

КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ И ПРИРОДА ДИФФУНДИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

P. M. Васенин

Влияние природы диффундирующего вещества на скорость диффузии его в полимерах изучалось в ряде работ. На величину коэффициента диффузии влияет масса [1, 2] и объем [3—6] диффундирующих молекул, их длина и форма [7—9], наличие двойных связей [10] и полярность [11].

Масса молекул влияет на скорость диффузии в полимерах сильнее, чем в растворах. Ауэрбах с сотрудниками [2] выразили связь между коэффициентом диффузии и молекулярным весом в виде степенной функции:

$$D = K \cdot M^{-\gamma}.$$

Показатель степени молекулярного веса при диффузии парафинов в каучуке равен единице. По данным Грюна, для красителей, диффундирующих в каучуке, γ имеет значение, близкое к двум. При диффузии в полярных полимерах показатель степени M может достигать еще больших величин. Эти результаты указывают на сложность полимеров как диффузионных сред по сравнению с обычными жидкостями.

Величина молярного объема диффундирующего вещества, по данным ряда авторов [3—6], находится в лучшей корреляции с коэффициентом диффузии, чем молекулярный вес. На основании этого Журков и Рыскин [3] делают вывод о том, что при диффузии органических веществ в полимерах масса молекулы имеет меньшее значение, чем ее объем. Парк [4, 5] и Лонг [6] связали коэффициент диффузии и молярный объем показательной функцией

$$D = A e^{-\beta V}.$$

Бэррер [7] и Лонг [8—9] изучали влияние длины и формы молекул на скорость диффузии парафинов в каучуке и полизобутилене. Ими установлено, что при увеличении длины молекулы коэффициент диффузии уменьшается. Лонг [8] постулирует пропорциональность силы сопротивления движению молекулы ее длине. Разветвление оказывается на величине D сильнее, чем удлинение молекулы на длину одной С — С связи. Бэррер указал на существование линейного соотношения между D и произведением минимальных линейных размеров молекулы. К аналогичному выводу пришел и Парк [5], искающий связь между коэффициентом диффузии и размером минимального отверстия, через которое может пройти молекула.

Значительное влияние на величину D оказывает ненасыщенность молекулы [10, 12]. Молекулы с двойными связями двигаются быстрее молекул, где все атомы углерода связаны одинарными связями.

Влияние полярности молекул оказывается наиболее сильно при диффузии их в полярных полимерах. Например, при постепенном омылении поливинилацетата до поливинилового спирта происходит значительное

снижение коэффициента диффузии воды [13]. Этот вопрос, так же как и влияние гибкости молекул на D , изучен еще очень слабо.

В данной работе рассматривается влияние размеров и формы молекул на коэффициент диффузии их в неполярных карбоцепных полимерах. Эти факторы должны более точно отражать зависимость D от природы диффундирующих молекул, чем только их масса или объем. Применяя этому могут служить данные табл. 1. Масса n -изо- и неопентана одинакова, почти одинаков и объем (объем увеличивается на 1,5—2,5%);

Таблица 1

Коэффициенты диффузии парафинов в каучуке, полизобутилене и полизтилене

Диффундирующее вещество	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ 40°	$D_{\text{расч.}}$	ΔD	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$	$D \cdot 10^7, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ 60°	$D_{\text{расч.}}$	ΔD	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$
-------------------------	--	--------------------	------------	----------------------------------	--	--------------------	------------	----------------------------------

Н а т у р а л ы й к а у ч у к [7, 12]

CH ₄	24	21,8	2,2	9,2	48	48,6	-0,6	1,25
C ₂ H ₄	18	16,4	1,6	8,9	32	36,2	-4,2	13
C ₂ H ₆	10	10,9	-0,9	9,0	23	24,3	-1,3	5,65
C ₃ H ₆		9,1			20,0			
C ₃ H ₈	7,9	7,25	0,35	4,6	14	16,2	-2,12	15,7
C ₄ H ₈		6,4			14,2			
n-C ₄ H ₁₀	6,8	5,44	1,36	29,6	12,6	12,1	0,5	3,96
n-C ₄ H ₁₀	4,6	5,44	-0,84	18,2	11,7	12,1	-0,4	3,4
n-C ₅ H ₁₀		4,9			10,9			
n-C ₆ H ₁₂	4,4	4,35	0,05	1,1	10,5	9,7	0,8	7,6
n-C ₁₂ H ₂₆	1,69	1,21	0,48	28,4	3,94	2,7	1,24	31,5
изо-C ₄ H ₁₀	2,9	3,12	-0,22	7,6	7,6	6,9	0,7	9,2
изо-C ₆ H ₁₂	2,5	2,49	0,01	0,4	7,7	5,55	2,25	29
нео-C ₆ H ₁₂	1,5	2,07	0,57	38	4,4	4,6	-0,2	4,6

Диффундирующее вещество	$D \cdot 10^8, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ 35°	$D_{\text{расч.}}$	ΔD	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$	$D \cdot 10^8, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ 25°	$D_{\text{расч.}}$	ΔD	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$
-------------------------	--	--------------------	------------	----------------------------------	--	--------------------	------------	----------------------------------

П о л и з о б у т и л е н [8, 9]

CH ₄		13,2				5		
C ₂ H ₆		6,6				2,5		
C ₃ H ₈	4,81	4,4	0,41	8,5		1,67		
n-C ₄ H ₁₀	3,24	3,3	-0,06	1,8	1,17	1,25	-0,08	6,9
n-C ₅ H ₁₂	2,64	2,64	0,0	0,0	1,08	1,0	0,08	7,4
изо-C ₆ H ₁₀	1,45	1,42	-0,03	2,1	0,53	0,44	0,12	22,6
изо-C ₆ H ₁₂	1,32	1,14	0,18	13,6	0,47	0,33	0,14	30
нео-C ₆ H ₁₂	0,62	0,85	-0,23	37	0,2	0,22	-0,02	10

Диффундирующее вещество	$D \cdot 10^8, \text{ см}^2 \text{ сек}^{-1}$ 25°	$D_{\text{расч.}}$	ΔD	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100\%$
-------------------------	--	--------------------	------------	----------------------------------

П о л и э т и л е н [16]

C ₆ H ₁₂	8,3	7,5	0,8	9,6
n-C ₆ H ₁₄	6,4	6,8	-0,4	6,2
n-C ₈ H ₁₈	4,4	5,1	-0,7	13
n-C ₁₀ H ₂₂	4,8	4,08	0,72	15
изо-C ₆ H ₁₄	4,9	3,9	1,0	20
нео-C ₆ H ₁₄	3,4	3,4	0,0	0

в то же время при переходе от неразветвленного парафина к разветвленному коэффициент диффузии уменьшается на 40—60 %.

Для установления количественных закономерностей необходимо располагать сравнимыми данными. К сожалению, в настоящее время таких данных почти нет. Даже результаты двух работ Бэррера с сотрудниками [7, 12], связанных с изучением диффузии парафинов в каучуке, по существу не сравнимы, так как в них преследовались разные цели и поэтому разными были и методы обработки каучука. В работе [7] был использован перекисный метод вулканизации, а в [12] — обычный способ серной вулканизации.

Нами проведена графическая экстраполяция данных работ [7, 12] на нулевое содержание химических связей между макромолекулами каучука. Она облегчалась тем, что Бэррером была отмечена линейная связь между D и $1/M_c$, где M_c — молекулярный вес отрезка цепи полимера между ближайшими связями. Кроме того, нами установлена связь между D и процентом связанной серы c :

$$D = D_0 e^{-kc}.$$

Результаты экстраполяции приведены в табл. 1. Здесь же приведены данные Ауэрбаха с сотрудниками [2] по диффузии октадекана в каучуке. Концентрационная зависимость диффузии в этой работе не учитывалась.

Рассмотрим движение молекул парафинов различной длины и степени разветвленности в полимере той же химической природы. Работами ряда исследователей [7, 8] установлено, что диффундирующие молекулы при движении в полимерах ориентируются по направлению движения.

При движении неразветвленной молекулы в полимере сопротивление, оказываемое средой, может быть связано с тем количеством движения, которое передается в единицу времени движущейся молекулой макромолекулам среды¹. Пусть молекула состоит из n одинаковых групп (например, CH_2 или CH_3). Если масса каждой группы равна m , а скорость движения молекулы v , тогда количество движения каждой группы будет равно mv . В результате взаимодействия с относительно неподвижными макромолекулами каждая группа вызывает движение аналогичной группы макромолекулы со скоростью v' . По закону сохранения количества движения $mv = 2mv'$, откуда $v' = \frac{1}{2}v$. Таким образом, в единицу времени каждая группа передает количество движения, равное $\frac{1}{2}mv$, где v — частота соударений каждой группы с окружающими группами макромолекул. Количество движения, передаваемое в единицу времени всеми группами, равно:

$$F = \frac{mv}{2}vn. \quad (1)$$

Если подставить значение коэффициента сопротивления в уравнение Эйнштейна, приняв $v = 10^{13}$ сек⁻¹, $T = 300^\circ\text{K}$ и $m = 16$, тогда для коэффициента диффузии метана получим $D = 3 \cdot 10^{-4}$ см²сек⁻¹, что на порядок выше коэффициента диффузии обычных жидкостей. Этот результат вполне естествен, так как мы учли только сопротивление, обусловленное трением «боковой» поверхности движущейся молекулы — «боковое» или вязкое сопротивление. Вязкое сопротивление было бы единственным видом сопротивления, если бы молекула двигалась в готовой щели нужных размеров. Условия движения молекул и в обычных жидкостях и в полимерах значительно отличаются от подобных. Для того чтобы молекула могла двигаться, необходимо затрачивать усилия на непрерывное разви-

¹ Этот расчет аналогичен расчету сил сопротивления, возникающему при движении двух слоев жидкости, проведенному Панченковым [14].

жение цепей макромолекул. Величина усилия зависит от размеров микрощели, которая в свою очередь определяется размерами диффундирующей молекулы. Таким образом, кроме вязкого сопротивления, необходимо учитывать «лобовое» сопротивление движению молекулы.

В первом приближении можно считать, что сила сопротивления равна

$$F = b \frac{mv}{2} \nu n, \quad (2)$$

где b — коэффициент пропорциональности, величина которого зависит от геометрической формы молекулы. Для определения величины b , пропорционального величине сопротивления среды образованию щели необходимых размеров, можно воспользоваться следующим рассуждением. Энергия образования микрополости зависит от числа разрываемых связей и сжимаемости полимера. Количество разрываемых связей и число макромолекул, подвергающихся сжатию, зависят от размеров образующейся микрополости: $U = aV^\alpha$, где U — энергия образования и V — объем, а a и α — постоянные.

В каждом элементарном акте диффузии молекула передвигается на длину, меньшую суммарной длины молекулы. Если допустить в полимерах существование ближнего порядка в расположении групп, то в каждом акте молекула в среднем сдвигается примерно на расстояние, равное диаметру группы CH_3 . Таким образом, в каждом элементарном акте диффузии в полимерной сетке необходимо увеличивать микрополость, занимаемую молекулой на постоянную величину, пропорциональную размерам «головной» группы. Можно предполагать, что форма группы CH_3 близка к сферической, тогда $V = 4/3\pi r^3$, где r — радиус сферы. Но так как $F = dU/dr$, то $F = aS^\alpha$ и $b = AS^\alpha$, где S — площадь сечения головной группы диффундирующей молекулы. Тогда

$$F = A \frac{mv}{2} \nu S^\alpha n \quad (3)$$

и

$$D = \frac{2kT}{A \nu S^\alpha n}. \quad (4)$$

Если в молекуле имеются боковые группы, тогда естественно, необходимо затрачивать усилие на увеличение размера микрощели в полимерной сетке. Это усилие также должно быть пропорционально увеличению площади поперечного сечения, но уже разветвленной молекулы.

Отношение коэффициента диффузии D данной молекулы к коэффициенту диффузии первого члена гомологического ряда D_1 приводит к соотношению

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha n}. \quad (5)$$

Здесь $\sigma = S/S_1$ — относительное увеличение площади поперечного сечения молекулы при ее разветвлении.

Приближенное значение относительной площади поперечного сечения можно найти, определив линейные размеры n - и изопарафинов. Последние были рассчитаны Айткеном и Бэррером [7]. Перемножив минимальные размеры молекул изопарафинов и молекулы метана и разделив их, получаем σ нео- C_6H_{12} , равное 2,1, и σ -изопарафинов, равное 1,75. Увеличение площади при двойном разветвлении рассчитано также по отношению S неопентана и метана, полученных по формуле

$$S = 1,21 \left(\frac{V}{N} \right)^{2/3},$$

где V — молярный объем. Оно также равно 2,1.

В табл. 1, наряду с опытными значениями коэффициентов диффузии, приведены D , рассчитанные по уравнению (5). Величина постоянной α

для диффузии парафинов в каучуке равна 1, а в полизобутилене 2 (25°) и 1,5 (35°), что соответствует меньшей сжимаемости полизобутилена по сравнению с каучуком. Несмотря на то что различие рассчитанных и опытных величин достигает 30%, результаты проверки применимости уравнения (5) следует считать удовлетворительными. Значительное различие рассчитанных и опытных значений D объясняется тем, что были использованы экстраполированные значения D , взятые из разных работ и полученные различными методами. Кроме того, ошибка в определении коэффициента диффузии составляет в лучшем случае величину порядка 10—15%.

Молекулы, содержащие двойные связи, даже при одинаковых размерах и массе с молекулой предельного соединения, испытывают неодинаковое с ней сопротивление движению в полимерной среде. Уменьшение сопротивления движению непредельной молекулы по сравнению с предельной связано с уменьшением числа индивидуальных кинетических единиц, ответственных за передачу количества движения макромолекулам среды. Рассмотрим, например, движение молекул CH_4 и C_2H_4 . По перечное сечение молекул примерно одинаково. В молекуле C_2H_4 два атома углерода, но они связаны двойной связью и представляют одну кинетическую единицу. Силы сопротивления молекул равны $F_{\text{CH}_4} = \frac{1}{2} m v \cdot v$, $F_{\text{C}_2\text{H}_4} = Mm/(M+m)v^2$. Здесь M — масса молекулы C_2H_4 ; m — масса одного звена макромолекулы полимера; в нашем случае это масса CH_2 -группы и $M = 2m$. Отношение коэффициента диффузии этилена $D_{\text{C}_2\text{H}_4}$ к коэффициенту диффузии метана D_1 приводит к уравнению

$$D_{\text{C}_2\text{H}_4} = \frac{3}{4} D_1.$$

Рассчитанные D с точностью до 10% совпадают с опытными (табл. 1). Таким образом, предположение об уменьшении числа кинетических единиц, способных к передаче количества движения при замене одной одинарной связи на двойную, является вполне разумным, хотя и требует дальнейших экспериментальных доказательств.

Используя изложенные представления о механизме сопротивления среды при движении молекул, содержащих n атомов углерода, можно получить общее соотношение между коэффициентом диффузии и числом кратных связей q . Такая молекула состоит из $n - 2q$ групп, имеющих массу m , и q групп с массой, равной M . Количество движения молекулы, движущейся со скоростью v , равно $[(n - 2q)m + qM]v$.

За счет объединения с группами макромолекул скорость движения молекулы уменьшается и становится равной v' , причем

$$v' = v \frac{qM + (n - 2q)m}{qM + (2n - 3q)m}.$$

Количество движения, переданного движущейся молекулой в единицу времени:

$$F = [qM + (n - 2q)m] \frac{(n - q)m}{[qM + (2n - 3q)m]} vv.$$

Используя последнее соотношение, можно записать:

$$D = \frac{D_1 [qM + (2n - 3q)m]}{\sigma^\alpha 2 [qM + (n - 2q)m] (n - q)}.$$

Учитывая, что $M \approx 2m$, получим

$$D = \frac{D_1 (2n - q)}{\sigma^\alpha n (2n - 2q)}. \quad (6)$$

Уравнение (6) является более общим, чем уравнение (5), так как в нем отражено влияние на коэффициент диффузии не только размера и формы молекулы, но и ее ненасыщенности.

Уравнения (5) и (6) являются, конечно, приближенными. Приближенность уравнений кроется не только в упрощенной схеме, принятой для определения сил сопротивления движению молекул в полимерах; она объясняется главным образом тем, что при выводе уравнений (5) и (6) молчаливо постулировалась независимость энергии активации диффузионного процесса от величины и формы молекулы.

Таблица 2

Приближенные значения коэффициентов диффузии линейных цепей и отрезков некоторых полимеров¹

<i>M</i>	<i>D</i> (40°), см ² сек ⁻¹	<i>D</i> (60°), см ² сек ⁻¹
----------	--	--

Каучук

68	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$7,4 \cdot 10^{-7}$
138	$0,7 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$
1 360	$0,7 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
13 600	$0,7 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-11}$
136 000	$0,7 \cdot 10^{-13}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$

<i>M</i>	<i>D</i> (25°), см ² сек ⁻¹	<i>D</i> (35°), см ² сек ⁻¹
----------	--	--

Полизобутилен

114	$0,8 \cdot 10^{-10}$	$3 \cdot 10^{-10}$
1 120	$0,8 \cdot 10^{-12}$	$3 \cdot 10^{-12}$
11 200	$0,8 \cdot 10^{-14}$	$3 \cdot 10^{-14}$
112 000	$0,8 \cdot 10^{-16}$	$3 \cdot 10^{-16}$

<i>M</i>	<i>D</i> (90°), см ² сек ⁻¹	
----------	--	--

Полиэтилен

114	$1,5 \cdot 10^{-6}$
1 120	$1,5 \cdot 10^{-7}$
11 200	$1,5 \cdot 10^{-8}$
112 000	$1,5 \cdot 10^{-9}$

¹ Эти значения следует считать грубо ориентировочными. Основная цель этой таблицы показать характер изменения коэффициентов диффузии с изменением молекулярного веса отрезка цепи.

можно, объясняет неодинаковую зависимость коэффициента диффузии парафинов и азокрасителей в каучуке от молекулярного веса последних.

Выводы

В процессе диффузии парафинов или олефинов в полимерах той же химической природы сопротивление движению молекул может быть связано с наличием двух тормозящих эффектов: «вязкого» и «лобового» сопротивлений. Вязкое сопротивление определяется количеством движения, передаваемого в единицу времени молекулой макромолекулам среды. Оно зависит от количества кинетических единиц (групп) молекулы и, следовательно, от массы молекулы. Наличие двойных связей в молекуле уменьшает количество кинетических единиц, что ведет к умень-

Уравнение (6) может быть использовано для расчета коэффициентов диффузии отрезков цепей полимеров в полимерах той же химической природы. Необходимо только учесть число разветвлений в полимерной цепи, поскольку каждое разветвление увеличивает суммарное сопротивление движению молекулы. Результаты расчета приведены в табл. 2. Для расчета D_1 в полиэтилене был использован коэффициент диффузии парафинов по данным Маккола [16]. Рассчитанные коэффициенты диффузии полимеров могут быть сравнены с экспериментальным значением коэффициента диффузии поли-*n*-бутилакрилата, полученным Дебаем с сотрудниками [15].

Характерно, что в тех полимерах, у которых нет боковых групп, коэффициент диффузии изменяется на порядок при таком же изменении молекулярного веса отрезка цепи. В то же время коэффициент диффузии цепей с боковыми группами изменяется на два порядка при изменении молекулярного веса на один порядок. Этот факт, воз-

шению вязкого сопротивления. Лобовое сопротивление определяется по-перечным сечением молекулы. Коэффициент диффузии вещества может быть рассчитан по формуле

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha_n} \left(\frac{2n - q}{2n - 2q} \right),$$

где D_1 — коэффициент диффузии метана; n — число атомов углерода; q — число двойных связей в молекуле; σ — относительное поперечное сечение молекулы; α — постоянная, характеризующая свойства диффузионной среды.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
3 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Grün, Experientia, 3, 490, 1947.
2. J. Auegbach, J. Polymer Sci., 28, 129, 1958.
3. С. Н. Журков, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
4. G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 46, 684, 1950.
5. G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 47, 1007, 1951.
6. R. J. Kokes, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6142, 1953.
7. A. Aitken, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
8. S. Prager, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 73, 4072, 1951.
9. S. Prager, E. Bagley, F. A. Long, J. Amer. Chem. Soc., 75, 1255, 1953.
10. H. Bent, J. Polymer Sci., 24, 384, 1957.
11. P. E. Rouse, J. Amer. Chem. Soc., 69, 1068, 1947.
12. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
13. С. А. Павлов, И. Лорант, Научные труды МТИП, Сб. 9, 45, 60, 1957.
14. Г. М. Панченко, Теория вязкости жидкостей, Гостопиздат, М.—Л., 1947.
15. F. Bueche, M. Cashin, P. Debeye, J. Chem. Phys., 20, 1955, 1952.
16. D. N. McCall, W. P. Slichter, J. Amer. Chem. Soc., 80, 1861, 1958.

COEFFICIENT OF DIFFUSION AND THE NATURE OF THE DIFFUSING MOLECULES

R. M. Vasenin

Summary

In the diffusion of paraffins or olefines in polymers of this or that chemical nature the resistance to the molecular motion may be associated with the presence of two retarding effects; namely, «viscous» and «frontal» resistances. Viscous resistance is determined by the momentum transmitted in unit time by the molecule to the macromolecules of the medium. It depends upon the quantity of kinetic units (groups) of the molecule and hence upon its mass. The presence of double bonds decreases the amount of kinetic units, leading to a fall in viscous resistance. The frontal resistance is determined by the cross-section of the molecule. The diffusion coefficient of the substance may be calculated from the formula

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha_n} \left(\frac{2n - q}{2n - 2q} \right)$$

where D_1 is the diffusion coefficient of methane, n — the number of carbon atoms, q — the number of double bonds in the molecule, σ — the relative molecular cross-section, α — a constant, characteristic of the diffusion medium.