

УДК 541.64:533.15

О ВОЗМОЖНОМ МЕХАНИЗМЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ ДИФФУЗИИ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ГАЗОВ В ПОЛИМЕРАХ

Бруев А. С.

Рассматриваются особенности диффузии несферических молекул в полимерных пленках. Показано, что корреляция между направлением диффузионного скачка и ориентацией молекулы в случае двухатомных и линейных молекул может приводить к увеличению скорости диффузионного переноса. Полученные результаты согласуются с экспериментальными данными по диффузии молекулярных газов в полимерах.

Изучение природы селективности газопереноса в полимерах представляет несомненный интерес. В частности, данные по диффузии в полупроницаемых полимерных пленках необходимы во многих технологических процессах разделения смесей газов и изотопов. Наиболее распространенной моделью проницаемости через полимерную мембрану, как известно, является диффузионная модель, согласно которой после растворения проникающего газа в материале мембранны происходит диффузионный перенос молекул растворенного газа. Считают, что сам процесс разделения мембраной является свидетельством диффузионного переноса.

Исследования по селективности диффузии показали, что диффузионный перенос в полимерах зависит от характера взаимодействия диффундирующих молекул с молекулами среды. При рассмотрении диффузии молекул, в отличие от атомов, необходимо учитывать их внутренние степени свободы и обусловленную наличием этих степеней свободы несферичность взаимодействия диффундирующих молекул с молекулами полимера. Благодаря несферичному характеру молекулярного поля сил для молекулы, находящейся в произвольной ячейке матрицы, в которой происходит диффузия, существует направление наиболее вероятного скачка (неизотропность вылета). Для линейных молекул это направление совпадает с осью молекулы. Если помимо неизотропности вылета возникает также и память об ориентации молекулы, т. е. частица, находясь в произвольной ячейке матрицы «помнит» о том, какой она обладала ориентацией перед диффузионным скачком, то может возникнуть корреляция направлений диффузионных скачков. Поскольку такая корреляция обусловлена именно особенностями взаимодействия диффундирующих частиц с молекулами полимера, то ясно, что она во многом будет определять степень селективности процесса диффузии.

Целью настоящей работы является феноменологическое описание возможной корреляции между диффузионными скачками, обусловленной их несферичностью. Следует отметить, что последовательный учет внутренних степеней свободы в кинетике диффузионных процессов наталкивается на большие трудности принципиального характера. Даже в наиболее простом случае — при описании процессов переноса в разреженных газах — теория далека от своего завершения [1]. Строгое описание корреляционных эффектов при диффузии должно основываться на применении цепочек интегро-дифференциальных уравнений Боголюбова для много-

частичных функций распределения [2]. Однако предварительно целесообразно провести феноменологическое рассмотрение эффекта. Поскольку изучаемый эффект — корреляция направлений диффузионных скачков несферических молекул — должен зависеть от точечной симметрии диффундирующих молекул, достоверную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия можно получить, основываясь на свойствах симметрии этого взаимодействия даже в рамках простой феноменологической теории.

Как известно [3], в случае малых градиентов плотности (концентрации) выражение для коэффициента диффузии в изотропной среде выглядит следующим образом:

$$D = 1/6 \langle R^2 \rangle, \quad \langle \dots \rangle = \int dR \dots A, \quad (1)$$

где R — вектор перемещения частицы за единицу времени. Интеграл в уравнении (1) определен с функцией A , которая является усредненной по внутренним степеням свободы плотностью вероятности перемещения частицы на расстояние R в единицу времени. При таком рассмотрении мы считаем функцию распределения по внутренним степеням свободы равновесной, т. е. пренебрегаем неравновесными по ориентации членами, возникающими из-за наличия макроскопической неоднородности. В газах такое предположение означает пренебрежение зависимостью функции распределения от ориентации вектора вращательного момента. Такие члены обычно малы и их следует учитывать только в том случае, если они объясняют качественно новые явления — увеличение коэффициентов переноса газов во внешних полях [4].

Пусть за рассматриваемый интервал времени движение частицы является последовательностью Γ элементарных скачков и, следовательно, $A = -A(R, \Gamma)$. Мы рассматриваем случай малых градиентов плотности, так что $\Gamma \gg 1$. Функция $A(R, \Gamma)$ при $\Gamma \gg 1$ удовлетворяет известному уравнению Фоккера — Планка. Решение этого уравнения имеет простой вид (функция Гаусса) только при отсутствии корреляционных эффектов [3]. Для феноменологического описания эффекта воспользуемся методом корреляционной матрицы аналогично тому, как рассматриваются корреляционные эффекты при диффузии в твердом теле [5] — [8].

Для первого момента функции распределения $A(R, \Gamma)$ имеем

$$\langle R^2 \rangle = \sum_{i=1}^x \langle \Delta^{(i)2} \rangle + 2 \sum_{i < j} \langle \Delta^{(i)} \Delta^{(j)} \rangle, \quad (2)$$

где правило вычисления средних определено в соответствии с соотношением (1), $\Delta^{(i)}$ — приращение вектора перемещения при i -м скачке. Скалярное произведение $\langle \Delta^{(i)} \Delta^{(j)} \rangle$ в уравнении (2), учитывая корреляцию направлений скачков, запишем в виде

$$\langle \Delta^{(i)} \Delta^{(j)} \rangle = \delta^{ij} \langle e^{(i)} e^{(j)} \rangle, \quad (3)$$

где δ — величина среднего диффузионного скачка, $e^{(i)}$ — единичный вектор, совпадающий по направлению с i -м диффузионным скачком. Введем матрицу корреляции $T^{(i)}$ следующим образом. Пусть матрица $T^{(i)}$ при умножении на вектор $e^{(i+1)}$ с составляющими, выраженными в системе $(i+1)$ -го скачка, преобразует его в вектор $e^{(i+1)}$ в системе отсчета i -го скачка. Используя матрицы $T^{(i)}$, имеем

$$\langle e^{(i)} e^{(j)} \rangle = \langle T^{(i)} \dots T^{(j)} \rangle_{33}, \quad (4)$$

где подстрочный индекс означает элемент 33 матричного произведения. Рассмотрим приближение, в котором рассматривается корреляция только между $(i-1)$ - i - $(i+1)$ -м последовательными скачками. В этом приближении многомерные интегралы в уравнении (4) выражаются через про-

изведение соответствующих одномерных интегралов $\langle T^{(i)} \rangle = \langle T \rangle$. Используя формулы (2) – (4), получаем

$$\langle R^2 \rangle = \Gamma \delta^2 \left[(E+G)(E-G)^{-1} - \frac{2}{\Gamma} G(E-G^T)(E-G)^{-2} \right]_{ss}, \quad (5)$$

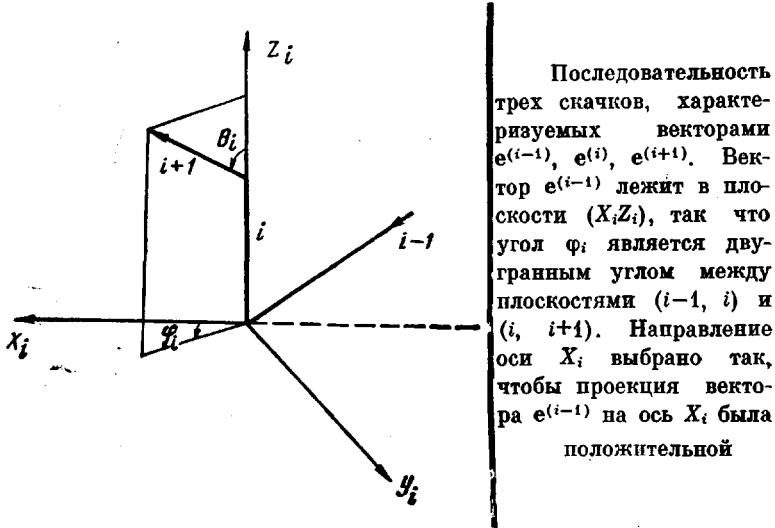
где E – единичная матрица, $G = \langle T \rangle$. В соответствии с уравнением (5) выражение для эффективного диффузационного скачка с учетом корреляции принимает следующий вид:

$$\delta_{\text{eff}}^2 = \delta^2 \left[(E+G)(E-G)^{-1} - \frac{2}{\Gamma} G(E-G^T)(E-G)^{-2} \right]_{ss} \quad (6)$$

При $\Gamma \gg 1$ в уравнении (5) можно ограничиться членом, линейным по Γ

$$\langle R^2 \rangle = \Gamma \delta^2 [(E+G)(E-G)^{-1}]_{ss} \quad (7)$$

Определим теперь явный вид матрицы корреляции $T^{(i)}$. Пусть в выбранной системе координат для i -го скачка (рисунок) углы θ_i и ϕ_i задают на-



правление $(i+1)$ -го скачка. Матрица $T^{(i)}$ является матрицей поворота [9], углы Эйлера $\omega_i = (\alpha_i, \beta_i, \gamma_i)$ которого равны

$$\alpha_i = \phi_i, \beta_i = \theta_i, \gamma_i = \text{произведен} \quad (8)$$

В дальнейшем для определенности положим $\gamma_i = \pi$. Представим матрицу $T^{(i)}$ в виде суммы

$$T^{(i)} = T_i^{(+)} + T_i^{(-)}, \quad (9)$$

где элементы матрицы $T_i^{(+)}$ являются четными функциями, а элементы матрицы $T_i^{(-)}$ – нечетными функциями аргумента ϕ_i . Легко убедиться непосредственной проверкой, что $T_i^{(+)} T_i^{(-)} = T_i^{(-)} T_i^{(+)} = 0$. Выражение для множителя $f^{(0)} = [(E+G)(E-G)^{-1}]_{ss}$ (индекс (0) характеризует приближение по параметру $1/\Gamma$) преобразуем следующим образом:

$$f^{(0)} = [(E+G^{(+)}) (E-G^{(+)})^{-1} (E+G^{(-)}) (E-G^{(-)})^{-1}]_{ss}, \quad (10)$$

Матрицы $G^{(\pm)}$ представим в диагональной форме

$$B^{(\pm)} G^{(\pm)} A^{(\pm)} = \Lambda^{(\pm)}, \quad (11)$$

где $\Lambda^{(\pm)}$ – диагональные матрицы собственных значений $\lambda_k^{(\pm)}$ матрицы $G^{(\pm)}$, $A^{(\pm)} = [B^{(\pm)}]^{-1}$ – матрицы собственных векторов матрицы $G^{(\pm)}$ (см.

Приложение). Подставив выражение (11) в выражение (10), получаем

$$f^{(0)} = A_{sr}^{(+)} \frac{1+\lambda_r^{(+)}}{1-\lambda_r^{(+)}} B_{rs}^{(+)} A_{st}^{(-)} \frac{1+\lambda_t^{(-)}}{1-\lambda_t^{(-)}} B_{ts}^{(-)} \quad (12)$$

Упростив выражение (12), находим

$$f^{(0)} = \frac{(1-G_{11})(1+G_{33}) + G_{31}G_{13} + 4G_{12}G_{23}G_{31}(1-G_{12}G_{21})^{-1}}{(1-G_{11})(1-G_{33}) - G_{31}G_{13}}, \quad (13)$$

где G_{mn} — элементы матрицы $G = \langle T \rangle$. Аналогичным образом для $f^{(1)}$ из выражения (5) получаем

$$f^{(1)} = -2 \frac{(1-G_{11})[(1-G_{11})G_{33} + G_{31}G_{13}] - G_{12}G_{23}G_{31}[1-G_{11}G_{33} + G_{31}G_{13}] \times}{[(1-G_{11})(1-G_{33}) - G_{31}G_{13}]^2} \times (1-G_{12}G_{21})^{-2} \quad (14)$$

Приближение корреляции пар последовательных скачков соответствует следующему выражению для вероятности перемещения:

$$A = \prod_{i=1}^r A_i, \quad A_i = A(\theta_i) \quad (15)$$

(В отсутствие внешнего поля скалярность функции A_i приводит к тому, что она может зависеть лишь от угла θ_i .) В этом случае выражения для $f^{(0)}$ и $f^{(1)}$ значительно упрощаются

$$\begin{aligned} f^{(0)} &= \frac{1+G_{33}}{1-G_{33}} = \frac{1+\langle \cos \theta \rangle}{1-\langle \cos \theta \rangle} \\ f^{(1)} &= -2 \frac{G_{33}}{(1-G_{33})^2} = -2 \frac{\langle \cos \theta \rangle}{[1-\langle \cos \theta \rangle]^2} \end{aligned} \quad (16)$$

Из полученных выражений (16) видно, что величина эффективного диффузационного скачка изменяется при учете несферического взаимодействия диффундирующей молекулы с молекулами среды, подобно тому как изменяется длина статистического сегмента в молекуле полимера с увеличением потенциальных барьеров, ограничивающих свободу вращения в полимерной цепочке [10]. Для расчета средних в выражениях (16) воспользуемся методом конфигурационного усреднения, известным в статистической механике макромолекул [11].

Представим функцию $A(R, \Gamma)$ следующим образом:

$$\begin{aligned} A(R, \Gamma) &= \frac{Z_{R,\Gamma}}{Z_\Gamma} \\ Z_{R,\Gamma} &= (8\pi^2)^{-1} \int \dots \int \exp\left(-\frac{E_\Gamma}{T}\right) \frac{d\{\Gamma\}}{dR} \\ Z_\Gamma &= (8\pi^2)^{-1} \int \dots \int \exp\left(-\frac{E_\Gamma}{T}\right) d\{\Gamma\}, \end{aligned} \quad (17)$$

где Z_Γ — конфигурационная статсумма для последовательности Γ диффузационных скачков, $Z_{R,\Gamma}$ — конфигурационная статсумма для последовательности Γ скачков при фиксированном векторе перемещения, энергия E_Γ является функцией конфигурации $\{\Gamma\}$. Применение метода равновесной статистической механики здесь возможно потому, что $\{R^i\}$ отличен от нуля и в отсутствие градиента концентрации, поскольку перемещение растворенной частицы есть следствие теплового движения молекул среды. Однако следует подчеркнуть, что такое рассмотрение возможно только при малых градиентах концентрации.

В приближении корреляции пар скачков конфигурационную энергию можно представить в виде суммы энергий E_i для пар скачков

$$E_{\Gamma} = \sum_{i=1}^{\Gamma-1} E_i, \quad (18)$$

а выражение для $\langle \cos \theta \rangle$ записать следующим образом:

$$\langle x \rangle = Z^{-1} \int_{-1}^{+1} dx x \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) \quad (19)$$

$$Z = \int_{-1}^{+1} dx \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right), \quad x = \cos \theta$$

Из выражений (19) следует, что изменение эффективного диффузионного скачка определяется зависимостью энергии корреляции от взаимной ориентации векторов $e^{(i)}$ и $e^{(i+1)}$, т. е. от $\cos \theta_i$. Представим энергию корреляции E_i в виде разложения в ряд Фурье

$$E_i = \sum_{l=0}^{\infty} a_l^{(i)} \cos^l \theta_i \quad (20)$$

Отметим, что если в разложении (20) отсутствуют члены с нечетными значениями l , то в соответствии с выражением (19) $\langle \cos \theta \rangle = 0$ и эффект пропадает. Покажем, что возможные значения l в выражении (20) зависят от свойств симметрии молекулярного поля.

Пусть единичный вектор $n^{(i)}$ задает направление оси молекулы в i -й ячейке. Используем формулу, известную в сферической тригонометрии

$$\cos \theta_i = \cos \phi_i \cos \theta'_i + \sin \phi_i \sin \theta'_i \cos \alpha, \quad (21)$$

где $\cos \phi_i = e^{(i)} n^{(i)}$, $\cos \theta'_i = n^{(i)} e^{(i+1)}$, α — угол между плоскостью, в которой лежат векторы $e^{(i)}$ и $n^{(i)}$ и плоскостью, в которой лежат векторы $e^{(i+1)}$ и $n^{(i)}$. Энергия корреляции по определению является величиной, не меняющейся при усреднении по всем скачкам. Имея это в виду, а также то, что в рассматриваемом случае угол α с одинаковой вероятностью может принимать любые значения, положим $\alpha = \pi/2$. Для гомоядерных двухатомных молекул (в общем случае для линейных молекул симметрии $D_{\infty h}$) каждому углу θ'_i отвечает угол $\pi - \theta'_i$, поэтому для таких молекул в выражении (20) коэффициенты $a_l^{(i)}$ отличны от нуля только с четными значениями индекса l .

Отметим, что в соответствии с соотношением (21) для возникновения эффекта помимо неизотропности вылета (зависимость энергии корреляции от θ'_i) необходима еще и память об ориентации (зависимость энергии корреляции от β_i).

В случае линейных молекул симметрии $C_{\infty v}$ для расчета $\langle \cos \theta \rangle$ оставим в сумме (20) два первых члена с $l=1, 2$. Получаем

$$E_i = a_1^{(i)} (1 - \cos \theta_i) + a_2^{(i)} (1 - \cos^2 \theta_i) \quad (22)$$

В выражении (22) для удобства мы положили равной нулю корреляционную энергию, соответствующую наиболее вероятному скачку и наиболее вероятной ориентации. Соотношение между коэффициентами a_1 и a_2 определяется степенью несферичности диффундирующих молекул. Так, для двухатомных молекул, у которых ядра не сильно различаются по массе, а межядерное расстояние достаточно большое (CO , NO), $a_2 > a_1$. Для тех двухатомных молекул, у которых ядра существенно разные (HCl , HBr), имеет место обратное соотношение $a_2 < a_1$.

Подставив выражение (22) в формулу (19), находим

$$\langle \cos \theta \rangle = \frac{\exp[p(Z^2+1)]}{2p^{1/2}} \left\{ \frac{\exp 2pZ - \exp(-2pZ)}{\operatorname{Erfip}^{1/2}(Z+1) - \operatorname{Erfip}^{1/2}(Z-1)} - Z \right\}, \quad (23)$$

где $p=a_2/T$, $Z=a_1/2a_2$, $\operatorname{Erfip}X=\int_0^x \exp t^2 dt$ [12]. С помощью выражения (23) в практически важных случаях имеем

$$\begin{aligned} Z \ll 1, \quad p \sim 1 \quad & \langle \cos \theta \rangle \sim Z \left(\frac{p^{1/2} \exp p}{\operatorname{Erfip}^{1/2}} - 1 \right) \\ Z \gg 1, \quad pZ \sim 1 \quad & \langle \cos \theta \rangle \sim \operatorname{cth} 2pZ - (2pZ)^{-1} \end{aligned} \quad (24)$$

Из соотношений (24) видно, что $\langle \cos \theta \rangle > 0$ и, следовательно, для молекул рассматриваемой симметрии ($C_{\infty h}$) корреляция направлений диффузионных скачков способствует переносу.

В случае молекул симметрии $D_{\infty h}$, как было отмечено выше, $\langle \cos \theta \rangle = 0$, и для получения ненулевого результата следует учесть либо корреляцию более высокого порядка (через один скачок), либо искажение симметрии молекулярного поля, обусловленное свойствами матрицы, в которой происходит диффузия. Например, корреляционные эффекты всегда имеют место при вакансационном механизме диффузии меченых атомов замещения [3]. Для полимеров возможное искажение молекулярного поля может также определяться свойствами их надмолекулярной структуры. Например, для некристаллизующихся гибкоцепных полимеров характерны так называемые флюктуационные структуры или микроблоки с определенным временем жизни. В работах [13], [14] для линейных полимеров отмечены складчатые, мицеллярные и глобулярные микроблоки, а также микроблоки, образованные узлами зацепления. Если искажение молекулярного поля, обусловленное наличием дискретных или флюктуационных структур, приводит к эффективной симметрии $C_{\infty h}$, то величина эффективного диффузионного скачка также будет расти.

Интересно сравнить полученные выше результаты с имеющимися данными по диффузии несферических частиц в полимерных пленках [15] – [17], представленными в табл. 1. Для этого укажем на два следствия из полученных соотношений.

Таблица 1
Экспериментальные значения коэффициента диффузии газов в полимерных пленках

Газ	$D \cdot 10^6, \text{ см}^2 \cdot \text{сек}^{-1}$					
	полиэтилен ($\rho=0,964$)	полиэтилен ($\rho=0,914$)	полибутидан	резина	полихлоропрен	полиоксиметилен
CO	0,096	0,332	0,82	1,35	–	–
N ₂	0,093	0,320	0,74	1,10	0,29	0,021
O ₂	0,170	0,460	1,20	1,58	0,43	0,037
CO ₂	0,124	0,372	1,05	1,10	0,27	0,024
HCl	0,802	–	–	–	–	–
CH ₄	0,057	0,193	–	0,89	–	–

1. Независимо от природы матрицы, где происходит диффузия, при условии близости молекулярных масс, молекулы, имеющие симметрию $C_{\infty h}$, должны дифундировать с большей скоростью, чем молекулы симметрии $D_{\infty h}$ (например, $D_{\text{HCl}} > D_{\text{CO}_2}$, $D_{\text{CO}_2} > D_{\text{N}_2}$), которые в свою очередь дифундируют быстрее молекул высокой симметрии Td (например, CH₄).

2. Для молекул симметрии $D_{\infty h}$ коэффициент диффузии должен возрастать с увеличением расстояния между крайними атомами в молекуле,

поскольку в этом случае возрастает несферичность молекулы (например, $D_{O_2} > D_{N_2}$).

Отметим также, что некоторые данные о влиянии особенностей структуры полимера, приводящих к изменению симметрии молекулярного поля, приведены в работе [18].

Несомненный интерес в связи с обсуждаемым эффектом представляют также данные по проницаемости полиэтилена по отношению к изомерам ксиола и гексана [19] – [21], представленные в табл. 2, которые

Таблица 2

Экспериментальные значения проницаемости ПЭ-мембраны

Растворитель	$\frac{p \cdot 25}{\text{мм}\cdot\text{кг}} \frac{\text{мкм}}{\text{м}^2\cdot\text{с}}$	ξ	Растворитель	$\frac{p \cdot 25}{\text{мм}\cdot\text{кг}} \frac{\text{мкм}}{\text{м}^2\cdot\text{с}}$	ξ
<i>o</i> -Ксиол	0,2310	2,33	<i>n</i> -Гексан	0,2760	3,12
<i>m</i> -Ксиол	0,3180	2,56	<i>изо</i> -Гексан	0,0833	2,55
<i>n</i> -Ксиол	0,4060	2,71	Неогексан	0,0028	2,02

Таблица 3

Температурная зависимость [25] коэффициента диффузии

Газ	Показатель α в формуле (25)			
	резина	Perbunaq	Nicar OR 15	бутиловый каучук
H ₂	14,0	26,0	21,0	16,5
N ₂	34,0	40,0	57,0	32,0

свидетельствуют о том, что более несферичные молекулы диффундируют с большей скоростью. В качестве параметра ξ , характеризующего несферичность молекулы, взято отношение продольного и поперечного размеров молекулы.

Следует подчеркнуть, что проведенное сопоставление носит качественный характер, поскольку «геометрические» параметры молекулы также лишь качественно связаны с молекулярными константами, характеризующими несферичный потенциал взаимодействия. Прямыми доказательством существования описанной в работе корреляции направлений диффузионных скачков могут служить эксперименты по изучению активной диффузии в полимерных пленках, стимулированной лазерным излучением [22], поскольку при возбуждении характеристических колебаний определенного типа в структурном звене полимера можно изменить не только степень несферичности молекулярного поля, но и его эффективную симметрию.

Отметим, что множитель f в соответствии с выражениями (16) и (24) зависит от температуры, причем в случае большой несферичности ($Z \gg 1$, $pZ \gg 1$) $f^{(0)} \sim T^{-1}$. Более существенное температурное искажение получается при учете членов в соотношении (5) порядка $1/\Gamma$, поскольку $\Gamma \sim \exp(-Q/T)$ (Q – энергия активации). Экспериментальные исследования [23] – [25] показали, что для больших интервалов изменения температуры нарушается классическая линейная зависимость $\ln D$ от $1/T$. В работе [25] найдено эмпирическое соотношение, удовлетворительно описывающее температурную зависимость коэффициента диффузии гомоядерных двухатомных молекул (H₂ и N₂)

$$D = \text{const } T^{-\alpha} \exp(-Q/T); \quad \alpha > 1 \quad (25)$$

(значения α приведены в табл. 3). Такой характер температурного искажения находится в согласии с полученными результатами, т. е. подтверж-

дает существование корреляционных эффектов при диффузии молекулярных газов в полимерах. А зависимость степени искажения от степени несферичности молекулы ($\alpha_{N_2} > \alpha_{H_2}$) свидетельствует о том, что эта корреляция обусловлена несферичным характером молекулярного поля.

Автор признателен Л. А. Максимову и Н. И. Николаеву за обсуждение работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Матрицы собственных значений и собственных векторов матриц $G^{(\pm)}$ находятся обычным способом и имеют следующий вид:

$$\lambda_1^{(+)} = G_{22}$$

$$\lambda_{2,3}^{(+)} = \frac{1}{2} (G_{11} + G_{33} \pm \sqrt{(G_{11} - G_{33})^2 + 4G_{31}G_{13}})$$

$$A^{(+)} = G_{13}^{-1} \begin{pmatrix} 0 & G_{13} & G_{13} \\ G_{13} & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_2^{(+)} - G_{11} & \lambda_3^{(+)} - G_{11} \end{pmatrix}, \quad B^{(+)} = (\lambda_2^{(+)} - \lambda_3^{(+)})^{-1} \times$$

$$\times \begin{pmatrix} 0 & \lambda_2^{(+)} - \lambda_3^{(+)} & 0 \\ -(\lambda_3^{(+)} - G_{11}) & 0 & G_{13} \\ \lambda_2^{(+)} - G_{11} & 0 & -G_{13} \end{pmatrix}$$

$$\lambda_1^{(-)} = 0, \quad \lambda_{2,3}^{(-)} = \pm \sqrt{G_{12}G_{21}}$$

$$A^{(-)} = \begin{pmatrix} -\frac{G_{23}}{G_{21}} & 1 & 1 \\ 0 & \sqrt{\frac{G_{21}}{G_{12}}} & -\sqrt{\frac{G_{21}}{G_{12}}} \\ 1 & 0 & 0 \end{pmatrix}; \quad B^{(-)} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 1 & \sqrt{\frac{G_{12}}{G_{21}}} & \frac{G_{23}}{G_{21}} \\ 1 & -\sqrt{\frac{G_{12}}{G_{21}}} & \frac{G_{23}}{G_{21}} \end{pmatrix}$$

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 V 1978

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. Ферцигер, Г. Капер, Математическая теория процессов переноса в газах, «Мир», 1976, стр. 297.
- Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гос-техиздат, 1946.
- Дж. Маннинг, Кинетика диффузии атомов в кристаллах, «Мир», 1971.
- Ю. М. Каган, Л. А. Максимов, Ж. эксперим. и теорет. физики, 41, 842, 1961.
- A. D. Le Claire, A. B. Lidiard, Philos. Mag., 1, 518, 1956.
- J. G. Mullen, Phys. Rev., 124, 1723, 1961.
- A. D. Franklin, J. Res. Natl. Bur. Standards, 69A, 301, 1965.
- K. Tharmalingam, A. B. Lidiard, Philos. Mag., 4, 899, 1959.
- Г. Джейфрис, Б. Свирлс, Методы математической физики, «Мир», 1969, стр. 1, 206.
- С. Е. Бреслер, Я. И. Френкель, Ж. техн. физики, 9, 1094, 1939.
- М. В. Болькенштейн, О. Б. Птицын, Ж. техн. физики, 25, 662, 1965.
- Е. Янке, Ф. Эмде, Ф. Леш, Специальные функции, Наука, 1977, стр. 77.
- Г. М. Бартенев, Л. Г. Глухаткина, Высокомолек. соед., A10, 400, 1968.
- Г. М. Бартенев, А. М. Кучерский, Высокомолек. соед., A12, 794, 1970.
- J. Crank, J. S. Park, Diffusion in Polymers, N. Y., 1968.
- А. Л. Штерензон, С. А. Рейтлингер, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., 5, 887, 1963.
- A. S. Michaels, H. J. Bixler, J. Polymer Sci., 50, 413, 1961.
- А. С. Брюев, Н. И. Николаев, Высокомолек. соед., B20, 258, 1978.
- R. G. Binning, R. J. Lee, e.a., Industr. Engng Chem., 53, 45, 1961.
- A. S. Michaels, e.a., Paper Divis. Petrol. Chem. Soc., St. Louis, A35, 22, 1961. Industr. and Engng Chem. Proc. Design Developm., 1, 14, 1962.

21. C. J. Choo, Adv. in Petrol. Chem. Ref., 6, 73, 1962.
 22. A. С. Брюев, Н. И. Николаев, Ж. техн. физики, Письма, 3, 855, 1977.
 23. Г. Я. Рыскин, Ж. техн. физики, 25, 458, 1955.
 24. R. M. Barrer, G. Skirrow, J. Polymer Sci., 3, 549, 1948.
 25. G. J. Van Amerongen, J. Polymer Sci., 3, 307, 1950.
-

ON A POSSIBLE MECHANISM OF SELECTIVITY OF THE DIFFUSION OF MOLECULAR GASES IN POLYMERS

Bruev A. S.

Summary

The diffusion of nonspherical molecules in polymeric films is considered. It is shown that the correlation between the direction of diffusive jump and molecule orientation can lead to the increase of diffusive transfer rate in case of two-atomic and linear molecules. The results obtained are in agreement with the experimental data on the diffusion of molecular gases in polymers.
