7)$$

Выражая концентрацию в см³ растворителя на 1 см³ полимера

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_1^0}{\varepsilon_2^0 - \varepsilon_1^0} = e^{-\beta n v_1^0}. \quad (8)$$

Постулируя независимость K уравнения (5) от степени набухания полимера, после подстановки значений ε в уравнение (8) можно получить

$$\lg D = \lg D_{n=0} + (\lg D_{n=\infty} - \lg D_{n=0}) (1 - e^{-\beta n v_1^0}). \quad (9)$$

¹ Мы выбрали термин «микрополость» как наиболее удачный, хотя могут быть использованы и термин «дырка», «полость» и т. д.

² Изменением объема компонентов при смешении пренебрегаем.

Вместо концентрации $n\varphi_1$ в $\text{см}^3/\text{см}^3$ полимера можно использовать более удобную концентрацию — объемную долю диффундирующего вещества φ_1 ¹:

$$\lg D = \lg D_{\varphi_1=0} + (\lg D_{\varphi_1=1} - \lg D_{\varphi_1=0})(1 - e^{-\beta\varphi_1/(1-\varphi_1)}). \quad (10)$$

В уравнениях (9) и (10) $D_{n=0}$ и $D_{\varphi_1=0}$ — коэффициент диффузии вещества при нулевой концентрации; $D_{n=\infty}$ и $D_{\varphi_1=1}$ — коэффициент диффузии диффундирующего вещества в чистом жидкоком состоянии, т. е. по существу коэффициент самодиффузии растворителя. При выводе уравнения (10) предполагалось движение только молекул низкомолекулярного соединения, поэтому рассчитанные коэффициенты являются по смыслу специфическими коэффициентами диффузии.

Уравнение (10) можно упростить, разложив $e^{-\beta\varphi_1/(1-\varphi_1)}$ в ряд:

$$\lg D = \lg D_{\varphi_1=0} + (\lg D_{\varphi_1=1} - \lg D_{\varphi_1=0}) \frac{\beta\varphi_1}{1-\varphi_1}. \quad (11)$$

Нетрудно обнаружить сходство уравнения (11) с уравнением (1):

$$\alpha = (\lg D_{\varphi_1=1} - \lg D_{\varphi_1=0}) \beta. \quad (12)$$

Поскольку $D_{\varphi_1=1}$ для большинства растворителей приблизительно одинаков $\sim 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$, то из (12) следует связь между α и $\lg D_{\varphi_1=0}$: чем меньше коэффициент диффузии вещества в полимере, тем больше α .

В таблице приведены значений α уравнения (1) и β уравнения (10), рассчитанные по данным Парка [6,7] и Лонга [13].

Коэффициенты диффузии, экстраполированные к нулевой концентрации, и постоянные уравнений (1) и (10)

Диффундирующее вещество	$\lg D_{\varphi_1=0}$ $\text{см}^2 \text{ сек}^{-1}$	α	β	μ
-------------------------	---	----------	---------	-------

В поливиниллацетате

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	-11,96	78	5,53	1,1
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	-11,89	63	4,23	0,75
$\text{CH}_3 - \overset{ }{\text{CH}} - \text{CH}_3$	-11,77	55	3,60	0,67
$\text{CH}_3 - \overset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CH}_3$	-11,29	49	3,42	0,58
C_6H_6	-12,32	46	2,70	0,36
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	-10,89	45	3,33	0,35
$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$	-10,89	44	3,24	0,28

В полистироле

CH_2Cl_2	-10,71	56,3	4,68
CHCl_3	-12,24	52	3,15
CCl_4	-14,05	~35	1,62
CH_2Br_2	-11,6	57,7	3,87
CHBr_3	-12,54	~50	2,88
CH_3J	-11,34	57,7	3,51
CH_2J_2	-12,5	47	2,7
CH_3CHCl_2	-12,4	52	3,45
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{Cl}$	-13,0	83	5,58
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{Cl}$	-12,7	54	3,5
$\text{CH}_2\text{ClCH}_2\text{Cl}$	-12,2	76	4,32
$\text{CCl}_3 = \text{CHCl}$	-12,45	76	4,95
C_6H_6	-13,1	52	2,88

¹ Следует подчеркнуть, что в этом и последующих уравнениях концентрацию можно выражать не только в объемных, но и в весовых и даже мольных долях.

Для всех веществ коэффициенты самодиффузии приняты одинаковыми и равными $2,14 \cdot 10^{-5}$ для 25° и $2,6 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ для 40° , что, конечно, вносит некоторую неточность в полученные результаты. Тем не менее эти расчеты устанавливают порядок постоянной β и характер ее изменения в зависимости от природы диффундирующего вещества. В последнем столбце таблицы приведены значения «константы взаимодействия».

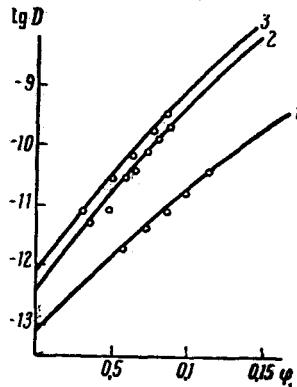


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента диффузии C_6H_6 , $CCl_2 = CHCl$ и CH_2ClCH_2Cl в полистироле. Кривые рассчитаны по уравнению (10). Точки — экспериментальные данные Парка:

1 — C_6H_6 ; 2 — $CCl_2 = CHCl$; 3 — CH_2ClCH_2Cl

Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии бензола при 25° в натуральном каучуке и в полистироле:

1 — специфический коэффициент диффузии C_6H_6 в каучуке; 2 — то же в полистироле; 1' — коэффициент взаимодиффузии C_6H_6 в каучуке; 2' — то же в полистироле; 3 — $CH_2(CH_3)_2OH$ в поливинилацетате (40°).

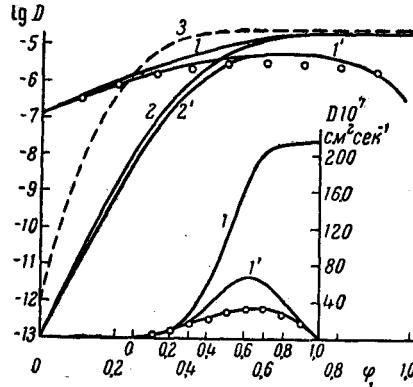


Рис. 2

μ [13]. Из сопоставления величин β и μ следует, что уменьшение величины μ , характеризующее усиление растворяющей способности вещества, вызывает уменьшение и величины β . Несмотря на качественное соответствие между β и μ , природа постоянной β и ее физический смысл остаются неясными. Нет поэтому и методов оценки величины β .

Применимость уравнения (10) для C_6H_6 , $CCl_2 = CHCl$ и CH_2ClCH_2Cl в полистироле при 25° показана на рис. 1. Радиус кривизны полученных кривых настолько велик, что в первом приближении кривые можно считать прямыми и использовать для описания $D = C$ зависимости уравнение (1). В широкой области концентраций уравнение (1), конечно, не применимо. На рис. 2 показано изменение специфических коэффициентов диффузии бензола в полистироле и натуральном каучуке, рассчитанных для всей области концентраций¹. На этом же рис. 2 приведены кривые, соответствующие коэффициентам взаимодиффузии D_{12} . Последние рассчитывали по уравнению

$$D_{12} = D_1\varphi_2 + D_2\varphi_1. \quad (13)$$

Практически можно рассчитывать D_{12} по формуле $D_{12} = D_1\varphi_2 = D_1(1 - \varphi_1)$ до концентрации 0,95 φ_1 , не учитывая второго члена уравнения (13). Дальнейшее уменьшение концентрации требует применения полного уравнения (13). Точки на рис. 2 соответствуют коэффициентам взаимодиффузии, найденным из графика, приведенного в статье Хайеса и Парка [18]. Коэффициенты взаимодиффузии, рассчитанные по урав-

¹ Для коэффициента самодиффузии бензола принято значение $2,15 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ [21].

нению (10), значительно отличаются от опытных, но характер их изменения с концентрацией одинаков. Пунктирная кривая на рис. 2 описывает изменение $D - C$ в системе пропанол — поливинилацетат. Известно, что поливинилацетат в пропаноле не растворяется, но набухает. В этой системе уже при $\varphi_1 = 0,4$ коэффициент диффузии почти не отличается от коэффициента самодиффузии чистого растворителя.

Уравнение (10) может быть использовано не только для описания концентрационной зависимости диффундирующего вещества в чистом полимере. Оно должно быть справедливо во всех случаях, когда изменение энергии, потребной для образования микрополости, является экспоненциальной функцией состава системы. Например, изменение коэффициента диффузии какого-либо вещества в сополимерах различного состава может быть описано уравнением (10). На рис. 3 приведена (рассчитанная по уравнению (10)) кривая и нанесены точки, соответствующие экспериментальным данным Павлова и Лоранта [22] для диффузии воды в поливинилацетате и продуктах его омыления вплоть до поливинилового спирта. Согласие рассчитанных и опытных данных вполне удовлетворительное, если учесть при этом зависимость D_{H_2O} в поливиниловом спирте от концентрации [23] и невысокую вообще точность определения коэффициентов диффузии.

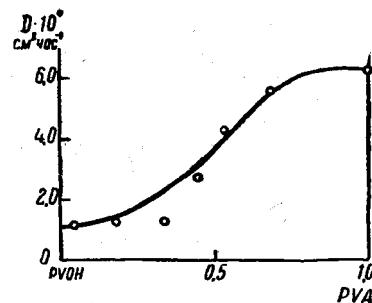


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии воды в системе поливиниловый спирт — поливинилацетат. Концентрация выражена в мольных долях

Согласие рассчитанных и опытных данных вполне удовлетворительное, если учесть при этом зависимость D_{H_2O} в поливиниловом спирте от концентрации [23] и невысокую вообще точность определения коэффициентов диффузии.

Выводы

Предложено уравнение, описывающее изменение специфического коэффициента диффузии с концентрацией диффундирующего вещества

$$D = D_{\varphi_1=0} \left(\frac{D_{\varphi_1=1}}{D_{\varphi_1=0}} \right)^{1-e^{\beta\varphi_1/(1-\varphi_1)}}$$

Уравнение может быть использовано во всей области концентраций от чистого полимера до чистого растворителя.

Вывод уравнения основан на следующих положениях: а) скорость диффузии пропорциональна вероятности образования микрополости; б) вероятность образования микрополости зависит от количества энергии, потребной для ее образования; в) энергия образования микрополости является функцией состава системы.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
3 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, ИЛ, М., 1948.
2. W. Jost, Diffusion in Solids, Liquids and Gases, Acad. Press, New York, 1952.
3. В. Н. Цветков, Успехи химии и технологии полимеров. Сб. 2, 1957, стр. 171.
4. В. Н. Цветков с сотр., Докл. АН СССР, 81, 183, 1951; 85, 313, 1952; 88, 49, 1953, 96, 323, 1954.
5. J. Crank, G. S. Park, Research, 4, 515, 1951.
6. G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 46, 686, 1950.
7. G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 47, 1007, 1951.
8. J. Crank, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 45, 240, 1949.
9. G. S. Hartley, J. Crank, Trans. Faraday Soc., 45, 801, 1949.
10. R. M. Waggeг, J. Phys. Chem. 61, 178, 1957.
11. S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4072, 1951.

12. R. J. Kokes, F. A. Long, J. L. Hoard, J. Chem. Phys., **20**, 1711, 1951.
13. R. J. Kokes, F. A. Long, J. L. Hoard, J. Amer. Chem. Soc., **75**, 6142, 1953.
14. R. F. Boyer, J. Appl. Phys., **20**, 540, 1949.
15. D. W. McCull, J. Polymer Sci., **26**, 151, 1959.
16. A. Aitken, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., **51**, 116, 1955.
17. M. J. Hayes, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., **51**, 1134, 1955.
18. M. J. Hayes, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., **52**, 949, 1956.
19. A. T. Hutton, R. J. Kokes, J. L. Hoard, F. A. Long, J. Chem. Soc., **20**, 1232, 1952.
20. R. J. Kokes, F. A. Long, J. L. Hoard, J. Chem. Phys., **20**, 1711, 1952.
21. Г. И. Панченков, Докл. АН СССР, **118**, 755, 1958.
22. С. А. Павлов, И. Лорант, Научные труды МТИЛП, Сб. 9, 49, 60, 1957.
23. F. A. Long, L. J. Thompson, J. Polymer Sci., **15**, 413, 1955.

CONCENTRATION DEPENDENCE OF THE DIFFUSION COEFFICIENT OF ORGANIC SUBSTANCES IN POLYMERS

R. M. Vasenin

S u m m a r y

An equation has been proposed, describing the change in the intrinsic coefficient of diffusion with the concentration of the diffusing substance:

$$D = D_{\varphi_i=0} \left(\frac{D_{\varphi_i=1}}{D_{\varphi_i=0}} \right)^{1-e^{\beta\varphi_i}/(1-\varphi_i)}$$

The equation holds for all ranges of concentration from the pure polymer to the pure solvent.

The derivation of the equation is based on the following assumptions: a) The rate of diffusion is proportional to the probability of formation of a microcavity; b) The probability of formation of a microcavity depends upon the amount of energy required for its formation. c) The energy of formation of a microcavity is a function of the composition of the system.