

УДК 678.01:53

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ  
В ОДНО- И ДВУХФАЗНЫХ СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР—РАСТВОРИТЕЛЬ**

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

В предыдущих работах [1—8] исследована диффузия в ряде однофазных систем полимер — растворитель. Бинарные системы с кристаллическими полимерами в условиях широкого изменения состава до сих пор не изучались. Имеются лишь сведения о влиянии кристалличности на газопроницаемость полимеров [9, 10]. Увеличение степени кристалличности уменьшает газопроницаемость натурального каучука НК [11] и полиэтилена [12], поскольку по мнению большинства исследователей растворение [13] и перемещение [14] молекул газа происходит преимущественно по аморфным областям полимера. Газопроницаемость стереорегулярных полимеров [15] понижена вследствие кристалличности. При температуре фазового перехода НК [16], гуттаперчи [17] и силоксановых каучуков [18] резко изменяются газопроницаемость и энергия активации процесса.

Особенностью бинарных систем с кристаллическими полимерами в определенном интервале температур и составов является их двухфазность. Установление закономерностей влияния кристаллической фазы на диффузию растворителей в таких системах представляет основную задачу исследования. Сложность ее связана с тем, что при постоянной температуре коэффициент диффузии является функцией двух переменных: состава и доли кристаллической фазы, а последняя в свою очередь зависит от состава системы. Чтобы упростить исследование влияния одного из параметров — состава — проведено исследование диффузии в химически подобных одно- и двухфазных системах.

**Объекты и метод исследования.** Требованиям к объекту исследуемой задачи наиболее соответствуют НК и гуттаперча (ГТ) — *цис*- и *транс*-изомеры полизопрена. Выше 56° [19] оба полимера находятся в одинаковом фазовом состоянии, ниже (до 10°) — в разном: ГТ — в кристаллическом, НК — в аморфном. Для опытов были использованы нефракционированные, очищенные переосаждением образцы НК с характеристической вязкостью  $[\eta]$ , равной 5,2, измеренной в четыреххлористом углероде при 25°, и ГТ [20] с  $[\eta]$  0,7, измеренной в тех же условиях. Образцы полимеров получали испарением 3—5%-ных растворов НК и ГТ в  $\text{CCl}_4$  на ртутной поверхности. Пленки перед опытом обезгаживали в вакууме в течение пяти суток при 25°. В качестве второго компонента бинарной системы использованы химически чистые *n*-гексан, бензол,  $\text{CCl}_4$ , хлороформ, дихлорэтан и амилацетат.

Диффузию изучали интерференционным микрометодом [21]. Образцы НК для опытов подготовляли описанным ранее способом [1, 2, 6]. Пленку ГТ зажимали между полупрозрачными стеклами, нагревали и в течение нескольких минут выдерживали при 70°. После этого прижимными винтами пленку и стекла приводили в оптический контакт, создавали необходимый клиновый угол и быстро, в течение 10—15 мин., охлаждали до комнатной температуры. При такой термической обработке ГТ находится в  $\beta$ -модификации [19]. Плотность ГТ после получения из раствора равна 0,965  $\text{g/cm}^3$ , а после термической обработки — 0,962  $\text{g/cm}^3$ . Вследствие кристалличности ГТ образцы ее даже в тонких слоях полупрозрачны, интерференционные полосы выявляются плохо, и погрешность измерений в двухфазных системах выше (25—30%).

чем в однофазных. Связь между показателем преломления и составом для систем с НК линейна при всех температурах, а для систем с ГТ линейна только при температурах выше 50°. При более низких температурах наблюдаются незначительные по величине отклонения от линейной зависимости. Коэффициенты взаимодиффузии рассчитывали из кривых распределения концентрации по расстоянию методом Матано — Больцмана.

Опытные данные. На рис. 1 представлены типичные результаты измерений. Для удобства сопоставления скорости диффузии в системах с НК и ГТ на рис. 1 приведены кривые  $D(\phi)$  только для четырех температур. Общий характер изменения коэффициента взаимодиффузии от состава для этих систем одинаков и не отличается от результатов, полу-

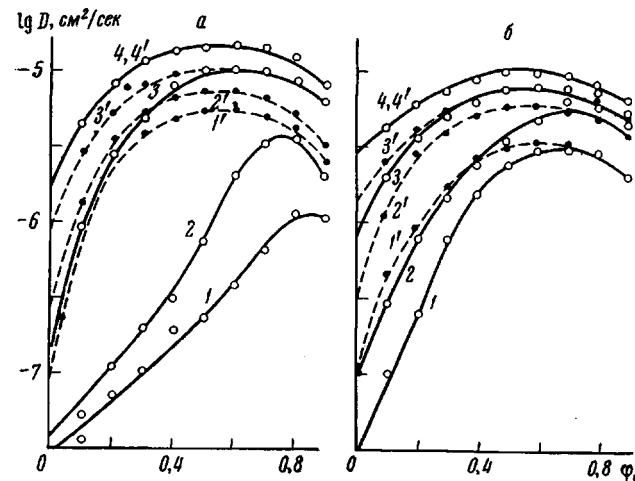


Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава ( $\phi_1$  — объемная доля растворителя) систем:

*a* — ГТ — бензол (сплошные) и НК — бензол (пунктирные) кривые. Температура 1, 1' — 20; 2, 2' — 30; 3, 3' — 50; 4, 4' — 70°;  
*b* — ГТ —  $CCl_4$  (сплошные), НК —  $CCl_4$  (пунктирные) кривые. Температура 1, 1' — 20; 2, 2' — 40; 3, 3' — 60; 4, 4' — 80°

ченных для систем с другими полимерами [1—6]. Однако между диффузией в одно- и двухфазных системах наблюдаются некоторые различия.

Опытные данные, полученные в результате исследования, можно кратко резюмировать следующим образом.

1. Выше 60° коэффициенты взаимодиффузии систем в пределах погрешности измерений зависят только от природы растворителя, но не полимера.

2. При 60° кривые  $D(\phi)$  для систем с НК и ГТ и данным растворителем совпадают лишь в области высоких концентраций растворителя. При низких концентрациях кривые  $D(\phi)$  для систем с НК располагаются несколько выше кривых для систем с ГТ. Концентрация, при которой начинают сказываться природа полимера и величина разности между коэффициентами взаимодиффузии, зависит от типа растворителя. Она меньше для систем с  $CCl_4$  и хлороформом и больше для остальных растворителей.

3. При понижении температуры разность между коэффициентами взаимодиффузии одно- (НК) и двухфазных (ГТ) систем увеличивается, при 20°, например, они различаются в 30—60 раз. Концентрация, при которой эта разность исчезает по мере понижения температуры, увеличивается. Кривые  $D(\phi)$  для некоторых систем с ГТ в этих условиях имеют точки перегиба.

4. По сравнению с однофазными системами максимум на кривых  $D(\phi)$  двухфазных систем тем более резко выражен и тем сильнее смешев в сторону ординаты растворителя, чем ниже температура.

5. Для систем с ГТ в отличие от НК распределение кривых в «температурно-концентрационном поле» неравномерно. Совокупность кривых для систем с ГТ можно разделить на две группы, соответствующие двум температурным зонам: высокотемпературную (выше 50°) и низкотемпературную (ниже 50°). Наличие этих зон более четко выявляется на рис. 2, где для сравнения приведена зависимость коэффициентов самодиффузии растворителей от температуры как в ГТ, так и в НК. В координатах  $\lg D_1 - 1/T$  для систем с НК получаются прямые, а для систем с ГТ

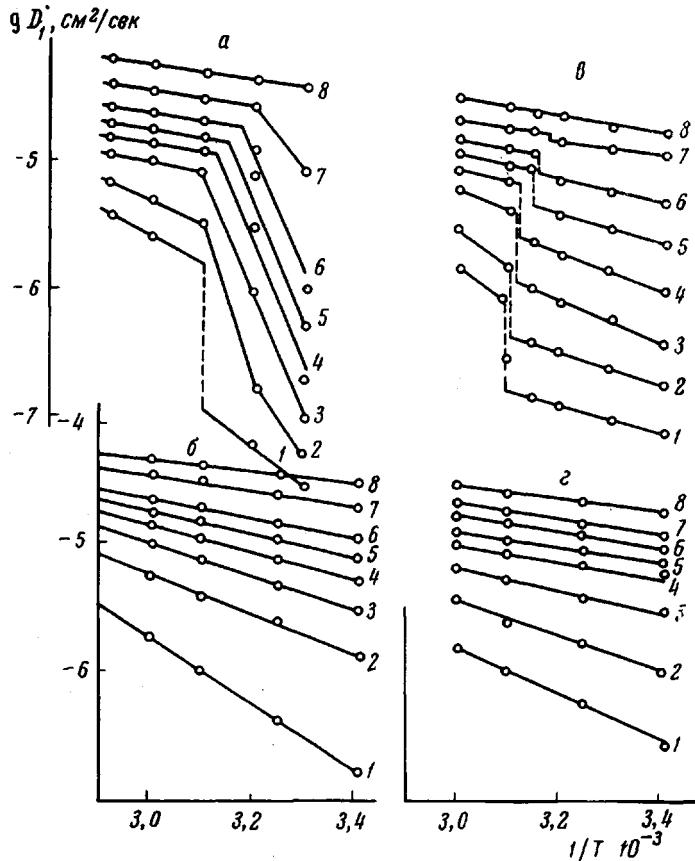


Рис. 2. Зависимость коэффициентов самодиффузии растворителей от температуры в системах:

*a* — ГТ — *n*-гексан; *b* — НК — *n*-гексан; *c* — ГТ — хлороформ; *d* — НК — хлороформ. Объемная доля растворителя: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 0,2; 4 — 0,3; 5 — 0,4; 6 — 0,5; 7 — 0,7; 8 — 1,0

этая зависимость имеет более сложный характер. Вид температурной зависимости коэффициентов самодиффузии в системах с ГТ подобен такой для коэффициентов взаимодиффузии [20].

6. В соответствии со скоростью диффузии в системах с ГТ и ее температурной зависимостью все исследованные растворители делятся на две группы. В первой — бензол, *n*-гексан, дихлорэтан и амилацетат — при определенных температурах происходит скачкообразное изменение температурного коэффициента взаимо- и самодиффузии (излом на кривых  $\lg D_1 - 1/T$ ). Исключение составляет только температурная зависимость коэффициентов диффузии, экстраполированных к нулевому содержанию растворителя в системе, где при температуре около 50° происходит скачкообразное изменение коэффициента диффузии (разрыв кривой  $\lg D_1 - 1/T$ ). Во второй группе —  $\text{CCl}_4$  и хлороформ — почти при всех составах также происходит резкое изменение самого коэффициента

диффузии. В действительности, значительное изменение коэффициентов диффузии в системах с растворителями второй группы происходит в пределах  $\sim 5^\circ$ , но для большей наглядности на рис. 2 пунктиром показан скачок коэффициента диффузии. В системах с растворителями первой группы температурный коэффициент (эффективная энергия активации) в низкотемпературной зоне много больше (30—60 ккал) при небольшом содержании растворителя, чем в высокотемпературной (не более 10 ккал). В системах с растворителями второй группы температурный коэффициент в указанных температурных зонах почти одинаков.

7. С увеличением содержания растворителя точка излома и разрыва на кривых  $\lg D_i - 1/T$  для систем с ГТ смещается в сторону низких температур, как показано на рис. 2.

Зависимость коэффициента диффузии от состава в однофазных системах. Для описания изменения коэффициента самодиффузии низкомолекулярного компонента в бинарной системе от состава использовали уравнение Фуджиты [22, 23]

$$\ln \frac{D_i}{D_{\varphi_1=0}} = \frac{B}{\psi_2(O, T)} \left( \frac{\frac{\beta}{\psi_2(O, T)} \varphi_1}{1 + \frac{\beta}{\psi_2(O, T)} \varphi_1} \right), \quad (1)$$

где  $D_i$  — коэффициент самодиффузии растворителя,  $D_{\varphi_1=0}$  — коэффициент самодиффузии при  $\varphi_1 = 0$ ,  $\psi_2(O, T)$  — доля свободного объема в чистом полимере,  $B$  — постоянная, а  $\beta = \psi_1(O, T) - \psi_2(O, T)$  ( $\psi_1(O, T)$  — доля свободного объема в чистом растворителе). Уравнение (1) хорошо описывает зависимость коэффициента самодиффузии растворителей от состава однофазных бинарных систем [2, 6, 24, 25].

Уравнение (1) записано в форме, несколько отличной от авторской [23], поскольку отношение параметров этого уравнения  $B/\psi_2(O, T)$  и  $\beta/\psi_2(O, T)$  можно непосредственно определять из графика, соответствующего линейной форме уравнения (1):

$$\ln \frac{\frac{\varphi_1}{D_i}}{D_{\varphi_1=0}} = \frac{[\psi_2(O, T)]^2}{B\beta} + \frac{\psi_2(O, T)}{B} \varphi_1. \quad (2)$$

На рис. 3 в координатах, соответствующих уравнению (2), представлена часть опытных данных для однофазных систем (НК-растворитель).

Параметры уравнения (1) для систем НК-растворители

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$\psi_2(O, T)$	$\beta$	$B$	$-\lg D_{\varphi_1=0}, \text{см}^2/\text{сек}$
<i>n</i> -Гексан	20	0,062	0,198	0,445	6,8
	35	0,068	0,184	0,445	6,4
	50	0,074	0,207	0,405	6,0
Бензол	20	—	0,285	0,37	7,0
	35	—	0,27	0,35	6,4
	50	—	0,25	0,33	6,1
$\text{CCl}_4$	20	—	0,22	0,36	7,0
	35	—	0,27	0,35	6,7
	50	—	0,33	0,35	6,4
Хлороформ	20	—	0,34	0,4	7,0
	35	—	0,30	0,39	6,6
	50	—	0,33	0,34	6,2
Дихлорэтан	20	—	0,198	0,36	6,7
Амилацетат	20	—	0,147	0,30	6,6

Этрезок, отсекаемый на оси ординат, равен  $[\psi_2(O, T)]^2 / B\beta$ , а угловой коэффициент прямой равен  $\psi_2(O, T) / \bar{B}$ . Из этих данных, зная величину одного из параметров, можно определить значения остальных. В предыдущих работах [2, 6] было показано, что доля свободного объема в чистом полимере, найденная из диффузионных измерений, близка к рассчитанной по уравнению

$$\psi_2(O, T) = \psi_2(O, T_c) + \kappa(T - T_c), \quad (3)$$

где  $\psi_2(O, T_c)$  — доля свободного объема в полимере при температуре стеклования  $T_c$ , а  $\kappa$  — разность между коэффициентами термического расширения полимера выше и ниже температуры стеклования. Среднее значение  $\psi_2(O, T_c)$  для многих

исследованных систем равно 0,025, а  $\kappa$  равно  $4,8 \cdot 10^{-4} \text{ град}^{-1}$  [24]. Используя уравнение (3) с указанными значениями  $\psi_2(O, T_c)$  и  $\kappa$ , рассчитали параметры уравнения (1). Они представлены в таблице.

Поскольку выше  $60^\circ$  в пределах погрешности измерений коэффициенты взаимодиффузии не зависят от природы полимера, уравнение (1) в одинаковой степени и с одними и теми же параметрами описывает изменение коэффициента самодиффузии растворителя в обоих полимерах. Этот результат свидетельствует о том, что в одинаковом фазовом состоянии при равных условиях в химически подобных системах коэффициент диффузии не зависит от структуры мономерного звена. Незначительное различие между коэффициентами диффузии в системах с НК и ГТ при  $60^\circ$  и небольшом содержании растворителя обусловлено сохранением в концентрированных растворах ГТ большей локальной упорядоченности в расположении цепей. Незначительное различие между коэффициентами диффузии в системах с НК и ГТ при  $60^\circ$  и небольшом содержании растворителя обусловлено сохранением в концентрированных растворах ГТ большей локальной упорядоченности в расположении цепей.

Рис. 3. Зависимость коэффициента самодиффузии бензола (a) и  $\text{CCl}_4$  (б) от состава систем с НК в координатах, соответствующих уравнению (2). Температура: 1 — 20, 2 — 35, 3 —  $50^\circ$

чем в растворах с НК. Это является следствием разницы температур плавления ГТ и НК: температура опыта ( $60^\circ$ ) на  $4^\circ$  выше температуры плавления  $\beta$ -модификации ГТ и на  $50^\circ$  выше температуры плавления НК.

Зависимость коэффициента диффузии от состава в двухфазных системах. Ниже  $56^\circ$  бинарные системы с ГТ в отличие от НК в определенных интервалах концентраций двухфазны. К ним уравнение (1) неприменимо. В таких системах, кристаллическая фаза которых непроницаема для растворителя, доля свободного объема меньше, чем в однофазной, на долю кристаллической фазы.

В двухфазной системе при неизменной температуре состав жидкой фазы постоянен. При увеличении содержания растворителя увеличивается лишь ее количество при одновременном уменьшении числа и размеров кристаллов. Следовательно, изменение коэффициента диффузии в таких системах в отличие от однофазных обусловлено как изменением общего состава, так и количества кристаллической фазы. Для оценки влияния кристаллической фазы и исключения влияния состава на диффузию сопоставим данные двухфазных (ГТ-растворитель) и однофазных (НК-растворитель) систем.

На рис. 4 приведено отношение коэффициентов диффузии растворителей, диффундирующих в НК и ГТ в зависимости от состава. Общий ха-

рактер кривых и их изменение с температурой одинаковы для всех изученных систем. Разница в коэффициентах диффузии уменьшается по мере увеличения температуры и содержания растворителя в системе. Для растворителей первой группы эта разность тем больше, чем ниже температура, а для растворителей второй изменяется с температурой менее заметно, за исключением температур, близких к температуре фазового перехода ГТ. На кривых, соответствующих 20 и 30°, имеется характерный

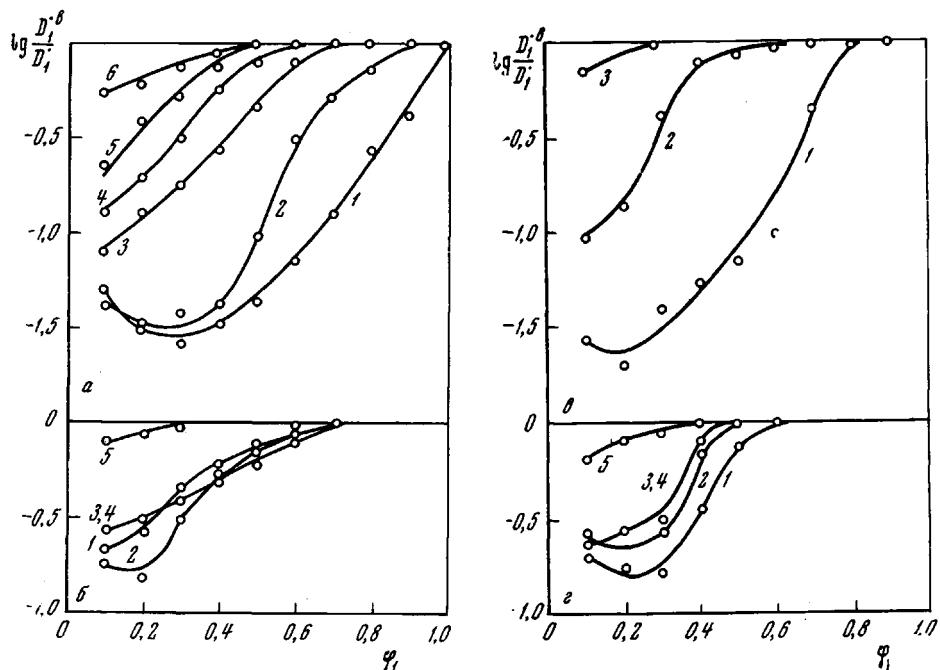


Рис. 4. Зависимость отношения коэффициентов диффузии от состава систем с ГТ и НК:

а — бензол, б — CCl<sub>4</sub>; 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 45; 5 — 50; 6 — 60°; в — н-гексан: 1 — 30; 2 — 40; 3 — 50°; г — хлороформ; 1 — 20; 2 — 30; 3 — 40; 4 — 45; 5 — 50°

минимум в области небольших концентраций растворителя, вероятно, связанный с увеличением доли кристаллической фазы [26, 27].

Фазовый переход в чистом веществе при неизменном давлении происходит при постоянной температуре и вызывает скачкообразное изменение ряда свойств и, в частности, скорости диффузии (кривые 1 на рис. 2, а, в). В бинарных системах, компоненты которой в кристаллическом состоянии взаимно нерастворимы, в определенном интервале изменения общего состава при  $T = \text{const}$  или температуры при  $\varphi = \text{const}$  происходит постепенное изменение количества кристаллической фазы и раствора и в соответствии с принципами непрерывности непрерывное изменение свойств. Из опытных данных следует, что изотермический переход от двухфазной системы к однофазной происходит непрерывно (рис. 1). При  $\varphi = \text{const}$  фазовый переход вызывает резкое изменение температурного коэффициента в системах с растворителями первой группы и почти скачкообразное изменение коэффициентов диффузии — с растворителями второй (рис. 2).

Свойства раствора во многом определяются энергией взаимодействия между молекулами компонентов. В этом, вероятно, необходимо искать причину, вызывающую более сильное уменьшение коэффициентов диффузии растворителей первой группы в двухфазных системах по сравнению с растворителями второй группы.

Из литературных данных [28] известно, что  $\text{CCl}_4$  и хлороформ растворяют НК с выделением тепла, в то время как остальные растворители — с поглощением. Ввиду химического подобия НК и ГТ можно предположить аналогичные тепловые эффекты и при растворении аморфной ГТ в указанных растворителях.

Для растворителей первой группы это приводит к образованию ассоциатов макромолекул гуттаперчи, затрудняющих диффузионное перемещение молекул; а для растворителей второй — влияние микронеоднородности системы на диффузию оказывается меньшим. Поэтому в системах с отрицательными тепловыми эффектами растворения при фазовом переходе свойства изменяются менее значительно по сравнению с системами, в которых теплота растворения положительна. Следствием этого является излом на кривой  $\lg D_1 - 1/T$  для растворителей первой группы и разрыв — для растворителей второй.

## Выводы

Интерференционным микрометодом изучена диффузия растворителей в натуральном каучуке и гуттаперче. Установлено, что в однофазных системах коэффициенты взаимо- и самодиффузии зависят от природы растворителя, но не от полимера; в двухфазных системах коэффициент диффузии тем меньше, чем больше доля кристаллической фазы; при температуре фазового перехода в системах с бензолом,  $\pi$ -гексаном, дихлорэтаном и амилацетатом происходит резкое изменение температурного коэффициента диффузии, а в системах с  $\text{CCl}_4$  и хлороформом — почти скачкообразное изменение коэффициента диффузии.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
9 VI 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
2. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
3. В. К. Громов, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 7, 802, 1965.
4. В. К. Громов, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, С. С. Воюцкий, Высокомолек. соед., 7, 2117, 1965.
5. В. К. Громов, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, С. С. Воюцкий, Докл. АН СССР, 165, 347, 1965.
6. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1908, 1966.
7. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 8, 2091, 1966.
8. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. И. Коробко, Высокомолек. соед., 7, 593, 1965.
9. С. А. Рейтлингер, Успехи химии, 20, 213, 1951.
10. С. А. Рейтлингер, Успехи химии и технологии полимеров, сб. 3, 1960, стр. 184.
11. С. А. Рейтлингер И. Г. Ярхо, Коллоидн. ж., 17, 387, 1955.
12. H. Alter, J. Polymer Sci., 57, 925, 1962.
13. Л. А. Волкова, М. В. Волькенштейн, Физика твердого тела, 1, 1272, 1959.
14. C. E. Rogers, V. Stannett, M. Szwarc, Tappi, 44, 745, 1961.
15. D. Jeschke, H. A. Stuart, Z. Naturforsch., 16a, 37, 1961.
16. P. M. Doty, W. H. Aiken, H. Mark, Industr. Engng Chem., 38, 788, 1946.
17. G. J. Von Amerongen, J. Polymer Sci., 2, 381, 1947.
18. R. M. Barrer, H. T. Chio, J. Polymer Sci., C10, 111, 1965.
19. Б. Я. Тейтельбаум, Н. П. Аношина, Высокомолек. соед., 8, 2176, 1966.
20. С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A9, 1739, 1967.
21. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научн. тр. МТИЛП, сб. 30, 1965, стр. 200.
22. A. K. Doolittle, J. Appl. Phys., 22, 1471, 1951; 23, 236, 1952.
23. H. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsumoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
24. H. Fujita, Forsch. Hochpol.-Forsch., 3, 3, 1961.
25. R. S. Moore, J. D. Ferry, J. Phys. Chem., 66, 2699, 1962.
26. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Л. З. Роговина, Коллоидн. ж., 19, 142, 1957.

27. И. И. РАЗИНСКАЯ, Б. П. ШТАРКМАН, П. В. КОЗЛОВ, Высокомолек. соед., 6, 427, 1964.  
28. С. А. ГЛИКМАН, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд-во Саратовск. гос. ун-та, 1959.
- 

COMPARATIVE STUDYING OF DIFFUSION IN ONE-  
AND TWO-PHASE SYSTEMS POLYMER — SOLVENT

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

Summary

Diffusion of solvents in natural rubber and in guttapercha has been studied by interference method. It has been shown experimentally that a) in one-phase system coefficients of mutual and self-diffusion depend on nature of solvent but not polymer; b) in two-phase systems diffusion coefficients are lower for higher content of crystalline phase; c) at temperatures of phase transitions in systems with benzene, *n*-heptane, dichloroethane and amylacetate sharp change of diffusion temperature coefficient, in systems with  $\text{CCl}_4$  and  $\text{CHCl}_3$  jump-like change of diffusion coefficients occur.

---