

УДК 678.01:53+678.742

## ДИФФУЗИЯ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПОЛИЗОБУТИЛЕНЕ \*

A. E. Чалых, P. M. Васенин

Феноменологические законы диффузии справедливы для любых систем. Молекулярный механизм переноса зависит от свойств компонентов. Большая масса, цепное строение и гибкость макромолекул влияют на характер диффузии в системах полимер — растворитель. Свойства системы — функция не только природы компонентов, но и ее состава. Если не считать предельно разбавленных растворов [1] и полимеров в конденсированном состоянии [2], изменение диффузационных параметров от состава бинарной системы почти не исследовано [3—5]. Систематическое изучение этой проблемы представляет несомненный интерес.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования служили: нефракционированный полизобутилен со средневязкостным молекулярным весом  $8,5 \cdot 10^5$  и различные по химической природе жидкости — четыреххлористый углерод, углеводороды — гексан, октан, ундекан, додекан, изооктан (2,2,4-триметилпентан), гексен-2; циклические соединения — циклогексан, декалин; ароматические соединения — бензол, толуол, *m*-ксилол. Все — марки ч.д.а. и дополнительной очистке не подвергались.

Для решения поставленной задачи использован интерференционный микрометод [6]. Образец полимера перед проведением измерений тщательно очищали от следов растворителя длительным обезгаживанием в вакууме. Поскольку полизобутилен при комнатной температуре находится в высокоэластическом состоянии, фиксация клинового угла достигалась посредством установления между пластинками диффузионной ячейки прокладок определенного размера. Методы обработки интерферограмм не отличались от ранее описанных [5, 6]. Связь между показателем преломления и концентрацией находили, измеряя показатель преломления растворов и образцов полимера, насыщенных до равновесного состояния растворителем, на рефрактометрах ИРФ-23, ИТР-2. Для всех изученных систем эта зависимость линейна. Расчет коэффициентов диффузии по кривым распределения концентрации по расстоянию проводили методом Матано — Больцмана [6, 7]. Для всех изученных систем кривые распределения имеют одинаковый вид, показанный на рис. 1. Они значительно отличаются от гауссовых. Кривые распределения резко асимметричны, выпуклы по всей области составов, и лишь для некоторых систем (полизобутилен — изооктан, циклогексан и др.) при небольшом содержании растворителя имеют точку перегиба.

Величина коэффициента диффузии зависит от выбора сечения, через которое определяют потоки диффундирующих веществ. Измеренный по методу Матано — Больцмана коэффициент диффузии определен по величине потока через объемно-фиксированное сечение [8]. Он характеризует скорость взаимопроникновения компонентов и называется коэффициентом взаимодиффузии  $D_v$ . Для определения индивидуальной подвижности компонентов обычно используют метод меченых атомов [9]. Однако можно определить подвижность растворителя в растворе, если выбрать сечение таким образом, чтобы через него не проходило перемещение массы полимера. Коэффициент диффузии, измеренный в таких условиях, можно назвать односторонним

\* Первое сообщение из серии статей «Диффузия в системах полимер — растворитель».

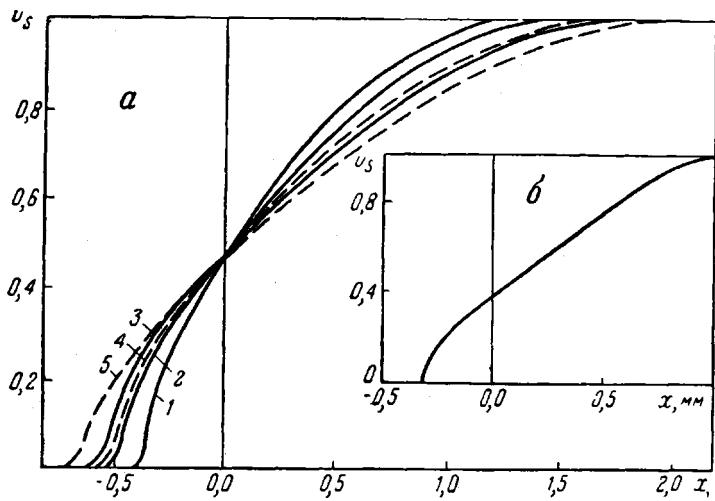


Рис. 1. а — Кривые распределения концентрации по координате диффузии для системы полизобутилен — изооктан.

Сплошные кривые: 1 — 16, 2 — 25, 3 — 36 мин. при 20°; пунктирные 4 — 25 мин., 5 — 36 мин. при 50°

б — Кривая распределения для системы полизобутилен — толуол; 36 мин. при 20°

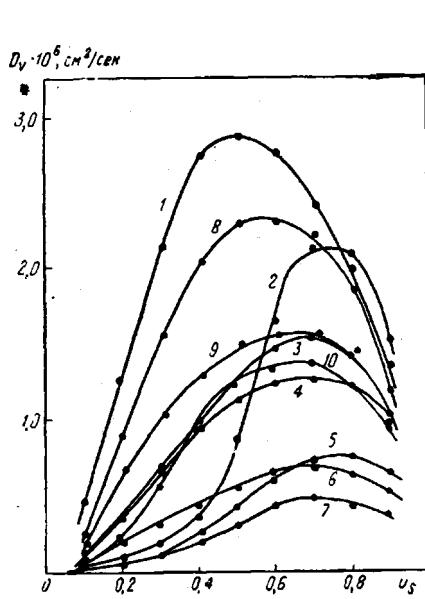


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы при 20°:

1 — гексан, 2 — м-ксилол, 3 — циклогексан, 4 — изооктан, 5 — додекан, 6 — бензол, 7 — декалин, 8 — гептан, 9 — октан, 10 — четыреххлористый углерод

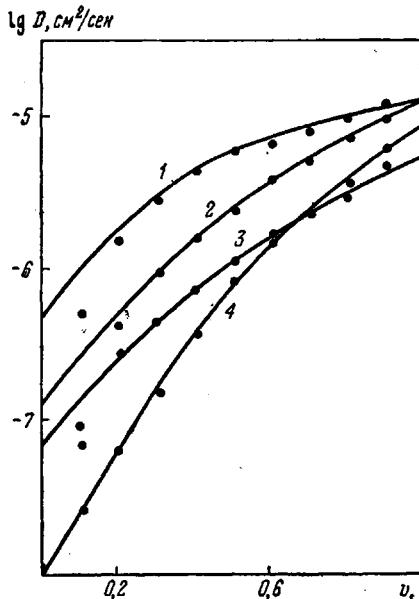


Рис. 3. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии растворителя от состава системы:

1 — гексан, 2 — циклогексан, 3 — додекан, 4 — бензол. Точки — экспериментальные данные, кривые рассчитаны по уравнению (2)

коэффициентом диффузии  $D$ . Связь между  $D_V$  и  $D$  дается уравнением

$$D_V = D(1 - v_s), \quad (1)$$

где  $v_s$  — объемная доля растворителя.

Исследование диффузии в системах полизобутилен — растворители проведено при 20, 35, 50°. Значение коэффициентов диффузии, приведенных в данной статье, — среднее из 3—5 измерений.

Во всех исследованных системах коэффициент взаимодиффузии изменяется с составом по кривой с максимумом. Высота и положение максимума на оси абсцисс зависят от природы растворителя и температуры. Чем больше размер диффундирующей молекулы, тем меньше высота максимума и тем сильнее он смещен в сторону ординаты чистого растворителя. При переходе от гексана к додекану наблюдается десятикратное уменьшение высоты максимума. Повышение температуры смещает максимум в сторону ординаты полимера.

Кривые  $\lg D_V - v_s$  для углеводородов почти эквидистантны. В интервале концентраций 0,3—0,7  $v_s$  коэффициент взаимодиффузии в системах полизобутилен — бензол (толуол, *m*-ксилол, четыреххлористый углерод) изменяется более резко, чем для углеводородов (рис. 2). Все кривые  $\lg D_V - v_s$  при  $v_s \rightarrow 1$  экстраполируются к величине порядка  $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$  — коэффициенту диффузии предельно разбавленных растворов полимеров [1]. Точно определить этот коэффициент, так же как  $D_V$  при концентрации  $< 0,1 v_s$ , невозможно ввиду большой погрешности расчетов

Рис. 4. Зависимость энергии активации диффузии от состава системы:  
1 — бензол, 2 — *m*-ксилол, 3 — декалин,  
4 — додекан, 5 — гептан, 6 — изооктан,  
7 — четыреххлористый углерод

в крайних участках кривой распределения. Полученные закономерности типичны для систем с отрицательным отклонением от закона Рауля [10].

Односторонний коэффициент диффузии по мере увеличения содержания растворителя монотонно растет (см. рис. 3). Кривые  $\lg D - v_s$  при  $v_s \rightarrow 1$  экстраполируются к величине порядка  $10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}$  — коэффициенту самодиффузии чистого растворителя.

По температурной зависимости коэффициентов диффузии ( $\lg D - 1/T$  — линейна) определена энергия активации. Данные расчета приведены на рис. 4. Энергия активации зависит от состава системы и природы растворителей: чем больше его содержание, тем она меньше. Для циклических соединений  $E_A$  выше, чем для углеводородов, и наибольшее значение имеет при диффузии ароматических соединений (бензол). В системе полизобутилен — изооктан, в которой растворитель представляет собой гидрированный мономер, энергия активации минимальна.

### Обсуждение результатов

**Состав системы.** Смешение полимера с растворителем приводит к изменению энергии взаимодействия и числа непосредственных контактов между полимерными цепями. Межмолекулярное взаимодействие при замене контактов полимер — полимер на контакты полимер — растворитель изменяется незначительно, однако подвижность сегментов макромолекул при этом увеличивается [11].

Тепловое перемещение молекулы под влиянием градиента концентрации связано с кооперативным движением соседних молекул. Вероятность

этого процесса зависит от подвижности молекул среды. Чем больше содержание растворителя в системе, тем большая подвижность и тем меньше энергия, потребная для перемещения диффундирующей молекулы. Принимая экспоненциальную зависимость этой энергии от состава, можно найти [12] соотношение, связывающее односторонний коэффициент диффузии с концентрацией растворителя:

$$\lg \frac{D}{D_{v_s=0}} = \left( \lg D_{v_s=1} - \lg D_{v_s=0} \right) \frac{1 - e^{-\beta v_s}}{1 - e^{-\beta}}, \quad (2)$$

где  $D_{v_s=0}$  и  $D_{v_s=1}$  — коэффициенты диффузии растворителя, экстраполированные к соответствующему значению концентрации,  $\beta$  — эмпирический параметр, учитывающий изменение энергии активации с увеличением содержания растворителя в системе. Рассчитанные по уравнению (2) коэффициенты диффузии приведены на рис. 3 (сплошные линии). Для большинства систем опытные и рассчитанные коэффициенты находятся в удовлетворительном согласии. Расхождения между ними наблюдаются в области низких концентраций ( $0,1$ — $0,2 v_s$ ): опытное значение коэффициента диффузии во всех системах меньше рассчитанного.

Способ выражения концентрации влияет на соотношение между рассчитанными и опытными величинами. При выражении концентрации в объемных и весовых долях кривые  $\lg D - v_s$  имеют слабо выраженную S-образную форму, в то время как по уравнению (2) кривая не имеет точек перегиба. Поэтому экстраполированное по уравнению (2) значение коэффициента самодиффузии растворителя  $D_{v_s=1}$  меньше рассчитанного и опытного [13, 14]. Если выразить концентрацию в молярных долях [15], опытные кривые не имеют точек перегиба и совпадают с рассчитанными при всех концентрациях.

Изменения одностороннего коэффициента диффузии с концентрацией удовлетворительно описываются также уравнением [16]:

$$\ln \frac{D}{D_{v_s=0}} = \frac{\beta' B v_s}{\varphi^2 + \varphi \beta' v_s}, \quad (3)$$

где  $\varphi$  — свободный объем в чистом полимере,  $\beta'$  и  $B$  — постоянные, причем  $\beta'$  представляет собой вклад растворителя в увеличение свободного объема. Значения величин  $\beta'$ ,  $B$  и  $\varphi$  совпадают с теми, которые получены из измерений самодиффузии в полизобутилене [9] и вязкоэластических свойств полизобутилена и его концентрированных растворов [17].

Удовлетворительно описывает опытные данные эмпирическая функция

$$\lg \frac{D}{D_{v_s=0}} = (\lg D_{v_s=1} - \lg D_{v_s=0}) v_s^{1/2}. \quad (4)$$

Комбинируя уравнения (1) и (2) и дифференцируя полученное выражение по концентрации, находим функцию, из которой следует, что коэффициент взаимодиффузии для исследованных систем должен изменяться по кривой с максимумом. Положение максимума на оси концентраций определяется соотношением между величинами  $D_{v_s=1}$  и  $D_{v_s=0}$ . Рассчитанные для ряда систем координаты максимума совпадают с результатами, приведенными на рис. 2.

Величина коэффициента диффузии, экстраполированная к нулевому содержанию растворителя, выше тех значений, которые получены сорбционным методом, но совпадают с измеренными методом меченых атомов [9]. Различие это может быть связано с физическим состоянием системы. Для всех исследованных нами систем в вязко-текучем состоянии  $\beta = 2$ . Используя литературные данные [12], можно показать, что в высокоеластическом состоянии  $\beta$  примерно вдвое больше.

**Природа растворителя.** При перемещении молекулы под влиянием градиента концентрации молекула ориентируется по направлению движения [18] и испытывает два типа сопротивления [19]: «боковое» и «лобовое». Первое определяется количеством движения, которое передает движущаяся молекула окружающей среде; оно зависит от величины взаимодействия молекул среды с диффундирующими молекулами, пропорциональна размеру или, в первом приближении, массе молекулы. Второе связано с необходимостью раздвигать молекулы диффузионной среды для образования щели нужных размеров. Это сопротивление, с одной стороны, пропорционально минимальному поперечному сечению диффундирующей молекулы, т. е. определяется ее структурой, а с другой — зависит от молекулярного взаимодействия между молекулами среды и ее сжимаемости. Оба типа сопротивления в значительной степени определяются вязкостью среды.

Если принять, что в элементарном акте диффузии молекула перемещается на расстояние, равное ее длине, можно получить уравнение, связывающее коэффициент диффузии со структурой молекулы [19]

$$D = \frac{D_1}{\sigma^\alpha (n - p)^\alpha n} \left( \frac{2n - q}{n - q} \right), \quad (5)$$

где  $n$  — число одинаковых атомных групп,  $p$  — число боковых групп,  $q$  — число двойных связей,  $\sigma$  — относительное поперечное сечение молекулы по сравнению с первым членом гомологического ряда, коэффициент диффузии которого равен  $D_1$ ,  $\alpha$  — постоянная, зависящая от вязкости и сжимаемости среды. На рис. 5 показана связь между  $\lg D$  и  $\lg n$  для углеводородов. Чем больше число атомных групп в молекуле, тем меньше коэффициент диффузии. В той же последовательности изменяется и вязкость чистых растворителей. Угол наклона прямых, соответствующих нормальным парафинам, зависит от состава системы и при увеличении содержания растворителя уменьшается. Связь постоянной  $\alpha$  с концентрацией может быть выражена линейным уравнением

$$\alpha + 1 = k - mv_s,$$

где  $k$  и  $m$  постоянные.

В соответствии с уравнением (5) изомерная молекула 2,2,4- trimетилпентана испытывает более значительное лобовое сопротивление по сравнению с молекулой  $n$ -октана, хотя вязкость этих растворителей почти одинакова. Увеличение содержания растворителя в системе уменьшает различие между коэффициентами диффузии этих веществ. Лобовое сопротивление повышено и у циклических соединений. Если принять относительное поперечное сечение циклогексана равным 1,5, а декалина — 2, то рассчитанные коэффициенты диффузии при заданной концентрации совпадают с опытными.

Молекулы гексана, гексена-2, циклогексана и бензола имеют почти одинаковую массу, но различное строение. Коэффициенты диффузии этих

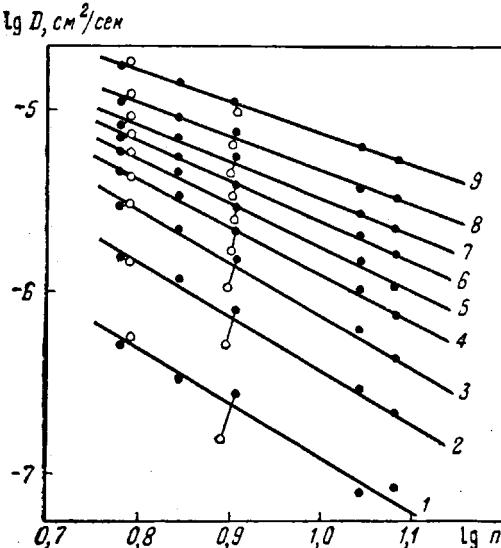


Рис. 5. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии от числа атомных групп в молекуле углеводорода при различном составе системы:

1 — 0,1; 2 — 0,2; 3 — 0,3; 4 — 0,4; 5 — 0,5;  
6 — 0,6; 7 — 0,7; 8 — 0,8; 9 — 0,9 объемной доли растворителя. Точки, соответствующие коэффициентам диффузии гексена-2 и изооктана, для наглядности несколько смешены

соединений при  $20^\circ$  и  $v_s$  от 0,15 до 0,9 изменяются в последовательности:  $D_{\text{гексан}} > D_{\text{гексен-2}} > D_{\text{циклогексан}} > D_{\text{бензол}}$ , хотя вязкость бензола меньше вязкости циклогексана. При небольшом содержании растворителя коэффициенты диффузии гексена-2 и гексана сближаются, а экстраполированная к нулевому содержанию величина  $D_{v_s=0}$  гексена-2 больше, чем  $D_{v_s=0}$  гексана. Это вполне соответствует уравнению (5), так как наличие двойных связей при прочих равных условиях уменьшает число индивидуальных кинетических единиц, ответственных за передачу количества движения окружающим молекулам, и тем самым уменьшает боковое сопротивление и увеличивает скорость перемещения молекулы. При  $50^\circ$  и  $v_s = 0,15 - 0,9$  коэффициенты диффузии уменьшаются в последовательности  $D_{\text{гексан}} > D_{\text{гексен-2}} > D_{\text{бензол}} > D_{\text{циклогексан}}$ , соответствующей изменению вязкости чистых растворителей.

Диффузия бензола в полизобутилене сопровождается высокой энергией активации, величина которой при  $v_s = 0,1 - 0,3$  достигает 16,2 ккал/моль — энергии активации вязкого течения чистого полизобутилена [20]. Мы предполагаем, что небольшая скорость диффузии бензола при комнатной температуре и высокая энергия активации процесса связана со структурой молекулы бензола и характером его взаимодействия с полизобутиленом. Судя по некоторым данным [21], энергия взаимодействия бензола с полизобутиленом невелика. Вероятно, внедрение таких молекул в полизобутилен слабо нарушает локальную упорядоченность полимерных цепей. Пачки цепей увеличивают диффузионный путь и уменьшают коэффициент диффузии. Повышение температуры способствует разрушению пачек под влиянием растворителя и скорость диффузии увеличивается более значительно по сравнению с теми растворителями, которые разрушают пачки при комнатной температуре.

В ряду ароматических соединений при  $v_s = 0,15 - 0,9$  коэффициенты диффузии изменяются в последовательности:  $D_{\text{толуол}} > D_{m\text{-ксиол}} > D_{\text{бензол}}$ , соответствующей увеличению вязкости растворителя. При концентрации меньше 0,15  $v_s$  коэффициенты диффузии изменяются в соответствии с уравнением (5) —  $D_{\text{бензол}} > D_{\text{толуол}} > D_{m\text{-ксиол}}$ , т. е. в порядке возрастания лобового сопротивления.

### Выводы

- При смешении полимера с растворителем изменяется подвижность сегментов макромолекул и коэффициент диффузии растворителя увеличивается. Для описания зависимости коэффициента диффузии от состава системы использованы два полуэмпирических уравнения. Найдено удовлетворительное согласие между опытом и теорией.

- На примере диффузии углеводородов в полизобутилене показана справедливость концепции о «боковом» и «лобовом» сопротивлении, испытываемом диффундирующими молекулами, и уравнения, полученного на этой основе. В соответствии с теоретическими представлениями сопротивление молекулы изооктана выше, чем у *n*-октана, а коэффициент диффузии меньше.

- В изученной области концентраций на скорость диффузии значительное влияние оказывают три фактора: структура молекулы растворителя, его вязкость и энергия взаимодействия с полимером. При небольших концентрациях растворителя ( $0 - 0,15 v_s$ ) на коэффициент диффузии решающее влияние оказывает структура молекулы: в средней области концентраций ( $0,2 - 0,6 v_s$ ) — энергия взаимодействия с полимером и вязкость растворителя, при большом содержании ( $> 0,6 v_s$ ) — вязкость растворителя.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Вестник ЛГУ, 22, 39, 1961.
2. H. Fujita, Fortschr. Hochpolym. Forsch., 3, 1, 1961.
3. J. Crank, C. Robinson, Proc. Roy. Soc., A204, 549, 1951.
4. A. Hutchison, R. Kokes, J. Hoard, F. Loug, J. Chem. Phys., 20, 1232, 1952.
5. M. Hayes, G. Park, Trans. Faraday Soc., 52, 949, 1956.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 1964, вып. 30, 200.
7. Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физметгиз, 1961.
8. J. Kirkwood et al., J. Chem. Phys., 33, 1505, 1960.
9. R. Moore, J. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
10. Л. И. Лисянский, Ж. физ. химии, 38, 645, 1964.
11. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, М., 1960.
12. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 2, 855, 1960.
13. D. McCall, D. Douglass, E. Anderson, J. Chem. Phys., 31, 1555, 1959.
14. Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 1960, вып. 19, 44.
15. А. А. Тагер и др., Высокомолек. соед., 5, 94, 1963.
16. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
17. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров. Изд. ин. лит., 1963.
18. A. Aitken, R. Barrer, Trans. Faraday Soc., 5, 116, 1955.
19. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 3, 1220, 1963.
20. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Р. А. Хасина, Высокомолек. соед., 5, 432, 1963.
21. А. А. Тагер, А. И. Подлесняк, Высокомолек. соед., 1, 87, 1963.

---

## SOLVENT DIFFUSION IN POLYISOBUTYLENE

*A. E. Chalykh, R. M. Vasenin*

### Summary

The diffusion of solvents (hexane, hexene-2 octane, iso-octane, undecane, dodecane, cyclohexane, decalin, carbon tetrachloride, benzene, toluene and *m*-xylene) in polyisobutylene has been studied in the concentration range of 0,1–0,9 volume fractions of solvent at 20, 35 and 50° by an interreferometric micromethod. In all the systems the coefficient of mutual diffusion changes along a curve with a maximum. The height of the peak along the composition axis depends on the solvent species and the temperature. The unidirectional diffusion coefficient for the solvent changes in accord with a monotonously changing curve and for  $v_s \rightarrow 1$ , extrapolates to value approaching the self diffusion coefficient of the pure solvent. The activation energy of diffusion decreases as the solvent content increases. The lowest activation energy is that of the system polyisobutylene-iso-octane, and the highest for that of polyisobutylene-benzene. Two semi-empirical equation were used to describe the dependence of the diffusion coefficients on the composition of the system. Satisfactory agreement has been found between theory and practice. The correctness of the concept according to which the diffusing molecule is under the action of «lateral» and «frontal» resistances and the validity of the equations derived thereon have been demonstrated on the example of the diffusion of hydrocarbons in polyisobutylene. The relative role of the three basic parameters, structure of the solvent molecule, viscosity of the solvent and the energy of its interaction with the polymer, in diffusion in systems of different compositions differs. On increase in solvent concentration the role of the molecular structure and interaction energy diminishes whereas that of viscosity increases.

---