

УДК 541.64:532.72

**К ВОПРОСУ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ
ЗАВИСИМОСТИ
КОЭФФИЦИЕНТА ДИФФУЗИИ В ПОЛИМЕРАХ**

***O. Ф. Беллев, В. С. Воеводский, Л. М. Безрукавникова,
Б. А. Майзелис***

Проведены исследования проницаемости латексных пленок на основе полизопренового, полихлоропренового и бутадиен-нитрильного каучуков парами ацетона. С помощью предложенного авторами метода расчета концентрационной зависимости коэффициента диффузии определены значения этих коэффициентов для разных концентраций растворителя.

Исследование проницаемости низкомолекулярных веществ через полимеры имеет большой научный и практический интерес. Центральной проблемой изучения диффузии в двухкомпонентной системе является оценка коэффициента диффузии D данной системы. Хорошо известно, что коэффициент диффузии в реальных системах не постоянен и является сложной функцией ряда параметров, в первую очередь концентрации. Нахождение зависимости коэффициента диффузии от концентрации представляет довольно сложную экспериментальную задачу. Разработанные в настоящее время методы определения коэффициента диффузии связаны с измерением градиента концентрации, изучением кривых распределения концентрации по расстоянию, измерения кинетики поглощения растворителя полимером [1–6]. Для этого используют оптические методы, методы срезов, метод меченых атомов и т. д. В настоящей работе предлагается простой метод определения концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

Пусть пары некоторого растворителя отделены от окружающего пространства полимерной пленкой. В результате сорбции, диффузии и десорбции паров растворителя в окружающее пространство в пленке образуется градиент концентрации. При установившемся состоянии поток растворителя через пленку определяется первым уравнением Фика

$$j = -D(c) \frac{dc}{dx}, \quad (1)$$

где D в общем случае зависит от концентрации; c — концентрация растворителя в точке x . Уравнение (1) можно представить в виде

$$j dx = -D(c) dc \quad (2)$$

При установившемся режиме поток j постоянен по толщине пленки, т. е. не зависит от x . Поэтому если произвести интегрирование уравнения (2) по толщине пленки, то левая часть этого уравнения будет иметь вид

$$\int_0^l j dx = jl, \quad (3)$$

где l — толщина пленки при данном установившемся потоке.

Если $D(c)$ представить как производную по концентрации от некоторой функции $F(c)$, то будем иметь

$$D(c)dc = \frac{dF(c)}{dc} dc = dF(c) \quad (4)$$

После интегрирования (4) по толщине пленки для правой части этого уравнения будем иметь

$$-\int_{c_1}^{c_2} D(c)dc = -\int_{c_1}^{c_2} dF(c) = F(c_1) - F(c_2), \quad (5)$$

где c_1 и c_2 — концентрации растворителя в пленке на границах пар — полимер и полимер — окружающее пространство соответственно. Окончательно вместо уравнения (2) после интегрирования будем иметь уравнение

$$jl = F(c_1) - F(c_2) \quad (6)$$

Очевидно, для малых значений потока j в первом приближении можно принять, что концентрации c_1 и c_2 являются равновесными и определяются только концентрацией паров с той и другой стороны пленки и не зависят от j . При этом в большинстве случаев (при набухании полимера в парах растворителя более 5 %) $F(c_2)$ пренебрежимо мала по сравнению с $F(c_1)$. Поэтому если продифференцировать уравнение (6) по c_1 , будем иметь

$$\frac{d(jl)}{dc_1} = \frac{dF(c_1)}{dc_1} \quad (7)$$

По условию

$$\frac{dF(c)}{dc} = D(c) \quad (8)$$

Окончательно получим

$$\frac{d(jl)}{dc_1} = D(c) \quad (9)$$

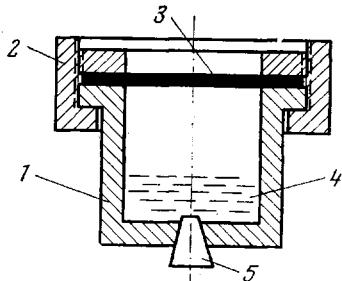
Концентрация c_1 представляет собой, как указывалось выше, равновесную концентрацию растворителя в парах полимера при данных условиях. Поэтому если построить зависимость произведения потока через пленку на ее толщину от разных концентраций c_1 и продифференцировать эту зависимость по c_1 , то получим концентрационную зависимость коэффициента диффузии.

Исследовали пленки, полученные из полизопренового латекса (ПИ), латекса бутадиен-пиритиленового каучука (БНК) и латекса полихлоропренового каучука (ПХК). В качестве растворителя использовали ацетон марки ч.д.а. Эксперимент проводили на установке, схема которой представлена на рис. 1. Данная установка может быть использована для исследования проницаемости пленок как жидкостью, так иарами растворителя. В стеклянную ячейку заливали растворитель, проницаемость паров которого исследовали. Пары растворителя изолировали от окружающего пространства пленкой, которую плотно поджимали к притертой стеклянной поверхности ячейки. Ячейку помещали на аналитические весы, которые фиксировали изменение веса в результате проницаемости паров растворителя через пленку. Для предотвращения конденсации паров растворителя над ячейкой последнюю непрерывно обдували потоком воздуха. Ячейку и весы термостатировали с точностью $\pm 1^\circ\text{K}$. В процессе контакта сарами растворителя пленка набухала и, следовательно, увеличивала свои линейные размеры. Для точного определения площади поверхности, необходимой для расчета потока j , пленку после опыта взвешивали, ее весовое набухание пересчитывали в объемное и делали поправку на увеличение площади поверхности, предполагая изотропность процесса набухания. Концентрацию растворителя в пленке c_1 рассчитывали определением равновесного набухания пленки в парах этого растворителя на торсионных весах. Разные равновесные концентрации растворителя c_1 создавали смешением последнего с нелетучим компонентом. При исследовании проницаемости ацетона для создания различной концентрации насыщенных паров его смешивали с каучуком СКФ-26 в заданных весовых соотношениях. Вначале на выше-

описанной установке была проверена справедливость допущения того, что c_1 и c_2 в наших условиях являются равновесными, т. е. не зависят от j . Если это справедливо, то, согласно уравнению (6), произведение jl не должно меняться при данных условиях от толщины пленки. Экспериментальная проверка подтвердила это предположение, т. е. при изменении толщины пленки на порядок произведение jl в пределах ошибки оставалось постоянным.

На рис. 2, а приведены экспериментальные данные зависимости логарифма произведения jl от концентрации паров растворителя для пленок

Рис. 1. Схема установки:
1 — стеклянная ячейка,
2 — поджимающее кольцо,
3 — пленка, 4 — растворитель,
5 — кран-пробка



трех выбранных полимеров: ПИ, БНК и ПХК. Видно, что эти зависимости имеют линейный характер, т. е. могут быть записаны в виде

$$jl = \exp(a_i c + b_i) \quad (10)$$

После дифференцирования и при условии

$$\frac{d}{dc_i} [\exp(ac + b)] = D(c_i), \quad (11)$$

имеем

$$D_i(c) = a_i \exp(a_i c + b_i) \quad (12)$$

Обозначая $a \cdot \exp b$ через D_0 , окончательно имеем

$$D_i(c) = D_0 \exp(a_i c) \quad (13)$$

Эта зависимость для исследованных пленок представлена на рис. 2, б, откуда были определены коэффициенты D_0 и a . В связи с тем, что экспери-

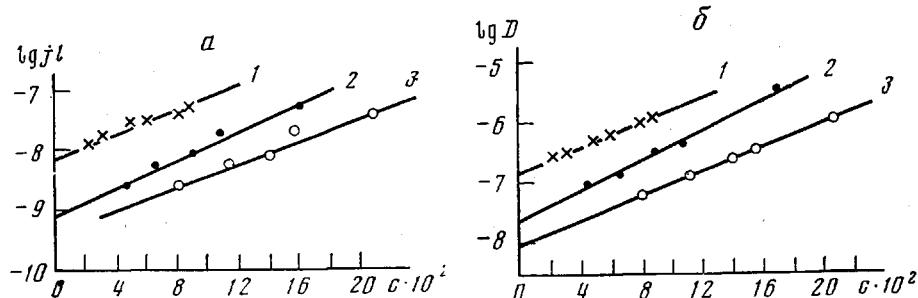


Рис. 2. Зависимости $\lg(jl)$ (а) и $\lg D$ (б) от концентрации растворителя для латексных пленок, полученных на основе следующих каучуков: ПИ (1), ПХК (2) и БНК (3)

ментальное определение коэффициентов диффузии сопровождается значительным разбросом данных, проводили математическую обработку результатов измерений. Определяли среднеквадратичное отклонение и по

нему рассчитывали границы доверительного интервала при заданной степени надежности ($P=0,99$). Эти данные приведены ниже.

Латексные пленки на основе каучуков	ПИ	БНК	ПХК
$a, \text{см}^3/\text{г}$	$23,0 \pm 1,3$	$23,0 \pm 1,4$	$28,8 \pm 1,8$
$D_0, \text{см}^2/\text{сек}$	$(1,6 \pm 0,3) \cdot 10^{-7}$	$(9,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-9}$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-8}$

Полученный характер зависимости коэффициента диффузии от концентрации имеет вид, аналогичный полученному более сложными методами [7, 8]. Полученное значение коэффициента D_0 для пленок из латекса полизопренового каучука согласуется с литературными данными [5].

Научно-исследовательский институт
резиновых и латексных изделий

Поступила в редакцию
20 X 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
2. Diffusion in Polymers, ed. J. Crank, G. S. Park, London – New York, 1968.
3. Г. И. Сарсер, Н. Г. Калинин, Физико-химическая механика материалов, 9, 116, 1973.
4. А. А. Лукутцов, И. А. Коршунов, Н. Ф. Новоторов, Высокомолек. соед., A15, 1660, 1973.
5. J. E. Curry, M. D. Mc. Kinley, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 2209, 1973.
6. D. A. Blakadder, J. S. Keniry, J. Appl. Polymer Sci., 16, 2141, 1972.
7. A. Aitken, R. M. Barrer, Trans. Faraday Soc., 51, 116, 1955.
8. К. Роджерс, Конструкционные свойства пластмасс, «Химия», 1967, стр. 193.