

УДК 678.481:61.01:53

**ДИФФУЗИЯ ЧЕТЫРЕХХЛОРИСТОГО УГЛЕРОДА И БЕНЗОЛА  
В ГУТТАПЕРЧЕ**

*C. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых*

Скорость диффузии в полимерных системах зависит от фазового состояния высокомолекулярного компонента [1—9]. Кристаллизация натурального каучука вызывает падение газопроницаемости и увеличение энергии активации процесса [10], поскольку диффундирующее вещество растворяется и перемещается по аморфным областям образца полимера [11]. При температуре фазового перехода натурального каучука [12], гуттаперчи [13] и силоксановых каучуков [14] происходит резкое изменение газопроницаемости и энергии активации. Изменение фазового состояния в системах полимер — растворитель можно вызвать не только воздействием температуры, но и изменением состава системы. Влияние фазового превращения на диффузию в таких системах не изучено и представляет основную задачу исследования.

Объектом исследования служила очищенная переосаждением гуттаперча с температурой плавления  $\sim 56^\circ$  и характеристической вязкостью 0,7, измеренной в растворе в  $\text{CCl}_4$  при  $25^\circ$ . Диффузию изучали интерференционным микрометодом [15] в интервале температур  $10$ — $80^\circ$  для четыреххлористого углерода и  $20$ — $70^\circ$  для бензола. Пленку гуттаперчи приводили в контакт с металлизированными поверхностями стеклянных пластин, предварительно нагревая выше температуры плавления. Поскольку кристаллическая гуттаперча не прозрачна, то ниже  $50^\circ$  в той части диффузионной ячейки, где расположен образец полимера, интерференционные полосы неотчетливы. Вследствие этого погрешность измерений при таких температурах более высокая (25—30%), чем в системах с прозрачными полимерами [16—20]. Общий вид интерферограмм и метод их обработки не отличались от ранее описанных [16—20]. Связь между показателем преломления и составом системы гуттаперча —  $\text{CCl}_4$  линейна для температур выше  $50^\circ$  и почти линейна — ниже  $50^\circ$  (отклонения от линейности не превышают 3%). Для системы гуттаперча — бензол указанная зависимость линейна при всех температурах. Часть кривых распределения концентрации по координате диффузии для системы гуттаперча —  $\text{CCl}_4$  приведена на рис. 1 ( $\phi_1$  — объемная доля растворителя). Особенностью этих кривых является значительная зависимость радиуса кривизны от температуры опыта: радиус кривизны во много раз меньше для кривых соответствующих диффузии растворителя в кристаллический полимер. Коэффициенты взаимодиффузии рассчитывали по кривым распределения методом Матто-Больцмана [15].

#### Обсуждение результатов

Наличие фазового перехода оказывает влияние на все диффузионные параметры изученных систем. В частности, температурная зависимость коэффициента диффузии в системе гуттаперча —  $\text{CCl}_4$  подобна зависимости, полученной при изучении газопроницаемости гуттаперчи [13]. Однако влияние фазового превращения на диффузию в системах полимер — растворитель более сложно, поскольку на величину коэффициента диффузии влияют три независимых параметра: состав системы, температура и природа растворителя.

На рис. 2 и 3 представлена зависимость коэффициента взаимодиффузии  $D_v$  и одностороннего (или относительного [21]) коэффициента диффузии  $D_1 \text{CCl}_4$  и бензола от состава системы при различных температурах. Как

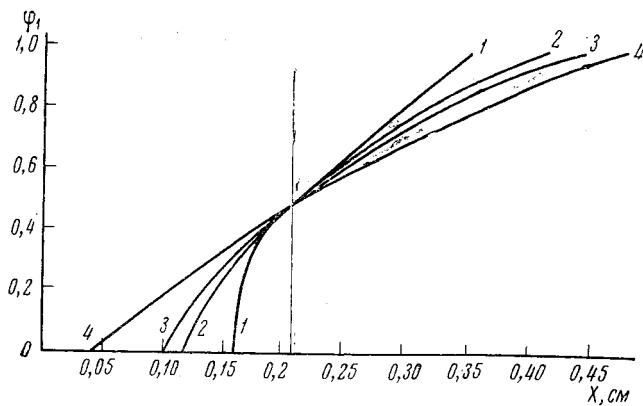


Рис. 1. Кривые распределения концентрации по координате диффузии для системы гуттаперча —  $\text{CCl}_4$   
Температура,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 — 20, 2 — 40, 3 — 50, 4 — 80. Время опыта  
16 мин.

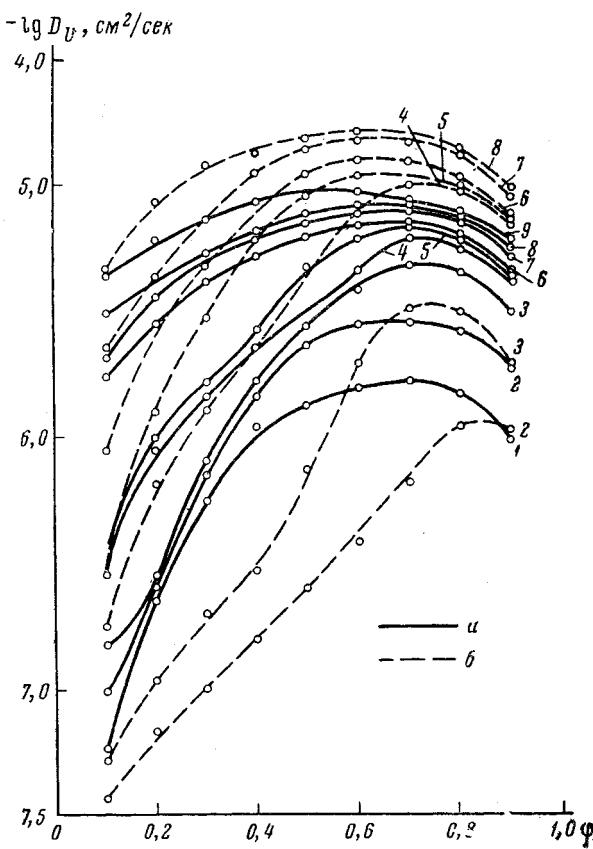


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава системы гуттаперча —  $\text{CCl}_4$  (a) и гуттаперча — бензол (b)

Температура,  $^{\circ}\text{C}$ : 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 45,  
6 — 50, 7 — 60, 8 — 70, 9 — 80

и в системах с аморфными полимерами [16—20],  $D_1$  изменяется по кривой с максимумом,  $D_1$  — по монотонно изменяющейся кривой. Различия между результатами, полученными в данной и предыдущих работах [16—20], сводятся к следующему: 1) кривые в «температурно-концентрационном поле» распределяются неравномерно. Совокупность кривых на рис. 2 и 3 можно разделить на две группы, соответствующие двум температурным зонам: высокотемпературную (выше 50°) и низкотемпературную (ниже 50°). В первой зоне по мере увеличения содержания растворителя в системе с ростом температуры кривые сближаются, во второй — расходятся; 2) кривые, соответствующие 40 и 45°, имеют слабо выраженную точку перегиба при  $\varphi_1$ , близкой к 0,5; 3) в низкотемпературной зоне по сравнению с высокотемпературной максимум на кривых выражен более резко и смещен в сторону ординат растворителя; 4) экстраполяция большинства кривых  $\lg D_1 - \varphi_1$  к  $\varphi_1 = 1$  приводит к значениям коэффициента диффузии, превышающим величину коэффициента самодиффузии чистого растворителя.

Существование температурных зон более четко видно на рис. 4 и 5, на которых приведена зависимость относительных коэффициентов диффузии  $\text{CCl}_4$  и бензола в гуттаперче от температуры. В каждой температурной зоне экспериментальные точки

удовлетворительно укладываются на прямые. Углы наклона прямых в разных температурных зонах не одинаковы: в низкотемпературной зоне они больше, чем в высокотемпературной. Таким образом, в обоих системах при температуре фазового перехода происходит изменение температурного коэффициента диффузии, особенно значительное для систем с бензолом. В системе гуттаперча —  $\text{CCl}_4$ , кроме того, наблюдается скачкообразное изменение самого коэффициента диффузии. Величина этого изменения уменьшается при увеличении содержания растворителя в системе и смещается в сторону низких температур. При  $\varphi_1 > 0,6$  скачок исчезает, а точка пересечения прямых смещается в сторону низких температур. Энергия активации процесса, как и в других системах [16—20], уменьшается при увеличении содержания растворителя, причем более сильно при диффузии бензола. На рис. 6 приведена зависимость энергии активации процесса для

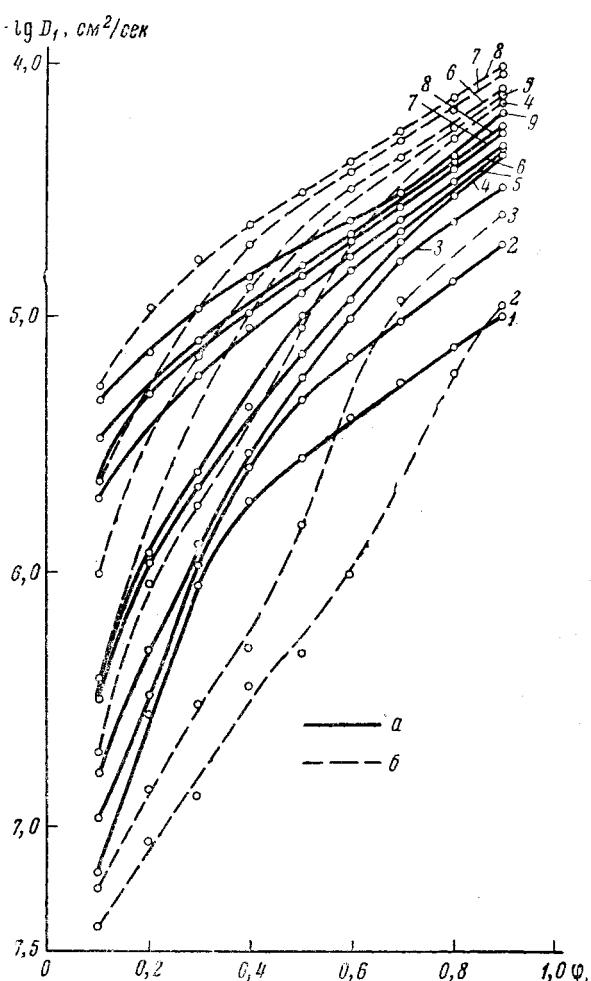


Рис. 3. Зависимость одностороннего коэффициента диффузии  $\text{CCl}_4$  (a) и бензола (b) от состава системы  
Температура, °С: 1 — 10, 2 — 20, 3 — 30, 4 — 40, 5 — 45,  
6 — 50, 7 — 60, 8 — 70, 9 — 80

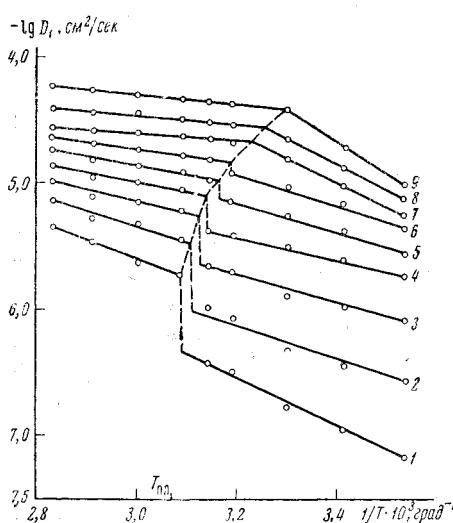


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии  $\text{CCl}_4$  от температуры

Объемная доля растворителя: 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. Пунктирная линия — смещение точки фазового перехода с изменением состава системы

Поэтому плавление кристаллитов гуттаперчи снижает сопротивление среды движению молекул низкомолекулярного компонента, что вызывает уменьшение температурного коэффициента диффузии в системе гуттаперча — бензол и скачкообразное увеличение коэффициента диффузии в системе гуттаперча —  $\text{CCl}_4$ .

В системах полимер — растворитель ниже температуры фазового перехода степень кристалличности не остается постоянной, так как происходит

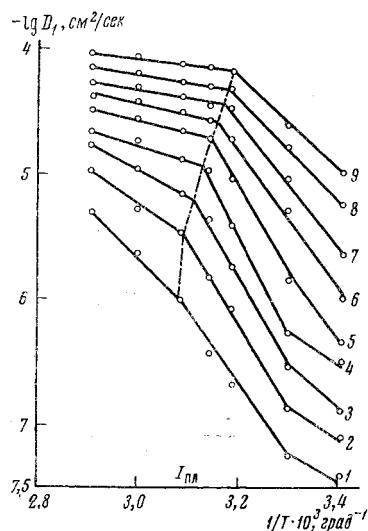
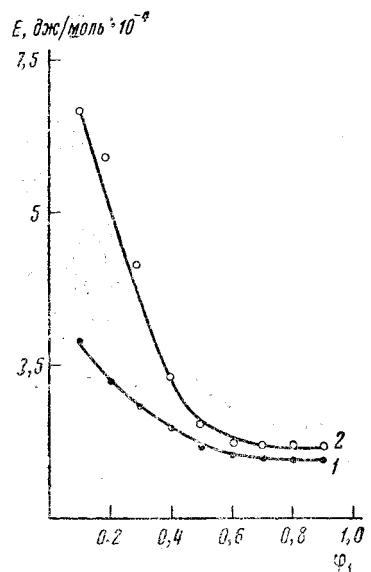


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузии бензола от температуры. Обозначения те же, что и на рис. 4

Рис. 6. Зависимость энергии активации диффузии ( $E$ ) от состава системы: 1 — гуттаперча —  $\text{CCl}_4$ ; 2 — гуттаперча — бензол

высокотемпературной зоны. Влияние природы растворителя на диффузию в изученных системах достаточно наглядно иллюстрируется результатами, представленными на рис. 2—6. Из рис. 2 и 3 видно, что при низких температурах бензол диффундирует в гуттаперче много медленнее  $\text{CCl}_4$ . При  $30^\circ$  коэффициенты диффузии  $\text{CCl}_4$  и бензола близки, а выше  $50^\circ$  коэффициент диффузии бензола почти при всех концентрациях несколько больше коэффициента диффузии  $\text{CCl}_4$ . Это объясняется меньшей вязкостью бензола по сравнению с вязкостью  $\text{CCl}_4$  [17].

Диффузия низкомолекулярных веществ в кристаллических полимерах происходит по аморфным областям [1—13]. Кристаллиты играют роль непроницаемых узлов в полимерной сетке, увеличивая диффузионный путь и уменьшая подвижность участков цепей в аморфных областях [5].



растворение кристаллитов. Глубина этого процесса зависит не только от концентрации, но и от природы растворителя и температуры. Чем энергичнее взаимодействует растворитель с полимером, тем больше, при прочих равных условиях (концентрация, температура, время воздействия), глубина растворения. По аналогии с натуральным каучуком [22] можно предположить, что бензол хуже растворяет гуттаперчу, чем  $\text{CCl}_4$ . Поэтому ниже температуры фазового перехода скорость растворения кристаллов гуттаперчи в бензole меньше, а следовательно меньше и коэффициент диффузии по сравнению с  $\text{CCl}_4$ .

Различие температурной зависимости исследованных систем также, вероятно, обусловлено характером взаимодействия молекул растворителя с гуттаперчей. Физические свойства при фазовом переходе в системе гуттаперча — бензол изменяются менее значительно, чем в системе гуттаперча —  $\text{CCl}_4$ . Вследствие более слабого взаимодействия гуттаперчи с бензолом, при температуре фазового перехода (и несколько выше) в расплаве сохраняются надмолекулярные образования флуктуационного характера — пачки цепей, выполняющие ту же роль, что и кристаллиты при низких температурах. Следовательно, в этой системе при плавлении коэффициент диффузии не изменяется, а происходит изменение температурного коэффициента диффузии.

При увеличении концентрации растворителя степень кристалличности уменьшается, уменьшается скачок коэффициента диффузии и смешаются точки фазового перехода в сторону низких температур. С ростом температуры происходит изменение энергии взаимодействия компонентов. Оно значительно для бензола, поэтому энергия активации при диффузии бензола в гуттаперче выше, чем при диффузии  $\text{CCl}_4$ .

### Выводы

1. Показано, что коэффициент взаимодиффузии  $\text{CCl}_4$  и бензола в гуттаперче (как и в системах с аморфными полимерами) изменяется с составом по кривой с максимумом. При плавлении гуттаперчи максимум сглаживается и смешается в среднюю область концентраций.

2. При температуре фазового перехода обнаружено изменение температурного коэффициента диффузии. Показано, что коэффициент диффузии  $\text{CCl}_4$  при этом скачкообразно увеличивается, а коэффициент диффузии бензола остается постоянным.

3. С увеличением содержания растворителя в системе происходит уменьшение скачка коэффициента диффузии  $\text{CCl}_4$  и смещение точки фазового перехода в сторону низких температур.

4. Различное влияние фазового перехода на диффузионные параметры у изученных систем объясняется неодинаковым взаимодействием  $\text{CCl}_4$  и бензола с гуттаперчей.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
2 VII 1966

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, 20, 213, 1954.
2. С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, 1960, стр. 183.
3. P. W. Morgan, Industr. and Engng Chem., 45, 2296, 1953.
4. S. W. Lasoski, W. H. Cobb, J. Polymer Sci., 36, 21, 1959.
5. A. C. Michaels, R. B. Parker, J. Polymer Sci., 41, 53, 1959; A1, 895, 1963.
6. C. H. Klute, J. Polymer Sci., 41, 307, 1959.
7. W. W. Brandt, J. Polymer Sci., 41, 403, 1959.
8. C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, J. Polymer Sci., 45, 61, 1960; Тарп, 44, 715, 1961.
9. H. Aiter, J. Polymer Sci., 57, 925, 1962.
10. С. А. Рейтлингер, И. Г. Ярхо, Коллоидн. ж., 17, 387, 1955.
11. Л. А. Волкова, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, 1, 1272, 1959.
12. P. M. Doty, W. H. Aiken, H. Mark, Industr. and Engng. Chem., 38, 788, 1946.
13. G. J. Van Amerongen, J. Polymer Sci., 2, 381, 1947.
14. R. M. Barrer, H. T. Chio, J. Polymer Sci., C10, 111, 1965.

15. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛГа, сб. 30, 1965, стр. 200.
  16. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
  17. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
  18. В. К. Громов, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, С. С. Вуюцкий, Высокомолек. соед., 7, 802, 2117, 1965.
  19. В. К. Громов, Р. М. Васенин, С. С. Вуюцкий, Докл. АН СССР, 165, 347, 1965.
  20. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1908, 1966.
  21. С. де Гроот, П. Мазур, Неравновесная термодинамика, Изд-во «Мир», 1964.
  22. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд-во Саратовского гос. ун-та.
- 

## DIFFUSION OF CARBONTETRACHLORIDE AND BENZENE IN GUTTAPERCHA

*S. P. Orlova, R. M. Vasenin, A. E. Chalykh*

### Summary

Diffusion of carbontetrachloride and benzene in guttapercha at different temperatures including phase transition temperature has been studied by interferention micro-method. At  $T_m$  temperature coefficient of diffusion is changed, the diffusion coefficient at benzene being unchanged and the one for  $\text{CCl}_4$  sharply increased. The different effect of phase transition on the diffusion parameters is related to different interaction of  $\text{CCl}_4$  and benzene with guttapercha.