

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ, СОРБЦИЯ И ПРОНИЦАЕМОСТЬ БИНАРНЫХ
СМЕСЕЙ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЧЕРЕЗ ПОЛИЭТИЛЕН*Чалых А. Е., Кривошней В. Н.*

Исследован процесс переноса бинарных смесей растворителей в полиэтилене низкой плотности. Определены парциальные коэффициенты диффузии и проницаемости компонентов смеси, активности растворителей в матрице полиэтилена. С позиций теории свободного объема проведен теоретический анализ переноса бинарных смесей растворителей, который показал возможность оценки изменения и поведения диффузионных характеристик в таких системах, располагая информацией о значениях коэффициентов диффузии индивидуальных растворителей в матрице, ее структурных и фазовых параметрах, термодинамических характеристиках системы.

Изучению переноса смесей растворителей через полимерные мембранны и, в частности, мембранны из ПЭ посвящено значительное число экспериментальных работ [1—4].

Если принять во внимание, что коэффициенты диффузии полимера — бесконечно малые величины по сравнению с парциальными коэффициентами диффузии низкомолекулярных компонентов бинарных смесей в полимерной среде, то для двухкомпонентной системы коэффициенты проницаемости зависят от тепловой подвижности молекул в растворе с полимером и термодинамической неидеальности системы, связанной в свою очередь с состоянием компонентов в смеси [5, 6]. Естественно, это требует для корректного анализа данных по диффузии, селективности и проницаемости многокомпонентных смесей в полимерах, получение количественной информации о парциальных коэффициентах само- и относительной диффузии, активностях компонентов для систем полимер — многокомпонентная смесь растворителей. Подобные результаты, а также представления о механизме, моделях переноса смесей растворителей в полимерах, позволяющие оценивать величину коэффициентов диффузии и проницаемости исходя из молекулярно-кинетических и термодинамических характеристик компонентов, в оригинальной и справочной литературе практически отсутствуют.

В настоящей работе сделана попытка определить парциальные коэффициенты диффузии компонентов бинарной смеси растворителей в ПЭ, активности этих компонентов в ПЭ, на основе которых в рамках теории свободного объема [7] мы полагали описать изменение диффузионных констант, характеризующих перенос бинарных смесей растворителей через полимеры.

Исследовали образцы ПЭ низкой плотности ($\varphi_{kp}=45\%$, $M_v=47\,000$, $M_w/M_n=5,2$). Измерения проводили на образцах толщиной 0,3 мм, которые получали прессованием при 160° , давлении 3,5 МПа в течение 5 мин. Компонентами бинарных смесей растворителей служили гексан (Γ), циклогексан ($\Gamma\Gamma$), этилацетат (Θ) и перхлорэтат ($\Pi\Theta$).

Диффузию индивидуальных растворителей исследовали методом сорбции на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительности 0,5—1,0 мг/мм. Использовали интегральную методику проведения процесса. Диффузию бинарных смесей растворителей изучали традиционным гравиметрическим методом (набухание в жидкой фазе смесей растворителей) и методом проницаемости с использованием газового хроматографа ЛХМ-7А и специально сконструированной ячейки [8]. Все измерения выполнены при 25° . Коэффициенты диффузии рассчитывали по начальным и конечным участкам кинетических кривых сорбции и набухания по сравнениям

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left(\frac{D_{\text{нт}} t}{\pi} \right)^{1/2} \quad \text{при} \quad \frac{M}{M_\infty} < 0,7 \quad (1)$$

$$\ln \left(1 - \frac{M}{M_\infty} \right) = k - \frac{\pi^2 D_k t}{l^2} \quad \text{при} \quad \frac{M}{M_\infty} > 0,5 \quad (2)$$

Здесь M и M_∞ — количество растворителя или бинарной смеси растворителей, поглощенное образцом толщиной l за время t и в состоянии равновесия. Использовали средние значения $D = \frac{D_n + D_k}{2}$. Коэффициенты диффузии по проницаемости рассчитывали по углу наклона нестационарного участка кривой проницаемости, перестроенной в координатах $\frac{1}{x^2} - t$, где $x^2 = \frac{4D}{l^2}$.

Кинетические кривые набухания ПЭ в индивидуальных растворителях и их бинарных смесях подчиняются нормальной фиксской кинетике. Существенно, что подобный характер зависимостей наблюдали для смесей растворителей независимо от значений коэффициентов диффузии индивидуальных растворителей, образующих смесь, и их соотношения, например, $D_g/D_{\text{г}}=5,1$, $D_g/D_{\text{ПХЭ}}=2,0$ при $p/p_*=1$. Это позволяет характеризовать проникновение бинарных смесей растворителей единым интегральным коэффициентом диффузии \bar{D} .

Применение в работе хроматографического метода позволило получить информацию не только о суммарном, но и о парциальных потоках компонентов бинарной смеси. Как и для индивидуальных диффузантов, кинетические кривые проницаемости для бинарных смесей растворителей характеризуются двумя участками — нестационарным и стационарным. Рассчитанные на различных участках нестационарной стадии процесса парциальные коэффициенты диффузии D_i являются функцией времени, возрастают и приближаясь к D_i на стационарном участке. Сопоставление парциальных потоков компонентов и временных зависимостей D_i показывает, что растворитель, диффундирующий в полимерной матрице с меньшей скоростью, диффундирует и из смеси с меньшим D_i , т. е. можно полагать, что его проникновение происходит по матрице, пластифицированной компонентом, диффундирующими с большей скоростью. Взаимное влияние растворителей в процессе переноса бинарной смеси подтверждается при сравнении D_i со средними D , рассчитанными по концентрационным зависимостям по данным сорбции индивидуального компонента (табл. 1). Так D_i для гексана, диффундирующего первым из бинарной смеси, находятся в хорошем согласии с D , полученными по сорбции, тогда как D_i растворителя, диффундирующего вслед за первым, имеют более высокие значения, чем D этого растворителя по сорбции.

При анализе процесса переноса бинарных смесей растворителей использовали коэффициенты диффузии, рассчитанные на стационарном

Таблица 1

Коэффициенты диффузии в ПЭ по данным проницаемости и сорбции

Содержание гексана в смеси, об. %	Второй компонент	$D \cdot 10^8$, см ² /с для гексана		$D \cdot 10^8$, см ² /с для второго компонента	
		по сорбции	по проницаемости	по сорбции	по проницаемости
0	Э	—	—	3,2	3,4
25	Э	—	9,6	—	9,1
50	Э	—	11,6	—	11,3
100	Э	13,2	13,4	—	—
0	ЦГ	—	—	4,0	4,3
25	ЦГ	—	9,8	—	8,2
50	ЦГ	—	11,5	—	9,6
75	ЦГ	—	13,7	—	9,6
100	ЦГ	13,2	13,4	—	—
0	ПХЭ	—	—	6,2	6,1
50	ПХЭ	—	10,7	—	13,5
75	ПХЭ	—	12,7	—	15,1
100	ПХЭ	13,2	13,4	—	—

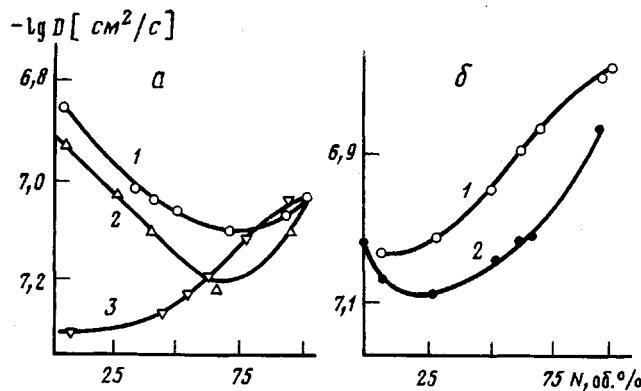


Рис. 1. Зависимость D_i ЦГ в ПЭ от его содержания в смесях: ЦГ : Г (1), ЦГ : ПХЭ (2), ЦГ : Э (3) (а) и зависимость D_i Г (1) и ЦГ (2) от содержания Г в смеси Г : ЦГ при ее проникновении через ПЭ (б)

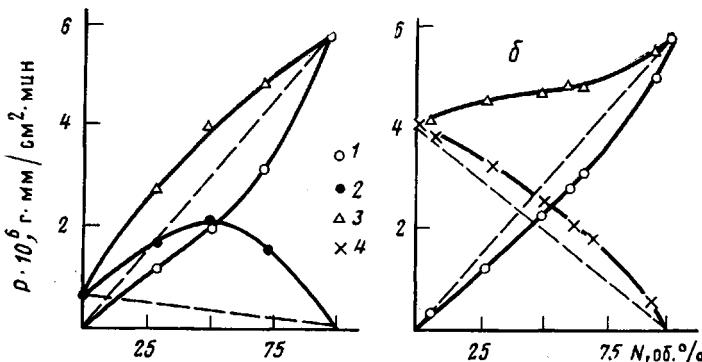


Рис. 2. Зависимость P_i Г (1), Э (2), ЦГ (4) и \bar{P} (3) от содержания Г в смесях Г : Э (а) и Г : ЦГ (б)

участке кинетических кривых проницаемости. Если в качестве независимого аргумента использовать состав бинарных смесей растворителей, как это принято в работах [1, 9], то можно видеть (рис. 1), что парциальные коэффициенты диффузии для исследованных систем претерпевают разнообразные изменения. Наблюдали три вида зависимостей D_i от содержания компонентов смеси: монотонное уменьшение или увеличение D_i с увеличением содержания диффузанта в смеси растворителей; экстремальный; в отдельных системах — S-образный характер. D_i растворителей, особенно в области их малых содержаний в смеси, зависят от природы второго компонента. Это можно проследить на примере ЦГ в его смесях с Г, ПХЭ и Э (рис. 1, а). Максимальное значение D_i ЦГ имеет для его смеси с Г, минимальное для смеси с Э. Вообще, для исследованных растворителей и их смесей максимальное значение D_i имеют в смеси с Г, минимальное с Э. Когда же речь идет о диффузии Г, то он имеет максимальные значения D_i в смеси с ПХЭ, а минимальные с Э.

Суммарные коэффициенты диффузии \bar{D} занимают, как правило, промежуточное положение между D_i для индивидуальных растворителей. Лишь для сред, в которые входит Э, зависимость \bar{D} от состава смесей имеет слабо выраженный экстремум. Нами предложено эмпирическое уравнение, связывающее состав бинарной смеси, парциальные D_i и интегральные суммарные \bar{D} между собой. Исследования показали, что для расчета \bar{D} с достаточно хорошим приближением может быть использовано простое соотношение

$$\bar{D} = D_1 N_2 + D_2 N_1, \quad (3)$$

где D_1 и D_2 — экспериментально найденные значения парциальных коэффициентов диффузии компонентов смеси, а N_1 и N_2 — их содержание в ис-

ходной бинарной смеси растворителей. Результаты расчетов по этому уравнению находятся в хорошем согласии с данными прямых измерений (табл. 2).

Парциальные коэффициенты проницаемости P_i , как можно видеть из данных рис. 2, изменяются по монотонно возрастающим или ниспадающим кривым, либо по кривым с максимумом, положение которого соответствует средней области составов бинарных смесей.

Таблица 2

\bar{D} бинарных смесей в ПЭ

Состав смеси, об. %	$\bar{D} \cdot 10^8$, см ² /с	
	эксперимент	расчет по уравнению (3)
Гексан - этилацетат		
49 : 51	11,3	11,4
29 : 71	9,4	9,5
Перхлорэтилен - этилацетат		
50 : 50	6,7	6,6
27 : 73	5,0	4,9

Таблица 3

Парциальные коэффициенты диффузии гексана в ПЭ

Состав смеси, об. %	$D_i \cdot 10^4$, см ² /с	
	найдено	вычислено
Гексан - циклогексан		
65 : 35	0,043	13,3
50 : 50	0,036	11,5
Гексан - этилацетат		
75 : 25	0,040	12,7
50 : 50	0,034	11,3
25 : 75	0,023	9,1
		8,7

Отмеченное на рис. 1 и 2 разнообразие зависимостей D_i и P_i , их отклонение от простых аддитивных зависимостей обычно связывают с неидеальностью смесей растворителей и растворов полимеров. Действительно

$$D_i = D_i^* \cdot \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln c_i}, \quad (4)$$

где a_i — активность растворителя, D_i^* — его коэффициент самодиффузии при концентрации растворителя в полимере c_i , согласно которому величина D_i определяется тепловой подвижностью молекул растворителя в полимерной матрице D_i^* и термодинамическими параметрами, характеризующими взаимодействие компонентов между собой. В качестве такой характеристики в феноменологической теории диффузии обычно используют активность растворителя в матрице, в которой осуществляется диффузионный перенос. Для определения этих параметров компонентов бинарных смесей нами была использована методика расчета активности растворителя в полимере a' по коэффициентам распределения $K = a'/a''$ третьего компонента между двумя несмешивающимися фазами (например, ПЭ и Г, в которых распределен Э) и определению активности растворителя a'' в смеси по парциальному давлению паров его над этой смесью, которое измеряли хроматографическим методом. Коэффициенты распределения оценивали по отношению концентрации третьего компонента в полимере к концентрации его в бинарной смеси. Концентрацию растворителя в полимере (его растворимость) оценивали по сопоставлению парциальных коэффициентов диффузии и проницаемости для каждого соотношения бинарной смеси. Рассчитанные таким образом концентрационные зависимости a' (рис. 3) были использованы для определения термодинамических поправок в уравнении (4) при интерпретации экспериментальных данных по диффузии и проницаемости бинарных смесей растворителей в ПЭ.

По нашему мнению, для анализа процессов переноса бинарных смесей растворителей через полимерную среду в качестве независимого переменного следует использовать не состав жидкой фазы этих смесей, а данные по растворимости компонентов в полимерной матрице, поскольку именно они связаны с процессами диффузии и проницаемости среды, что находит свое отражение в концентрационной зависимости измеряемых на практике коэффициентов диффузии.

Действительно, если все измеренные D_i отнести к средним интервалам концентраций диффузанта в полимере, в которых они были определены, и эти зависимости сопоставить с концентрационными зависимостями D , полученными в бинарных системах полимер – растворитель, то для всех исследованных систем будет наблюдаться единая зависимость (рис. 4): все парциальные коэффициенты диффузии для смесей растворителей больше D . По

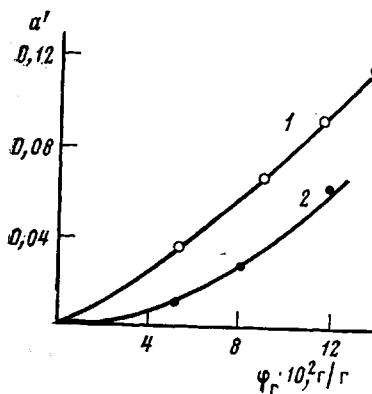


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость активности Г в ПЭ от его содержания в полимере при проникновении смесей Г:ЦГ (1), Г:Э (2)

Рис. 4. Зависимость индивидуальных (1) и парциальных (2–4) коэффициентов диффузии Г в ПЭ от содержания его в полимере: 1 – сорбционные данные, 2 – Г:ПХЭ, 3 – Г:ЦГ, 4 – Г:Э. Штриховые линии – теоретические зависимости, рассчитанные по уравнениям (5), (6) для смеси Г:ПХЭ при содержании ПХЭ в ПЭ $\varphi_2 \cdot 10^2 = 2,5$ (I); 1,0 (II); 0,5 (III) и 0,2 (IV)

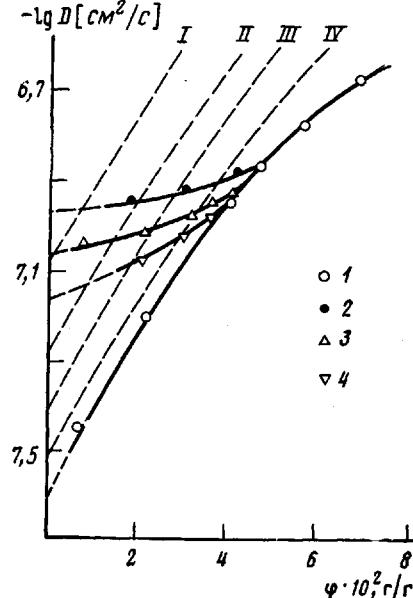


Рис. 4

мере увеличения концентрации данного растворителя в полимере D_i постепенно увеличиваются и приближаются к концентрационной зависимости D этого растворителя в полимере. Экстраполируя эти зависимости в область минимального содержания диффузанта в полимере, мы получаем набор D_0 , соответствующих диффузии данного компонента в полимерной матрице, содержащей разные растворители в различном количестве. Можно видеть из данных рис. 4, что минимальное значение D_0 гексана имеет при нулевом содержании всех растворителей, что естественно. Все же остальные растворители (Э, ПХЭ и ЦГ), пластифицируя полимер, увеличивают D_i гексана относительно D_0 . Сравнение этих значений коэффициентов диффузии гексана несет, по нашему мнению, информацию об эффекте пластификации, который испытывает матрица при суммарном переносе бинарных смесей растворителей, а различие между ними дает количественную оценку этому эффекту.

Для интерпретации полученных результатов была использована теория свободного объема. Предполагая, что свободный объем в полимерной матрице, контактирующей с бинарной смесью растворителей, равен аддитивной сумме локальных свободных объемов каждого из компонентов ($f = f_1\varphi_1 + f_2\varphi_2 + f_3\varphi_3$), для коэффициентов диффузии первого D_{1i} и второго D_{2i} компонентов смеси в полимере при их концентрации, стремящейся к нулю, получены соотношения

$$\ln \frac{D_1}{D_{1i}} = \frac{B_1}{f_3} \frac{\beta_{1i}\varphi_1 + \beta_{2i}\varphi_2}{f_3 + \beta_{1i}\varphi_1 + \beta_{2i}\varphi_2} \quad (5)$$

$$\ln \frac{D_2}{D_{2i}} = \frac{B_2}{f_3} \frac{\beta_{2i}\varphi_1 + \beta_{3i}\varphi_2}{f_3 + \beta_{2i}\varphi_1 + \beta_{3i}\varphi_2}, \quad (6)$$

где β_{1i} и β_{2i} — коэффициенты классификации полимера первым и вторым растворителями соответственно, $\beta_{1i} = f_1 - f_3$, $\beta_{2i} = f_2 - f_3$; f_1 , f_2 , f_3 — доля свободного объема первого, второго растворителя и полимера соответственно. Результаты расчетов по этим уравнениям представлены на рис. 4 в виде штриховых линий. Каждая штриховая кривая соответствует концентрационной зависимости коэффициентов диффузии Γ в матрице ПЭ, классифицированной различным количеством ПХЭ. Полученные кривые пересекают экспериментальные зависимости D_i в отдельных точках, соответствующих средним значениям при данном составе системы полимер — бинарная смесь растворителей. После определения значения термодинамических поправок для каждого компонента смеси по концентрационной зависимости его активности в полимере $a' - \phi$ были рассчитаны D_i растворителей, которые показали хорошее согласие с экспериментально найденными значениями D_i (табл. 3).

Полученные экспериментальные данные и проведенный теоретический анализ в рамках современной теории диффузии в многокомпонентных системах показали, что, располагая информацией о значениях D индивидуальных растворителей в полимерных матрицах, структурных и фазовых параметрах последних, термодинамических характеристиках системы, можно оценивать изменение и поведение диффузионных характеристик в трехкомпонентных системах полимер — растворитель — растворитель.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эльберт А. А. Успехи химии, 1973, т. 42, вып. 12, с. 2130.
2. Дытнерский Ю. И., Головин В. Н., Кочергин Н. В., Борисов Г. С., Лукавый Л. С., Волгин В. Д. Теор. основы хим. технологии, 1968, т. 2, с. 651.
3. Масато Н. Хэмэн, 1976, т. 14, № 11, с. 581.
4. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидкых смесей. М.: Химия, 1975, с. 229.
5. Боровский И. Е., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973, с. 359.
6. Берд Р., Стюарт В., Лайтфут Е. Явления переноса. М.: Химия, 1974.
7. Ферри Дж. Вязкоупругие свойства полимеров. М.: Изд-во иностр. лит., 1963.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 302.
9. Афанасьев В. В., Эльберт А. А., Витман Т. А., Серадимов Л. А. Ж. физ. химии, 1975, т. 49, № 1, с. 231.

Институт физической химии АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
и проектный институт химической
промышленности

Поступила в редакцию
3.IV.1981

DIFFUSION, SORPTION AND PERMEABILITY OF BINARY MIXTURES OF SOLVENTS TOWARD POLYETHYLENE

Chalykh A. Ye., Krivoshei V. N.

Summary

The process of transfer of binary mixtures of solvents in LDPE has been studied. The partial coefficients of diffusion and permeability of components of the mixture and activities of solvents in PE matrix were determined. The transfer of binary mixtures of solvents was theoretically analysed from the view-point of the theory of the free volume. This analysis showed the possibility to evaluate the change and behaviour of diffusional characteristics in such systems on the basis of the information about the values of coefficients of diffusion of individual solvents in a matrix, its structural and phase parameters and thermodynamical characteristics of the system.