

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1966

УДК 678.01 : 53

ДИФФУЗИЯ В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ

A. E. Чалых, Р. М. Васенин

В первом сообщении [1] представлены результаты изучения диффузии растворителей в полизобутилене (ПИБ). Определено влияние ряда параметров на величину коэффициента диффузии. Представляет интерес выяснить общность установленных закономерностей для полимеров с более жесткими макромолекулами. С этой целью была исследована диффузия бензола, толуола, *m*- и *o*-ксилола, стирола, хлорбензола, этилбензола, CCl_4 , декалина, ацетона этил- и бутилацетата в нефракционированном полистироле (ПС) со средневязкостной молекулярной массой M , равной $1,2 \times 10^5$ при 20, 35, 50°, циклогексанона, 1,2-дихлорэтана, метилэтилкетона, диоксана и хлорбензола в нефракционированном поливинилхлориде (ПВХ) с $M = 4,7 \times 10^4$ при 20, 35, 50, 60 и 75°, воды в поливиниловом спирте (ПВС) с $M = 1,1 \times 10^4$ при 20, 30, 50, 75 и 90°, воды в ультратриоде (УА) с $M = 6 \times 10^4$ при 20, 35 и 50°, бутилацетата в поливинилацетате (ПВА) с $M = 6,2 \times 10^4$ при 20, 30 и 40°.

Пленки полимеров получали методом испарения растворителя из раствора полимера определенной концентрации (5—10%) на стеклянной или ртутной поверхности. Для ПС растворителем служил бензол, для ПВХ — циклогексанон, для ПВС — вода, для УА — 70%-ный раствор этанола, для ПВА — этилацетат. Диффузию растворителей в полимерах изучали интерференционным микрометодом [1—3]. Поскольку полимеры при комнатной температуре находятся в стеклообразном состоянии, методика подготовки диффузионной ячейки была несколько изменена. Для обеспечения оптического контакта собранную ячейку (образец полимера, помещенный между полуупрозрачными стеклянными пластинками) нагревали выше температуры стеклования полимера и при этой температуре скимали. Клиновой угол между пластинками регулировали при помощи фиксаторов определенного размера. После охлаждения ячейки оптический контакт не нарушался. Образцы ПВС предварительно насыщали в парах воды до установления равновесия и только после этого помещали в ячейку [2]. Показатели преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22. Интерференционную картину фотографировали через определенные промежутки времени не менее 4—5 раз. Метод обработки интерферограмм не отличался от описанного ранее [2]. Кривые распределения концентрации по расстоянию для изученных систем подобны тем, которые получены для систем ПИБ — растворители. Только для системы ПВС — вода, вследствие предварительного насыщения парами воды, кривые распределения были не выпуклы, а вогнуты к оси абсцисс. Выше 70° ПВС растворяется, и на кривой распределения возникают две точки перегиба.

Обсуждение результатов

Состав системы. На рис. 1—3 представлена зависимость коэффициента взаимодиффузии D_v от состава. Как и в системе ПИБ — растворители, этот коэффициент изменяется с составом по кривой с максимумом, что характерно для систем с отрицательными отклонениями от идеальности [4]. Положение максимума зависит от природы компонентов и температуры. В ПС максимум соответствует 0,5—0,7 объемной доли растворителя,

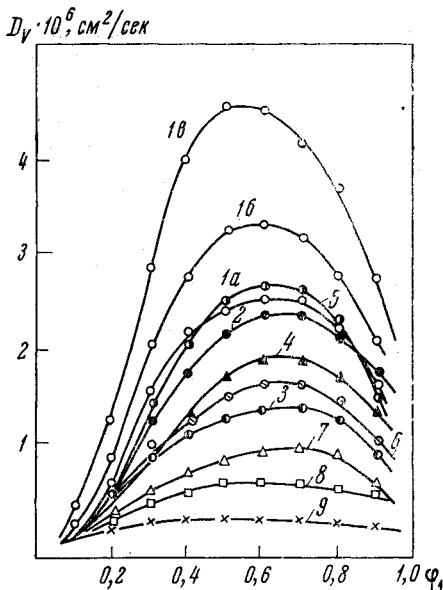


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы полистирол — бензол (1): а — 20, б — 35, в — 50°, толуол (2), о-ксилол (3), этилбензол (4), хлорбензол (5), стирол (6), четыреххлористый углерод (7), бутилацетат (8), декалин (9) при 20°

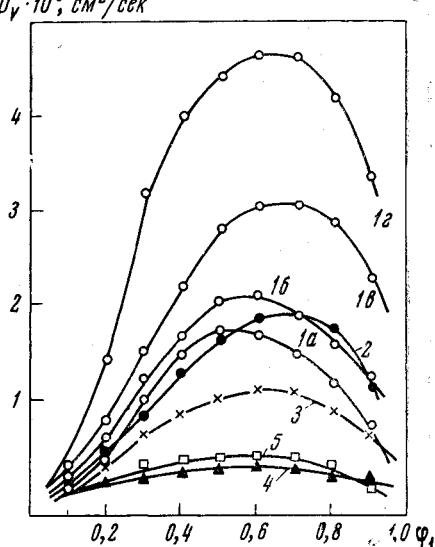


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы поливинилхлорид — дихлорэтан (1): а — 35, б — 50, в — 60°, г — 75°, метилэтилкетон (2), циклогексанон (3), диоксан (4), хлорбензол (5) при 35°

в ПВХ — 0,6—0,8. Для систем с ограниченным набуханием (ПС — ацетон, ПС — этилацетат при 20°, ПВХ — диоксан, хлорбензол при 20°, ПВС — вода) максимум смещен в сторону ординаты полимера. Увеличение размера молекулы растворителя уменьшает коэффициент взаимодиффузии. С повышением температуры высота максимума увеличивается, и он смещается в сторону ординаты полимера. Коэффициенты взаимодиффузии, экстраполированные к $\phi_1 \rightarrow 0$ для изученных полимеров имеют величину 10^{-9} — 10^{-13} $\text{см}^2/\text{сек}$, а к $\phi_1 \rightarrow 1 \cdot 10^{-7}$ — 10^{-8} $\text{см}^2/\text{сек}$, что соответствует коэффициентам диффузии полимеров в предельно разбавленных растворах [5].

Индивидуальную подвижность компонента характеризует коэффициент самодиффузии его в бинарной системе. В атермических системах коэффициент самодиффузии растворителя совпадает по величине с так называемым односторонним или относительным [6] коэффициентом диффузии растворителя D [3], определяемым соотношением

$$D = D_v / (1 - \phi_1), \quad (1)$$

где ϕ_1 — объемная доля растворителя.

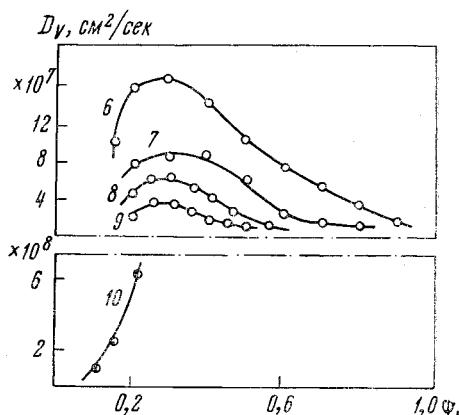


Рис. 3. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы поливиниловый спирт — вода: 6 — 90, 7 — 70, 8 — 50, 9 — 20°, ультрамид — вода (10) при 20°

Несмотря на то, что большинство изученных систем не являются атермическими, для характеристики подвижности растворителя в бинарной системе был использован односторонний коэффициент диффузии. Этот коэффициент увеличивается с повышением концентрации растворителя по выпуклой кривой (рис. 4, 5). При небольшом содержании раствори-

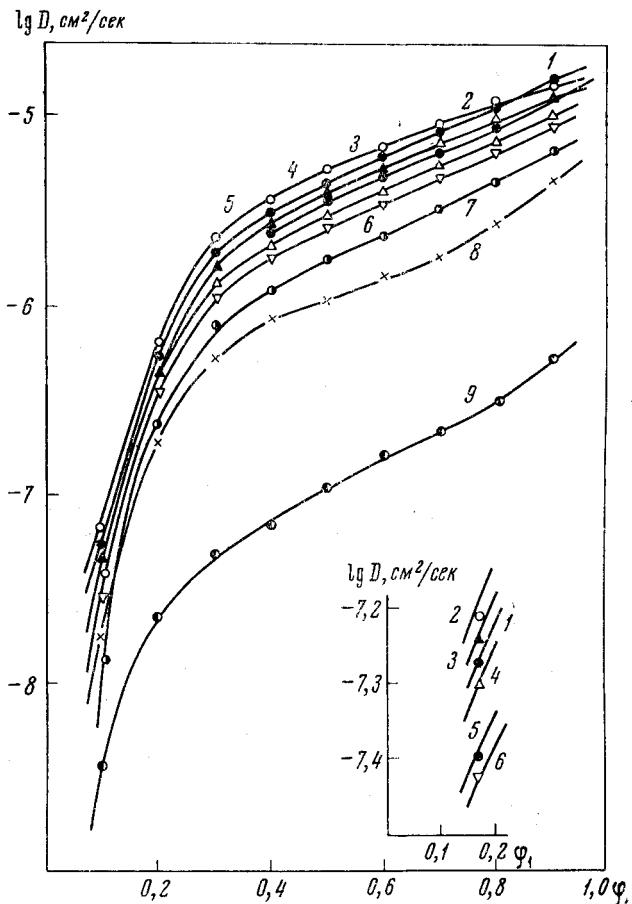


Рис. 4. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии от состава системы полистирол — толуол (1), бензол (2), хлорбензол (3), стирол (4), этилбензол (5), *o*-ксилол (6), четыреххлористый углерод (7), бутилацетат (8), декалин (9) при 20°

теля он совпадает с коэффициентом взаимодиффузии, а при $\varphi_1 \rightarrow 1$ экстраполируется к коэффициенту самодиффузии чистого растворителя. Для некоторых систем экстраполированное значение меньше коэффициента самодиффузии чистого растворителя. По мере повышения температуры эти различия уменьшаются.

Для описания изотермической диффузии в системах полимер — растворитель предложен ряд уравнений [7, 8]. Опытные данные для изученных систем удовлетворительно описываются соотношением [8]

$$\ln \frac{D}{D_0} = \frac{\beta' B \varphi_1}{[f(O, T)]^2 + f(O, T) \beta' \varphi_1}, \quad (2)$$

где D_0 — коэффициент диффузии, экстраполированный к нулевому содержанию растворителя в системе, $f(O, T)$ — доля свободного объема в полимере, β' и B — постоянные: β' определяет вклад растворителя в увеличение свободного объема, а B — принимают близкой к единице.

Рассчитанные для некоторых систем значения постоянных приведены в табл. 1. Величина свободного объема, вклада растворителя в увеличение свободного объема и постоянной B , зависит от природы полимеров и температуры. Наибольшая величина свободного объема в ПИБ, наименьшая в ПВХ. Это связано с разницей в температурах стеклования полимеров. При температуре стеклования полимеров получены следующие значения доли свободного объема: ПИБ — 0,025; ПВА — 0,025; ПС — 0,029; ПВХ — 0,023. Данные находятся в хорошем согласии с результатами, полученными из измерений вязкоэластических свойств полимеров [9] и самодиффузии цетана в ПИБ [10]. С повышением температуры доля свободного объема увеличивается. Природа низкомолекулярного компонента не оказывает заметного влияния на константы уравнения (2), за исключением D_0 .

Эффективная энергия активации диффузии зависит от состава (рис. 6, 7). Для большинства систем она экспоненциально уменьшается с увеличением концентрации растворителя и экстраполируется при $\varphi_1 \rightarrow 0$ к величине энергии активации вязкого течения полимера, а при $\varphi_1 \rightarrow 1$ к энергии активации самодиффузии чистого растворителя.

Природа растворителя. Установлено [1], что в системах ПИБ — растворители на величину коэффициента диффузии оказывают влияние:

Таблица 1

Значение постоянных уравнения (2)

| Система | $f(O, T)$ | β' | B | $-\lg D_0$ |
|---------------------|-----------|----------|------|------------|
| 20° C | | | | |
| ПИБ — октан | 0,074 | 0,158 | 0,78 | 8,45 |
| ПИБ — цетан | 0,073 | 0,144 | 1,08 | 9,26 |
| ПИБ — циклогексан | 0,071 | 0,101 | 0,80 | 8,83 |
| ПИБ — декалин | 0,075 | 0,11 | 1,10 | 10,80 |
| ПС — бензол | 0,0145 | 0,178 | 2,50 | 10,80 |
| ПС — этилбензол | 0,015 | 0,204 | 2,10 | 11,0 |
| ПС — CCl_4 | 0,0142 | 0,194 | 2,03 | 11,45 |
| ПВХ — циклогексанон | 0,0101 | 0,141 | 1,94 | 12,90 |
| ПВХ — дихлорэтан | 0,0095 | 0,199 | 2,0 | 12,35 |
| ПВА — бутилацетат | 0,021 | 0,201 | 1,18 | 9,42 |
| 35° C | | | | |
| ПИБ — октан | 0,081 | 0,160 | 0,50 | 8,20 |
| ПС — бензол | 0,016 | 0,185 | 2,83 | 10,50 |
| ПВХ — дихлорэтан | 0,0126 | 0,199 | 2,72 | 12,0 |
| ПВА — бутилацетат | 0,027 | 0,205 | 1,08 | 8,12(30°) |
| 50° C | | | | |
| ПИБ — октан | 0,089 | 0,161 | 0,46 | 8,09 |
| ПС — бензол | 0,021 | 0,192 | 3,0 | 9,91 |
| ПВХ — дихлорэтан | 0,016 | 0,215 | 3,14 | 11,6 |
| ПВА — бутилацетат | 0,029 | 0,213 | 1,05 | 8,90(40°) |

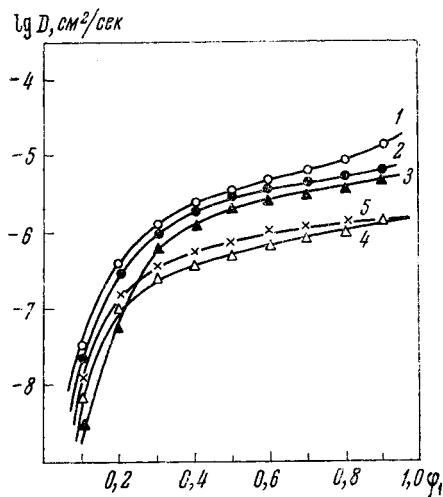


Рис. 5. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии от состава системы поливинилхлорид — метилэтилкетон (1), дихлорэтан (2), циклогексанон (3), хлорбензол (4), диоксан (5) при 35°

структурой молекулы растворителя, его вязкость и величина межмолекулярного взаимодействия компонентов. При небольшом содержании растворителя в системе основную роль играет структура молекулы, в разбавленных растворах — вязкость растворителя, а в промежуточной области, кроме структуры и вязкости, еще энергия межмолекулярного взаимодействия. Аналогичные результаты получены в данной работе.

При $\varphi_1 = 0, 1$ и 20° коэффициенты диффузии растворителей, диффундирующих в ПС, располагаются в последовательности: $D_{\text{ацетон}} >$

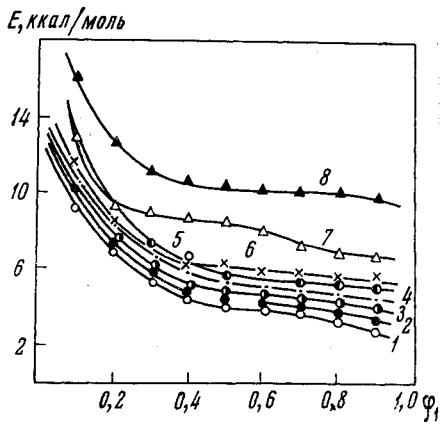


Рис. 6

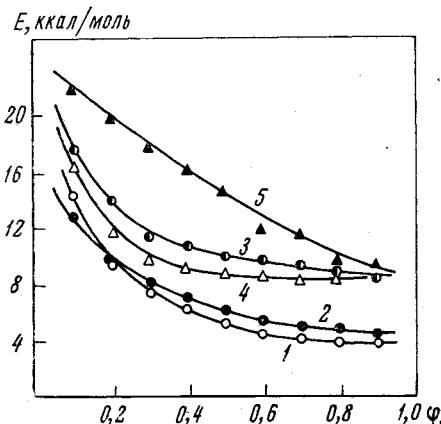


Рис. 7

Рис. 6. Зависимость энергии активации от состава системы полистирол — этилбензол (1), бензол (2), толуол (3), о-ксилол (4), стирол (5), хлорбензол (6), бутилацетат (7), декалин (8)

Рис. 7. Зависимость энергии активации от состава системы поливинилхлорид — ди-хлорэтан (1), метилэтилкетон (2), циклогексанон (3), диоксан (4), хлорбензол (5)

$> D_{\text{бензол}} = D_{\text{бутилацетат}} > D_{\text{хлорбензол}} > D_{\text{толуол}} > D_{\text{о-ксилол}} > D_{\text{стирол}} > D_{\text{этанол}} = D_{\text{о-ксилол}} > D_{\text{бутилацетат}} > D_{\text{CCl}_4} > D_{\text{декалин}}$, соответствующей увеличению размера и поперечного сечения молекулы [11]. Для расчета размеров и сечения молекул были использованы данные о геометрических размерах атомных групп, а также сравнительное определение сечения моделей молекул. Расчеты показывают, что при одинарном разветвлении углеводорода сечение увеличивается в 1,5 раза, а при двойном в 2,1 раза. Замещение атома водорода на атом хлора увеличивает сечение в 1,7 раза. Поперечное сечение бензольного кольца в 1,72 раза больше минимального сечения молекулы *n*-парафина, а молекулы декалина — в 3,4 раза и т. д.

При $\varphi_1 = 0,9$ коэффициенты диффузии изменяются в порядке увеличения вязкости растворителя: $D_{\text{толуол}} > D_{\text{о-ксилол}} > D_{\text{бензол}} > D_{\text{этанол}} > D_{\text{хлорбензол}} > D_{\text{о-ксилол}} > D_{\text{CCl}_4} > D_{\text{бутилацетат}} > D_{\text{декалин}}$. Исключение в этом ряду составляет лишь бутилацетат, у которого вязкость меньше, чем у о-ксилола и CCl_4 . В средней области концентраций, например, при $\varphi_1 = 0,5$ и 20° , коэффициенты диффузии располагаются в порядке: $D_{\text{хлорбензол}} > D_{\text{бензол}} > D_{\text{толуол}} > D_{\text{о-ксилол}} > D_{\text{этанол}} > D_{\text{бутилацетат}} > D_{\text{CCl}_4} > D_{\text{ацетон}} > D_{\text{бутилацетат}} > D_{\text{декалин}}$, не соответствующем изменению вязкости растворителей в этом ряду и изменению размеров и поперечного сечения диффундирующей молекулы.

Коэффициенты диффузии растворителей, диффундирующих в ПВХ при $\varphi_1 > 0,3$, изменяются в последовательности: $D_{\text{метилэтилкетон}} > D_{\text{циклогексанон}} > D_{\text{ди-хлорэтан}} > D_{\text{диоксан}} > D_{\text{хлорбензол}}$. За исключением циклогексанона, коэффициенты диффузии определяются вязкостью рас-

творителей. Коэффициенты диффузии метилэтилкетона и циклогексанона при 20° и $\varphi_1 > 0,8$ почти равны, хотя вязкость циклогексанона в 5 раз больше, чем метилэтилкетона.

Эффективная энергия активации диффузии также зависит от природы растворителя. Диффузия гидрированных мономеров: изооктана в ПИБ, этилбензола в ПС сопровождается минимальной энергией активации. При прочих равных условиях энергия активации тем выше, чем больше температурный коэффициент вязкости растворителя. Сопоставление энергии

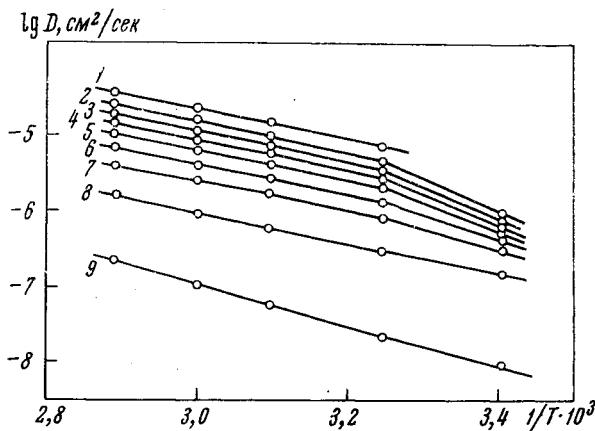


Рис. 8. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии от температуры

Поливинилхлорид — дихлорэтан: 1 — 0,9; 2 — 0,8; 3 — 0,7;
4 — 0,6; 5 — 0,5; 6 — 0,4; 7 — 0,3; 8 — 0,2; 9 — 0,1 объемной доли растворителя

активации в различных системах показывает, что вязкость растворителя не единственный параметр, влияющий на величину этой энергии. Наиболее высокие эффективные энергии активации диффузии в данном полимере наблюдаются для тех растворителей, у которых экстраполированное к $\varphi_1 \rightarrow 1$ значение одностороннего коэффициента диффузии намного меньше коэффициента самодиффузии чистого растворителя. К таким системам относятся: ПИБ — бензол, ПС — бутилацетат, ПВХ — хлорбензол, ПВС — вода и другие, в которых эти явления менее ярко выражены. Для указанных систем характерно изменение угла наклона прямой $lg D = 1/T$ (рис. 8). Это изменение происходит только при относительно большом содержании растворителя — не менее 0,3 объемной доли. Необычна температурная зависимость диффузии в системе ПВС — вода: при 70° происходит резкое возрастание коэффициента диффузии в области концентраций, больших 0,3 объемной доли растворителя.

Анализ полученных результатов показывает, что отмеченные явления: пониженная величина коэффициента диффузии, высокая эффективная энергия активации, непостоянство температурного коэффициента диффузии и т. д. наиболее отчетливо выражены для систем, в которых растворитель является «плохим», т. е. они связаны с величиной энергии взаимодействия компонентов. Вопрос о влиянии межмолекулярного взаимодействия компонентов на диффузию в системах полимер — растворитель требует специального изучения. Однако несомненно, что одним из следствий этого влияния является различие в свойствах диффузионной среды. От качества растворителя зависит степень нарушения локальной упорядоченности в расположении макромолекул, так называемых пачек цепей в аморфных полимерах или более сложных структурных образований в кристаллических полимерах [12].

Благодаря высокой энергии взаимодействия, под влиянием хорошего растворителя происходит более интенсивное разрушение структурных образований, чем под влиянием плохого. Пачки цепей затрудняют движение молекулы: увеличивают диффузионный путь, уменьшают подвижность цепей, вследствие чего коэффициент диффузии плохого растворителя при одинаковом размере молекул и вязкости меньше по сравнению с хорошим. Увеличение содержания растворителя в системе способствует разрушению пачек, и при $\varphi_1 > 0,9$ в большинстве систем пачки разрушаются до такой степени, что практически не оказывают влияния на диффузию. В этих условиях основную роль играет вязкость растворителя. Разрушению пачек под влиянием растворителя также способствует повышение

температуры. Вследствие этого температурный коэффициент диффузии плохого растворителя более высок, чем хорошего, и не постоянен.

В системах с небольшим содержанием растворителя его молекулы пространственно разделены и дифундируют независимо. Молекулы в таких условиях перемещаются в основном по дефектам структуры, межпачечно-му пространству или по аморфным областям [13], а скорость их движения в основном определяется сопротивлением среды, зависящим от размеров и формы диффундирующей молекулы.

Природа полимера. Определитель влияние природы полимера на диффузию в бинарной системе более сложно, чем влияние растворителя, ввиду невозможности исследовать диффузию одного низкомолекулярного компонента в разных полимерах, находящихся при этом в одном физическом или фазовом состоянии. Сопоставление коэффициента диффузии хлорбензола в ряде полимеров показывает, что в области высокоэластического и вязкотекущего состояний (объемная доля растворителя более 0,3—0,4) молекула хлорбензола движется наиболее быстро в ПИБ, медленнее в ПС и еще медленнее в ПВХ. Следовательно, коэффициент диффузии зависит от гибкости макромолекул.

Рис. 9. Коэффициенты диффузии растворителей в натуральном каучуке (1) [14, 15], полизобутилене (2), полистироле (3), полиэтилене (4) [16, 17], поливинилхлориде (5), поливинил acetate (6) [18], полiamиде [19] и ультрамиде (7) при 20° и $\varphi_1 = 0$

молекула хлорбензола движется наиболее быстро в ПИБ, медленнее в ПС и еще медленнее в ПВХ. Следовательно, коэффициент диффузии зависит от гибкости макромолекул.

Чем меньше содержание растворителя в системе, тем сильнее влияние природы полимера. Поэтому для сравнения полимеров удобно использовать коэффициенты диффузии, экстраполированные к нулевому содержанию низкомолекулярного компонента. В этих условиях на величину коэффициента диффузии оказывает влияние структура диффундирующей молекулы: ее размер, определяемый числом атомных групп n , и поперечное сечение σ относительно сечения молекулы первого члена гомологического ряда:

$$D = \frac{D_1}{n^\alpha \sigma^\alpha}, \quad (3)$$

где D_1 и α — постоянные. На рис. 9 представлены результаты графической обработки наших и литературных [14—19] данных по уравнению (3). В логарифмических координатах получаются прямые, угол наклона кото-

рых и отрезок, отсекаемый на оси ординат, находятся в закономерной связи с величиной межмолекулярных сил [20, 21] в данном полимере (табл. 2). Чем больше молекулярное взаимодействие между цепями полимера, тем большая внутренняя вязкость полимера и тем меньше коэффициент диффузии веществ с одинаковыми размерами молекул. Исключение составляют данные по диффузии углеводородов в полиэтилене, полученные сорбционным методом [16, 17].

Обработка экспериментальных данных для ПИБ, ПС и ПВХ показывает, что D_1 и α являются функцией концентрации. С увеличением содержания растворителя в системе D_1 увеличивается, а α уменьшается и при

Таблица 2

Значение постоянных уравнения (3) и энергия межмолекулярного взаимодействия в полимерах при 20°С

| Полимер | $[20]$ $\frac{\text{кал}}{\text{моль}}$ | $[21]$ $\left(\frac{E}{V}\right)^{1/2}, \frac{\text{кал}}{\text{с}}$ | $T_c, ^\circ\text{C}$ | α | $-\lg D_1$ |
|---------------------|--|---|-----------------------|----------|-----------------------------|
| Полиэтилен | 1,0 | 7,70 | — | 0,8 | 7,75 |
| Натуральный каучук | 1,3 | 8,22 | —72 | 1,2 | 5,42 |
| Полизобутилен | 1,2 | 7,90 | —74 | 2,5 | 5,94 |
| Полистирол | 2,0 | 9,33 | 82 | 3,8 | 6,44 |
| Поливинилхлорид | 2,6 | 10,10 | 84 | 4,7 | 7,25 |
| Поливинилацетат | 3,2 | 11,05 | 29 | 5,0 | 7,90 |
| Поливиниловый спирт | 4,2 | 12,60 | 85 | — | 10,0 (H ₂ O) |
| Полиамид | 5,8 | 15,01 | 47 | 7,0 | 9,1-11,0-(H ₂ O) |

$\varphi_1 > 0,6$ принимает значение, близкое к 0,5—0,6. Эта величина соответствует показателю степени при молекулярном весе в уравнениях, связывающих коэффициенты диффузии и вязкости с молекулярным весом разбавленных растворов полимеров.

Выводы

1. Интерференционным микрометодом изучена диффузия растворителей в полистироле, поливинилхлориде, поливиниловом спирте, ультрамиде и поливинилацетате. Показано, что общие закономерности диффузии в системах подобны полученным для полизобутилена: коэффициент взаимодиффузии изменяется с составом по кривой с максимумом; односторонний коэффициент — по монотонной кривой, экстраполирующемся при $\varphi_1 \rightarrow 1$ к коэффициенту самодиффузии чистого растворителя; эффективная энергия активации уменьшается с увеличением содержания растворителя и зависит от природы компонентов; наименьшее значение она имеет при диффузии гидрированного мономера.

2. Установлено, что на коэффициент диффузии растворителей в данном полимере оказывают влияние: структура молекулы растворителя, его вязкость и величина межмолекулярного взаимодействия компонентов. Первый фактор имеет решающее значение при небольших концентрациях растворителя, второй — в разбавленных растворах полимеров, а в средней, наиболее протяженной области составов, кроме структуры молекул и вязкости, — межмолекулярное взаимодействие компонентов.

3. Исследована зависимость коэффициентов диффузии веществ в различных полимерах от размера молекул. В логарифмических координатах получаются прямые, угол наклона которых определяется величиной энергии взаимодействия между цепями полимера. Чем больше межцепное взаимодействие, тем большая внутренняя вязкость полимера и тем меньше коэффициент диффузии веществ с одинаковыми размерами молекул.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Ч а лы х, Р. М. В а се нин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
2. А. Е. Ч а лы х, Р. М. В а се нин, Научные труды МТИИП, 30, 203, 1964.
3. А. Е. Ч а лы х, Р. М. В а се нин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
4. Л. И. Л и си ян ский и М. Ф. В у к с, Ж. физ. химии, 38, 645, 1964.
5. В. Н. П в етков, С. И. К ле ни н, Ж. техн. физ., 29, 640, 1959.
6. С. де Г ро от, П. М а зу р, Неравновесная термодинамика, Изд. Мир, М., 1964
7. Р. М. В а се нин, Высокомолек. соед., 2, 851, 1960.
8. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
9. Дж. Ф ерри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд. иностр. лит., 1963.
10. R. S. М о ог, J. D. F e r гу, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
11. Р. М. В а се нин, Высокомолек. соед., 2, 857, 1960; 3, 1220, 1961.
12. В. А. Ка ги н, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. МГУ, 1960.
13. Л. А. В олкова, М. В. В олькенштейн, Физика твердого тела, 1, 1272, 1959.
14. M. E. Ha ues, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 51, 1134, 1955; 52, 949, 1956.
15. J. Au erbach et al., J. Polymer Sci., 28, 129, 1958.
16. D. W. Mc C a ll, W. Slichter, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2232, 1953.
17. W. Br andt, J. Polymer Sci., 41, 403, 1959.
18. A. T. H utche on, R. J. Kokes, J. L. Ho ard, F. A. Long, J. Chem. Phys., 20, 1232, 1952.
19. Р. М. В а се нин, И. В. Ч ернова, Высокомолек. соед., 6, 1704, 1964.
20. H. Ma rk, Industr. and Engng Chem., 34, 1345, 1942.
21. А. Г. Ш варц, Коллоидн. ж., 18, 455, 1956.

DIFFUSION IN POLYMER-SOLVENT SYSTEMS

A. E. Chalykh, R. M. Vasenin

Summary

Diffusion of benzene, toluene, ethylbenzene, styrene *m*- and *o*-xylene, chlorobenzene, dicaline, carbon tetrachloride, acetone, ethyl- and butylacetate in polystyrene at 20, 35, 50°C; cyclohexanone, dichloroethane, methylethylketone, dioxane and chlorobenzene in polyvinylchloride at 20, 35, 50, 60, 75°C; water in polyvinylalkohol at 20, 30, 40, 50, 75, 90°C; water in ultraamide IC at 20, 35, 50°C and butylacetate in polyvinylacetate at 20, 30, 40°C has been studied by interferential micromethod. In all studied systems coefficient of mutual diffusion changes having maximum on concentration curve. Solvent diffusion coefficient changes on monotonous curve. The interception point with solvent ordinate close to the selfdiffusion coefficient of pure solvent. Effective activation energy decreases with increased solvent content and depends on the nature of the components having minimum value in systems polymer-hydrogenated monomer. Diffusion coefficient of solvents in given polymer is influenced by structure of solvents molecule, its viscosity and intermolecular interaction of the components. The first factor is important at small solvent content, the second in diluted polymer solutions and the third in the intermediate region. It has been studied the dependence of diffusion on molecular size. For the molecules with equal dimensions the diffusion coefficients are lower for higher intermolecular interaction and internal viscosity of polymer.