

## КОЭФФИЦИЕНТ ДИФФУЗИИ И ПРИРОДА ДИФФУНДИРУЮЩИХ МОЛЕКУЛ

*P. M. Васенин*

В предыдущей статье [1] был рассмотрен вопрос о связи коэффициента диффузии с размерами и формой диффундирующих молекул. Для парафинов (и олефинов), диффундирующих в неполярных каучукоподобных полимерах, коэффициент диффузии может быть рассчитан по уравнению

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha n} \left( \frac{2n - q}{2n - 2q} \right). \quad (1)$$

Здесь  $D_1$  — коэффициент диффузии первого члена гомологического ряда (при заданной температуре);  $n$  — число атомных групп и  $q$  — число двойных связей в молекуле;  $\sigma$  — относительная площадь поперечного сечения молекулы и  $\alpha$  — постоянная, характеризующая свойства диффузционной среды.

Уравнение (1) было выведено в предположении, что молекула парафина в каждом элементарном акте диффузии перемещается на расстояние, равное диаметру единичной атомной группы  $\text{CH}_2$ . По уравнению (1) коэффициент диффузии обратно пропорционален молекулярному весу вещества. Опытные данные [2—6] о диффузии органических веществ различной химической природы, особенно в полярных полимерах, указывают на значительно более резко выраженную зависимость коэффициента диффузии от молекулярного веса и линейных размеров диффундирующих молекул. Этот факт объясняется, вероятно, тем, что механизм диффузии молекул в полимерах с более жесткими цепями несколько отличается от механизма диффузии парафинов, диффундирующих в эластомерах.

Рассмотрим движение полярных молекул — гомологов (например, спиртов) в полярном полимере (например, в поливиниловом спирте или поливинилацетате). Примем, что в каждом элементарном акте диффундирующая молекула перемещается на расстояние, равное длине молекулы<sup>1</sup>, если ее длина не превышает некоторого значения  $\delta$ . Молекулы же, обладающие размерами, большими  $\delta$ , перемещаются на расстояние, равное  $\delta$ . Это предположение необходимо принять, так как достаточно большие молекулы за единичный акт диффузии не могут переместиться на расстояние, равное полной длине молекулы. Кроме того, очевидно, что движение достаточно длинных цепных молекул должно осуществляться постепенным перемещением ее частей.

Обозначим число атомных групп  $\text{CH}_2(\text{CH}_3)$  в молекуле —  $n$ ; их массу —  $m$ ; число полярных групп — 1; их массу —  $M$ ; частоту соударений каждой группы молекулы с окружающей средой —  $v$ . Тогда для молекулы, движущейся со скоростью  $v$  «боковое» или вязкое сопротивление будет равно<sup>2</sup> [7]

$$F = (mn + M)v \frac{v}{2} = \frac{mv}{2} \left( n + \frac{M}{m} \right) v. \quad (2)$$

<sup>1</sup> Известно, что под влиянием градиента концентрации диффундирующие молекулы ориентируются параллельно потоку вещества.

<sup>2</sup> При этом предполагается, что звенья макромолекул имеют структуру, аналогичную структуре движущейся молекулы.

Но так как, кроме вязкого сопротивления, диффундирующая молекула должна преодолевать сопротивление, вызванное необходимостью раздвигать цепи полимера — «лобовое» сопротивление, то уравнение (2) необходимо записать [1]

$$F = A \frac{mv}{2} \left( n + \frac{M}{m} \right) v, \quad (3)$$

где  $A$  — величина, значение которой определяется механизмом диффузии и геометрическими размерами молекулы.

В каждом элементарном акте диффузии молекула перемещается на длину, равную длине молекулы, но не большую  $\delta$ . Поэтому объем микрополости, которую необходимо образовать в массе полимера для осуществления элементарного акта диффузии, будет равен объему цилиндра с основанием, равным площади поперечного сечения единичной атомной группы и высотой, равной длине молекулы или длине  $\delta$ :

$$V = \pi r^2 (2rn\delta + 2R) = 2\pi r^3 \left( n\delta + \frac{R}{r} \right). \quad (4)$$

Здесь  $r$  и  $R$  — радиусы  $\text{CH}_2$  и полярной группы и  $n\delta$  — количество групп  $\text{CH}_2$ , на которые перемещается молекула в элементарном акте диффузии. По условию их суммарная длина не может превышать величину  $\delta$ . Для отличия их от общего количества атомных групп, участвующих в передаче количества движения, в уравнениях (2) и (3) они отмечены индексом  $\delta$ .

Считая, как и прежде [1], энергию образования микрополости пропорциональной ее объему  $U = kV^\alpha$  ( $\alpha'$  — постоянная), а силу, потребную для образования микрополости,  $dU/dr$ , получим

$$F = BS^\alpha \left( n\delta + \frac{R}{r} \right)^\alpha \left( n + \frac{M}{m} \right) v, \quad (5)$$

где  $B$  и  $\alpha$  — константы [ $\alpha = 1/2(3\alpha' - 1)$ ].

Коэффициент трения из уравнения (5) можно подставить в уравнение Эйнштейна

$$D = kT/f. \quad (6)$$

Тогда

$$D = \frac{\text{const}}{S^\alpha \left( n\delta + \frac{R}{r} \right)^\alpha \left( n + \frac{M}{m} \right)}. \quad (7)$$

Отношение коэффициента диффузии неразветвленной молекулы — гомолога к коэффициенту диффузии первого члена гомологического ряда приводит к уравнению

$$D = \frac{D_1}{\left( n\delta + \frac{R}{r} \right)^\alpha \left( n + \frac{M}{m} \right)}. \quad (8)$$

Сила сопротивления разветвленных молекул увеличивается за счет увеличения лобового сопротивления. В этом случае коэффициент диффузии равен

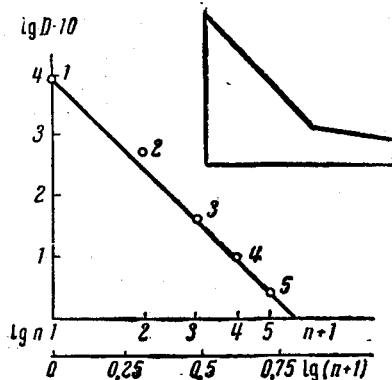
$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha \left( n\delta + \frac{R}{r} - p \right)^\alpha \left( n + \frac{M}{m} \right)}. \quad (9)$$

Здесь  $\sigma$ , как и в уравнении (1), — относительное увеличение площади поперечного сечения молекулы при ее разветвлении и  $p$  — число разветвлений молекулы на длине  $\delta$ . Эта величина учитывает сокращение длины цилиндрической полости при одновременном увеличении ее диаметра.

Для проверки изложенных представлений в целях упрощения примем, что масса полярной группы  $M$  и ее радиус  $R$  равны массе  $m$  и радиусу  $r$   $\text{CH}_2$ -группы:  $M \approx m$ ,  $R = r$ . Тогда уравнение (9) можно записать

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha (n_\delta + 1 - p)^2 (n + 1)}. \quad (10)$$

На рисунке в координатах  $\lg D \cdot 10$  —  $\lg(n + 1)$  приведены данные Журкова и Рыскина [2, 3] о диффузии  $n$ -спиртов в поливинилацетате. Их данные удовлетворительно укладываются на прямую, угловой коэффициент которой равен — 5 ( $\alpha = 4$ ). Излома кривой, ожидаемого в соответствии с уравнением (10), на рисунке нет. Это указывает на то, что длина  $n$ -бутанола не превышает величину  $\delta$ . Если предложенный механизм диффузии близок к истинному и верны уравнения (8) — (10), тогда зависимость  $\lg D$  от  $\lg(n + 1)$  должна иметь вид, показанный в верхнем правом углу рисунка.



Зависимость коэффициента диффузии от числа атомных групп в молекуле  
 1 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 2 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 3 —  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; 4 —  
 $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ ; 5 —  $\text{H}-\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$

Зависимость коэффициента диффузии от числа атомных групп в молекуле неопарафинов: 2,1, то рассчитанные по уравнению (10) величины коэффициентов диффузии находятся в удовлетворительном согласии с опытными (см. таблицу).

Несколько неожиданным является то обстоятельство, что рассчитанный коэффициент диффузии *трет*-бутилового спирта больше коэффициента диффузии изобутилового спирта. Этот результат, вероятно, является следствием того, что ввиду жесткости цепей поливинилацетата объем образующейся микрополости при диффузии молекул *трет*-бутилового спирта несколько превышает объем самой молекулы, что не учитывается уравнениями (9) и (10).

Тот факт, что различие опытных и рассчитанных коэффициентов диффузии достигает 50—75 %, свидетельствует, с одной стороны, о слишком упрощенном механизме диффузии, принятом при выводе уравнения (10), и, с другой стороны, о недостаточной точности опытных данных. Известно, что коэффициенты диффузии органических веществ в полимерах являются функцией концентрации [8]. Это обстоятельство в работе [2, 3] не было учтено. Данные Журкова и Рыскина относятся к интервалу концентраций 0 — 0,5 %.

#### Коэффициент диффузии воды и спиртов в поливинилацетате при 70°

Вещество	$D \cdot 10^{10}$ см $^2$ сек $^{-1}$ , опыт	$D_{\text{расч}}$	$\Delta D$	$\frac{\Delta D}{D} \cdot 100, \%$
$\text{H}_2\text{O}$	8300	8300	0	0
$\text{CH}_3\text{OH}$	500	260	240	47
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	40	35	5	12
$\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$	9,6	8	1,6	18
$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$	2,5	2,7	-0,2	8
<i>изо</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	1,0	0,72	0,28	28
<i>трет</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	0,63	1	-0,47	75

## Выводы

Коэффициент диффузии полярных молекул в полимерах с жесткими цепями является функцией молекулярного веса и линейных размеров молекул. Механизм диффузии их отличается от механизма диффузии неполярных молекул в эластомерах. Исходя из этих представлений, было выведено уравнение, связывающее коэффициент диффузии с размером и формой диффундирующих молекул. Установлено, что коэффициент диффузии обратно пропорционален числу атомных групп молекулы и поперечному сечению молекулы в степени, большей единицы.

Предсказано различное влияние длины молекулы на коэффициент диффузии для молекул с малым и большим числом атомных групп.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
18 XI 1960

## ЛИТЕРАТУРА

1. Р. М. В а с е н и н, Высокомолек. соед., 42, 857, 1960.
2. С. П. Ж у р к о в, Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 24, 797, 1954.
3. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 25, 458; 1955, Диссертация, 1950.
4. R. J. Kokes, F. A. Jong, J. Amer. Chem. Soc., 75, 6142, 1953.
5. J. Copal, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 45, 240, 1949.
6. G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 46, 686, 1950.
7. Г. М. П а и ч е н к о в, Теория вязкости жидкостей, Гостоптехиздат, М.—Л., 1947.

## DIFFUSION COEFFICIENT AND THE NATURE OF DIFFUSING MOLECULES

*R. M. Vasenin*

### S u m m a r y

The diffusion coefficient of polar molecules in rigid chain polymers is a function of the molecular weight and the linear dimensions of the molecules. The diffusion mechanism of such molecules differs from that of non-polar molecules in elastomers. On the basis of the above said an equation has been derived, relating the diffusion coefficient with the size and shape of the diffusing molecules. It has been found that the diffusion coefficient is inversely proportional to the number of atomic groups in the molecule and the molecular cross section by a power exceeding unity. It has been predicted that the length of the molecules should differently affect the diffusion coefficients for molecules with a small and large number of atomic groups.