

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

## СОЕДИНЕНИЯ

№ 8

1981

УДК 541.64 : 532.72 : 547 (538.141+532)

### ИССЛЕДОВАНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ДИФФУЗИИ В ПЛЕНКИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА И СТИРОЛА

*Васильев С. С., Гвардеева Т. А.*

Установлено, что при набухании пленок поливинилхлорида в бензоле, толуоле и в стироле имеет место непрерывное нарастание коэффициента диффузии растворителей в пленку. При этом характер зависимости коэффициента диффузии от содержания растворителя в пленке существенно различается для указанных растворителей. По мере проникновения их в пленку изменяются и диэлектрические параметры пленки. Поэтому рост коэффициента диффузии может быть объяснен соответствующим уменьшением «структурного фактора»  $g$  для полярных групп ПВХ.

Цель данной работы — найти способ получения информации о влиянии строения органических растворителей на кинетику их диффузии в пленки ПВХ.

Измерения проводили в разных вариантах — по весовому определению количества растворителя, проникающего за определенный промежуток времени в пленку, и по изменению диэлектрических параметров пленки за истекшее время.

При весовом способе измерения предварительно взвешенную пленку, имеющую форму диска диаметром  $2 \cdot 10^{-2}$  м, с первоначальной толщиной  $10^{-4}$  м, периодически помещали в растворитель на определенное время, по истечении которого ее вынимали, отжимали фильтровальной бумагой и взвешивали. При этом контролировали изменение толщины пленки, которое было незначительным, поэтому концентрацию растворителя определяли по соотношению

$$c_p = \Delta p / \Delta p_\infty, \quad (1)$$

где  $\Delta p$  — увеличение веса пленки для времени  $t$ ,  $\Delta p_\infty$  — при достижении полного набухания, т. е. для времени  $t \rightarrow \infty$ .

Параллельное определение диэлектрических параметров  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  пленки показало, что эти величины в рассматриваемом случае возрастают параллельно  $\Delta p^{\frac{1}{2}}$ . Поэтому в дальнейшем проводили систематические измерения  $\epsilon''$  в процессе набухания пленок. При «прерывистых» измерениях набухающую пленку после отжатия ее фильтровальной бумагой помещали в специально сконструированную ячейку, выполненную из фторопласти и предусматривающую герметизацию образца во время измерений. Расчет величин  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  выполняли в соответствии с работой [1]. «Непрерывные» измерения осуществляли по методике [2]. При этом концентрацию растворителя в пленке вычисляли по соотношениям

$$c_{\epsilon''} = \Delta \epsilon'' / \Delta \epsilon_{\infty}'' \quad c_{(\epsilon'')} = (\Delta \epsilon'') / (\Delta \epsilon_{\infty}''), \quad (2)$$

где индекс  $\epsilon''$  означает, что измерение производилось по «непрерывной» методике, а  $(\epsilon'')$  — по «прерывистой», причем  $\Delta \epsilon''$ ,  $(\Delta \epsilon'')$  — соответствующие увеличения параметра  $\epsilon''$  пленки к моменту времени  $t$  и  $\Delta \epsilon_{\infty}''$ ,  $(\Delta \epsilon_{\infty}'')$  — эти же изменения для  $t \rightarrow \infty$ .

<sup>1</sup> Следует отметить, что измерения величин  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  в рассмотренных опытах проводили при частотах  $f=100$  Гц — 5 мГц. В пределах этих частот имеет место линейная зависимость указанных параметров от концентрации растворителей в пленке.

На рис. 1 для примера показано изменение величин  $c_p$ ,  $c_{\epsilon''}$  ( $c_{\epsilon''''}$ ) во времени для случая диффузии бензола в пленку ПВХ. Видно, что изменение рассматриваемых величин может характеризоваться одной S-образной кривой.

Известно, что в том случае, когда диффундирующее вещество поступает в плоскую пластину толщиной  $l$  с обеих сторон и когда коэффициент диффузии  $D$  в процессе диффузии не изменяется, интегрирование уравнения диффузии приводит к выражению [3, 4]

$$Q = n_\infty l \left[ 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{k=\infty} \frac{1}{2k+1} e^{-\frac{(2k+1)^2 \pi^2}{l^2} Dt} \right], \quad (3)$$

где  $Q$  — количество вещества, проникшее в пластинку ко времени  $t$  через боковые ее поверхности площадью, равной единице, а  $n_\infty$  — количество диффундирующего вещества при  $t \rightarrow \infty$ .

При этом указывается, что за пределами самих начальных моментов времени, т. е. когда  $t > 4,5 \cdot 10^{-2} l^2/D$ , сумма, стоящая в скобках равенства

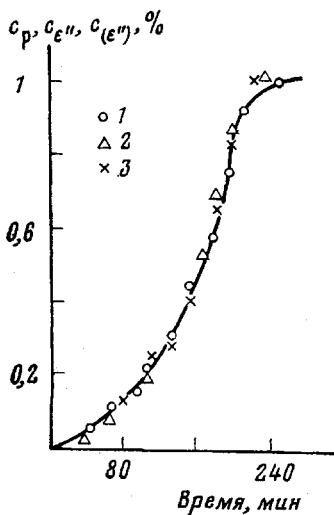


Рис. 1

Рис. 1. Диффузия бензола в пленку ПВХ при 17° (диэлектрические измерения проведены на частоте 160 кГц): 1 —  $c_p$ , 2 —  $c_{(\epsilon'')}$ , 3 —  $c_{(\epsilon'')}$

Рис. 2. Изменение коэффициентов диффузии в зависимости от концентрации различных растворителей, поступивших в пленку ПВХ при 17°: 1 — стирол ( $D_1 \cdot 10^3$ ), 2 — толуол ( $D_1 \cdot 10^4$ ), 3 — бензол ( $D_1 \cdot 10^5$ )

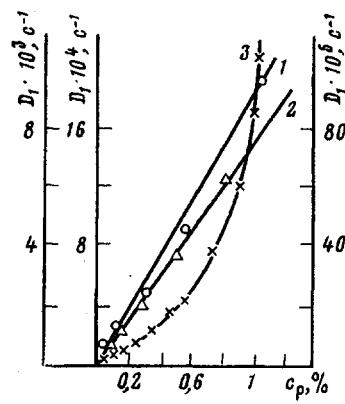


Рис. 2

(3), может быть аппроксимирована первым членом. Кроме того, очевидно, что  $Q/l = n$  выражает среднюю концентрацию диффундирующего вещества в пластине к моменту времени  $t$ . Полагая  $n/n_\infty = c$  и

$$D_1 = \pi^2 D / l^2, \quad (4)$$

из равенства (3) получим

$$c = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-D_1 t}, \quad (5)$$

где величина  $D_1$ , имеющая размерность  $t^{-1}$ , как и константа скорости химических реакций первого порядка, может быть условно названа «кинетической константой диффузии».

Если уравнение (5) продифференцировать по  $t$ , то получится

$$dc/dt = D_1(1-c) \quad (6)$$

С учетом соотношения (5) расчет константы  $D_1$  для разных моментов времени может быть выполнен следующим образом. Сопоставив моменты времени  $t_1$  и  $t_2$  и концентрации  $c_1$  и  $c_2$ , получим

$$c_2 - c_1 = \frac{8}{\pi^2} e^{-D_1 t} [1 - e^{-D_1(t_2-t_1)}] \quad (7)$$

Из выражения (5), кроме того, следует, что  $(1-c_1) = \frac{8}{\pi^2} e^{-D_1 t_1}$ . Поэтому для достаточно малых значений  $\Delta t$ , полагая  $D_1(t_2-t_1) \rightarrow 0$ , получим

$$\Delta c = c_2 - c_1 = (1-c_1) D_1 (t_2 - t_1) = (1-c_1) D_1 \Delta t, \quad (8)$$

откуда

$$D_1 = \Delta c / (1-c_1) \Delta t \quad (9)$$

Таким образом, начиная от  $c_1=0$ ,  $t=t'=0$  и  $\Delta t=t''$  и постепенно переходя к следующим промежуткам времени  $\Delta t$ , для которых известны значения  $\Delta c$ , при соответствующих начальных концентрациях  $c_1$  можно найти ряд соответствующих значений  $D_1$ . Так, на рис. 2 показаны значения  $D_1$  для диффузии бензола, толуола и стирола. Как видно, с этими случаями могут быть сопоставлены следующие две различные характеристические зависимости [5, 6]: для диффузии толуола и стирола (кривые 1, 2)

$$D_1 = D_0 (1+\beta c), \quad (10)$$

для диффузии бензола (кривая 3)

$$D_1 = D_0 e^{ac}, \quad (11)$$

где  $D_0 = D_1$  при  $c=0$ .

Тогда из выражений (6) и (10) для толуола и стирола получим

$$dc/dt = D_0 (1+\beta c) (1-c) \quad (12)$$

Интеграл этого выражения имеет вид

$$c = \frac{e^{(1+b)\tau} - 1}{e^{(1+b)\tau} + b} = \frac{1 - e^{-(1+b)\tau}}{1 + b e^{-(1+b)\tau}}, \quad (13)$$

где

$$\tau = D_0 t \quad b = c_\infty \beta \quad (14)$$

По кривым 1, 2 на рис. 2 были найдены, согласно соотношению (10), значения  $D_0$  и  $\beta$ , приведенные в таблице.

Значения диффузионных параметров, стоящих в формулах (10), (13) и (19)

Растворитель	Кривые на рис. 2	$D_0 \cdot 10^5, \text{с}^{-1}$	$\beta, a$
Толуол	2	4	$\beta=35,7$
Стирол	1	25	$\beta=37,8$
Бензол	3	3	$a=3,4$

По этим параметрам и уравнению (13) вычислены кривые 1, 2 на рис. 3. Расположенные рядом с этими кривыми точки показывают, что расчет хорошо согласуется с данными эксперимента.

Далее, логарифмируя функцию (11) и строя график, соответствующий равенству

$$\lg D_1 = \lg D_0 - 0,43ac, \quad (15)$$

можно найти значения  $D_0$  и  $a$ , которые также приведены в таблице. Кроме того, из выражений (6) и (11) имеем

$$dc/dt = D_0 e^{ac} (1-c) \quad (16)$$

Интеграл этого выражения может быть найден, если ввести вспомогательную переменную, положив  $(1-c)=u$ . Тогда из уравнения (16) получается выражение

$$\frac{e^{au}du}{u} = -e^a D_0 dt \quad (17)$$

Используя разложение в ряд функции

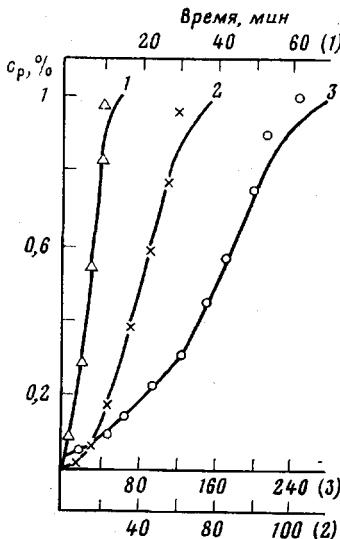
$$e^{au} = 1 + \frac{au}{1!} + \frac{a^2 u^2}{2!} + \frac{a^3 u^3}{3!} + \dots, \quad (18)$$

деля члены этого ряда на  $u$  и интегрируя левую часть выражения (17) в пределах от  $u=1$  до  $u$ , а правую — в пределах от  $t=0$  до  $t=t$ , получим

$$\ln(1-c) - ac + \frac{a^2}{2 \cdot 2!} [(1-c)^2 - 1] + \frac{a^3}{3 \cdot 3!} [(1-c)^3 - 1] + \frac{a^4}{4 \cdot 4!} [(1-c)^4 - 1] + \dots = -e^a D_0 t \quad (19)$$

В левой части стоит сходящийся ряд, при вычислении которого, как показали наши расчеты, можно ограничиться 8–10 первыми членами. Подставляя в это равенство значения  $D_0$  и  $a$  из таблицы, для произвольных значений  $c=c_p$  нетрудно вычислить соответствующие значения времени  $t$  и, таким образом, построить кривую  $c$ , приведенную на рис. 3. Ря-

Рис. 3. Изменение со временем концентрации поступивших в пленку ПВХ стирола (1), толуола (2) и бензола (3) при 17°. Кривые рассчитаны теоретически, точки получены экспериментально



дом с этим графиком нанесены в виде точек значения  $c_p$ , которые имели место в моменты времени  $t$ , соответствующие тем или иным значениям абсциссы рис. 3. Как видно, и в данном случае согласие расчета и опыта хорошее.

Концентрацию  $c_p$  продиффундировавшего вещества в пленку ПВХ можно было приближенно оценить по данным непосредственных измерений емкости и соответствующего тангенса угла потерь конденсатора, содержащего растворитель и пленку, не прибегая к расчету диэлектрических параметров  $\epsilon'$  и  $\epsilon''$  самой пленки, так как изменение  $\operatorname{tg} \delta$  этого конденсатора имеет такой же S-образный характер, как и кривые на рис. 3. Это упрощает расчет коэффициента диффузии.

Особо отметим, что в работах [7, 8] при расчете процессов диффузии коэффициент диффузии принимался постоянным, но вводилось эмпирическое уравнение, которое должно было учитывать особенности нарастания концентрации в пограничном слое пленок, толщина которых  $\approx 4 \cdot 10^{-4}$  м.

Эта поправка обусловлена тем, что в слоях, непосредственно прилегающих к поверхности и имеющих толщину  $7,5 \cdot 10^{-5}$  м, диффундирующее вещество поступает в пленку заметно быстрее, чем в ее середину. Однако в наших опытах толщина пленки не превышала  $10^{-4}$  м, т. е. была не больше суммы слоев, примыкающих к поверхности пленки в работе [7, 8]. Поэтому указанную поправку мы не вводили.

Наконец, учитывая, что, согласно рис. 3, концентрации  $c_p$ ,  $c_{e''}$  и  $c_{(e'')}$  вполне совпадают, можно сказать, что в данном случае изменение коэффициента диффузии по мере проникновения растворителя в пленку выражает изменение структуры самой пленки, например уменьшение структурного фактора  $g$ . Таким образом, описанные исследования открывают возможность по характеру зависимости коэффициента диффузии от концентрации проникающего в пленку растворителя того или иного молекулярного строения судить о взаимодействии диффундирующих молекул с функциональными группами макромолекулы полимерной пленки. Такого рода исследования помогут найти новый способ получения информации об особенностях структуры пленок, который до сих пор не был описан в литературе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Васильев С. С., Гвардеева Т. А. Особенности методики измерения диэлектрических параметров полимерных пленок на куметре Е 9-5.— Изв. вузов. Технология легкой пром-сти, 1969, № 5, с. 57.
2. Васильев С. С., Гвардеева Т. А., Жихарев А. П. Диэлектрический метод исследования кинетики набухания полимерных пленок в органических жидкостях.— Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 4, с. 248.
3. Болтакс Б. И. Диффузия в полупроводниках. М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1961, с. 123.
4. Лыков А. В. Теплопроводность и диффузия в производстве кожи, заменителей и других материалов. М.—Л.: Гос. изд-во легкой пром-сти, 1941, с. 143.
5. Васенен Р. М. Концентрационная зависимость коэффициента диффузии органических веществ в полимерах.— Высокомолек. соед., 1960, № 6, с. 851.
6. Васенин Р. М. Коэффициент диффузии и природа диффундирующих молекул.— Высокомолек. соед., 1960, № 6, с. 857.
7. Richman D., Long F. A. Measurement of Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Polymers.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 509.
8. Long F. A., Richman D. Concentration Gradients for Diffusion of Vapors in Glassy Polymers and their Relation to Time Dependent Diffusion Phenomena.— J. Amer. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 513.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
28.VIII.1980

---

#### DIFFUSION OF BENZENE, TOLUENE AND STYRENE INTO POLYVINYL CHLORIDE FILMS

Vasil'ev S. S., Gvardeeva T. A.

#### Summary

It has been found that swelling of polyvinyl chloride films in benzene, toluene and styrene is accompanied by continuous increasing of coefficients of diffusion of these solvents into the film. The type of the dependence of the coefficient of diffusion on the content of the solvent in the film is essentially different for these three solvents. The penetration of solvents into the film is accompanied by the change of its dielectric parameters. Therefore the increase of the coefficient of diffusion can be explained by the corresponding decrease of «the structural factor»  $g$  for polar groups of PVC.