

ЛИТЕРАТУРА

1. Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. // Завод. лаб. 1963. Т. 29. № 10. С. 994.
2. Попов А. А., Рапонорт Н. Я., Заиков Г. Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М., 1987. С. 193.
3. Крашенинникова Г. А., Попов А. А., Казанский М. М., Привалова Л. Г., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2391.
4. Берштейн В. А., Егорова Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 6. С. 1260.
5. Попов А. А., Заиков Г. Е. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 286. № 5. С. 1177.
6. Леднева О. А., Парийский Г. Б., Трезвов В. В., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 634.
7. Леднева О. А., Попов А. А., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2208.
8. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 132.
9. Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э., Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 7. С. 1510.
10. Степанян А. Е., Краснов Е. П., Лукашева Н. В., Толкачев Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 3. С. 628.
11. Chow G. L., Danen W. L., Nelsen S. F., Rosenblatt D. H. // Chem. Revs. 1978. V. 78. № 3. Р. 243.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18.V.1988

УДК 541.64:532.72

ДИФФУЗИЯ В СТУДНЯХ ПОЛИМЕРОВ

Черпалова Т. М., Панкратов В. А., Абрамзон А. А.

Экспериментальное определение коэффициентов диффузии в растворителях осложняется многими побочными явлениями, такими как конвективные токи, вызываемые перепадом температур, сотрясением помещения и т. д. Уже, начиная с первых практикумов по физической химии Оствальда, предлагалось изучать диффузию в студнях полимеров для исключения влияния конвективных потоков. Кроме того, процесс диффузии в студнях важен сам по себе, так как многие биологические системы представляют собой студни, в которых имеет место диффузия, а также на этом явлении основан ряд технических процессов, таких как крашение и дубление шкур, крашение волокон, ГПХ. Данная работа посвящена исследованию закономерностей диффузии в системах, когда дифундирующее вещество адсорбируется и не адсорбируется на полимере, на примере диффузии красителя малахитового зеленого в студнях желатины и агар-агара.

Диффузию в студнях проводили по методике, использованной ранее [1]. Горячий раствор полимера с красителем помещали в стеклянные трубы одинакового диаметра (2 см), закрытые с одного конца ПЭ пробкой. После застудневания раствора полимера с красителем в трубы осторожно заливали раствор полимера при температуре, не вызывающей разрушения поверхности студня с красителем. Трубы выдерживали при 20° определенное время, затем студни выталкивали, разрезали на участки, толщиной 5 мм, расплавляли и определяли концентрацию красителя в каждом участке студня спектрофотометрически на приборе «Specol 10» при длине волны 420 нм. Коэффициент диффузии в студне полимера D_c рассчитывали по формуле

$$D_c = - (x_2^2 - x_1^2) / 4\tau \ln \frac{c_2}{c_1}, \quad (1)$$

где c_1 и c_2 – соответственно концентрации красителя на расстоянии x_1 и x_2 , τ – время диффузии.

Адсорбцию красителя студнем полимера определяли, помещая небольшие кусочки студня в водный раствор, содержащий различные концентрации красителя. После достижения равновесия, т. е. когда концентрация красителя в студне не изменялась во времени, студень вынимали из раствора, расплавляли и определяли концентрацию красителя спектрофотометрически. Соотношение студень : раствор при этом составляло 1 : 100 (по весу).

Теоретический расчет коэффициента диффузии веществ в воде проводили по формуле, полученной ранее совмещением уравнений Эйнштейна, Максвелла и экспоненциальной формулы для температурной зависимости вязкости [2]

$$D = \frac{d_p^2}{3d_{\text{д}}} \left(\frac{\pi RT}{N_A m} \right)^{1/2} \exp \left(-\frac{\Delta H}{nRT} \right), \quad (2)$$

где d_p и $d_{\text{д}}$ — диаметры молекул растворителя и диффундирующего вещества; m — масса молекулы растворителя; R — газовая постоянная; N_A — число Авогадро; ΔH — теплота испарения растворителя; T — абсолютная температура; n — коэффициент, показывающий, какая часть межмолекулярных связей разрывается при движении (для воды $n=4,6$).

При диффузии в студне возникает дополнительное сопротивление движению молекул диффундирующего вещества вследствие уменьшения поверхности, через которую протекает диффузия. Этот эффект должен являться функцией размера звеньев цепи полимера. В работе [1] было предложено учитывать этот эффект с помощью коэффициента

$$\frac{D_c}{D_B} = 1 - \left(\frac{v_{3B}}{v_0} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

где D_c и D_B — коэффициенты диффузии вещества в студне полимера и в воде; v_{3B} — объем элементарного звена полимера; $v_{3B}=M/\rho \cdot N$ (M — ММ звена полимера, ρ — плотность сухого полимера); v_0 — объем студня, при-

Таблица 1

Коэффициенты диффузии веществ в воде и в студне желатины

Диффундирующее вещество	D_c	Значение $D \cdot 10^5$, см ² /с						Литература	
		D_B		D_B (расчет по формуле (2))					
		расчет *	эксперимент	стоксовский радиус	гольдшмидтовский радиус	3 $d=\sqrt{M/\rho N}$			
Мочевина	0,86	0,96	1,18	—	—	1,0	[3]		
Глицерин	0,77	0,85	0,82	—	—	0,87	[3]		
Сахароза	0,25	0,30	0,40	—	—	0,40	[3]		
Na^+	1,0	—	1,3	0,99	1,35	—	[4]		
Cl^-	1,7	—	1,8	1,50	1,00	—	[4]		
I^-	1,9	—	2,0	1,55	0,82	—	[4]		
Малахитовый зеленый	0,21	0,24	—	—	—	0,25	[1]		

* По формуле $D_B = D_c / [1 - (v_{3B}/v_0)^{1/2}]$.

ходящийся на элементарное звено полимера, равный V/n_{3B} (n_{3B} — число элементарных звеньев во всем объеме студня V).

В табл. 1 сопоставлены результаты расчета коэффициентов диффузии в воде по формуле (2) и экспериментальные данные работ [3, 4]. Для ионов расчет проведен с использованием как гольдшмидтовского, так и стоксовского радиусов. В табл. 1 также приведены значения коэффициентов диффузии в студнях желатины и рассчитанные по формуле (3) значения коэффициентов диффузии в воде. Совпадение в обоих случаях, как видно, хорошее.

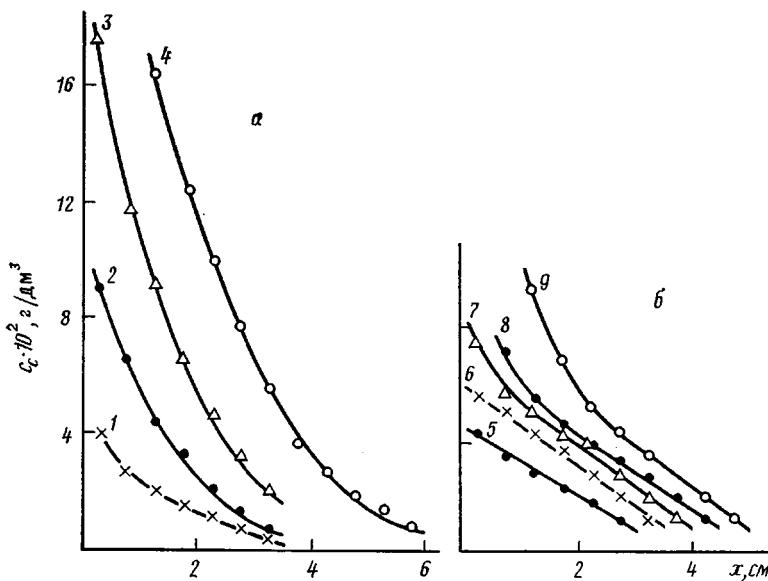


Рис. 1. Концентрационные профили диффузии малахитового зеленого в 5%-ном студне желатины (а) и в 0,75%-ном студне агар-агара (б) при 0,1 (1, 5); 0,25 (2, 6); 0,50 (3, 7); 0,75 (8) и 1,0 г/дм³ (4, 9). Продолжительность диффузии 8 (1), 9 (2), 12 (3), 17 (4), 15 (5–7), 14 (8) и 13 сут (9). x – расстояние от начала диффузии, см

На рис. 1 представлены концентрационные профили диффузии малахитового зеленого в 5%-ном студне желатины и 0,75%-ном студне агар-агара при различных концентрациях красителя, а в табл. 2 соответствующие им значения коэффициентов диффузии в студнях, рассчитанные по формуле (1). Как видно из данных табл. 2, коэффициенты диффузии малахитового зеленого в 5%-ных студнях желатины не зависят от концентрации красителя, среднее значение $D_c = (1,9 \pm 0,3)$ см²/с. Для 5%-ного студня желатины значение коэффициента $\left(1 - \left(\frac{v_{3B}}{v_3}\right)^{\frac{1}{2}}$ = 0,900, тогда по формуле (3) получаем $D_b = (2,1 \pm 0,3)$ см²/с, что близко теоретическому значению (табл. 1). Следовательно, желатиновые полимерные цепи в студне препятствуют диффузии молекул малахитового зеленого только стерически.

Для 0,75%-ного студня агар-агара $\left[1 - \left(\frac{v_{3B}}{v_3}\right)^{\frac{1}{2}}\right] = 0,965$. Полимер-

Таблица 2

Коэффициенты диффузии при 20° малахитового зеленого в студне желатины (5%) и агар-агара (0,75%) при различных концентрациях красителя

Студень	D _c · 10 ⁴ (см ² /с) при концентрации диффузанта, г/дм ³				
	0,10	0,25	0,50	0,75	1,0
5%-ная желатина	2,1 ± 0,2	1,9 ± 0,2	1,7 ± 0,4	—	1,8 ± 0,3
0,75%-ный агар-агар	1,2 ± 0,2	1,3 ± 0,3	2,1 ± 0,4	2,5 ± 0,4	2,8 ± 0,4

ные цепи агар-агара блокируют поверхность, через которую протекает диффузия, в меньшей степени, чем в 5%-ном студне желатины. Однако в случае диффузии малахитового зеленого в 0,75%-ном студне агар-агара наблюдается увеличение коэффициента диффузии красителя с увели-

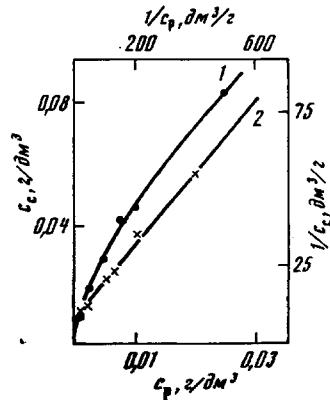


Рис. 2. Зависимость концентрации красителя в студне c_e от его концентрации в растворе c_p в координатах $c_e - c_p$ (1) и $1/c_e - 1/c_p$ (2)

чением его концентрации (табл. 2). D_c достигает при высоких концентрациях малахитового зеленого предельного значения равного D_b .

В работе [5] отмечается, что студень агар-агара является сорбентом, т. е. при диффузии может происходить адсорбция растворенного вещества цепями полимера. Этим, видимо, и объясняется низкое значение коэффициента диффузии при малых концентрациях диффундирующего агента. Действительно, на рис. 2 приведена изотерма адсорбции малахитового зеленого на 0,75%-ном студне агар-агара. Эта изотерма описывается уравнением Лэнгмюра. О связывании малахитового зеленого полимерной фазой 0,75%-ного студня агар-агара свидетельствует также положение концентрационного профиля диффузии в студне агар-агара по сравнению с концентрационным профилем диффузии в 5%-ном студне желатины (рис. 1).

С учетом адсорбции уравнение Фика можно записать

$$\frac{dn}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx} - S \frac{d\Gamma}{d\tau} \quad (4)$$

Подставляя в уравнение (4) уравнение адсорбции Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m c / (\alpha + c), \quad (5)$$

получаем

$$\frac{dn}{d\tau} = -DS \frac{dc}{dx} - S \Gamma_m \frac{d \left(\frac{c}{c + \alpha} \right)}{d\tau}, \quad (6)$$

где $dn/d\tau$ — скорость диффузии; dc/dx — градиент концентрации; S — площадь, через которую идет диффузия; Γ_m — предельная адсорбция; α — постоянная уравнения адсорбции Лэнгмюра.

Строгое решение этого уравнения отсутствует, и нужно пользоваться упрощенными приемами. В некоторых работах предлагается вводить эмпирический коэффициент, учитывающий суммарное влияние студня на диффузию. Можно предложить коэффициент β , учитывающий адсорбцию диффундирующего вещества на полимере студня. Тогда выражение для коэффициента диффузии в студне запишется

$$D_c = D_b \left[1 - \left(\frac{v_{3B}}{v_3} \right)^{2/3} \right] (1 - c\beta) \quad (7)$$

Оба коэффициента имеют четкий физический смысл и дают полное описание диффузии в студнях.

Интересно сопоставить диффузию в студнях с диффузией в мембранных. В работе [6] изучали диффузию ПАВ в различных мембранных с диаметром пор, значительно превосходящим диаметр частиц. Ра-

Таблица 3

Коэффициенты диффузии мицелл ПАВ через мембранны [6]

Вещество	Растворитель	Диаметр мицеллы, нм	$D_M \cdot 10^4$, см ² /с	
			эксперимент	расчет по формуле (2)
Додецилсульфат натрия	Вода	4,8	0,10	0,11
Тетрадецилдиметил-β-оксиэтил-аммонийбромид	Вода	5,2	0,08	0,10
Дециловый спирт	Тридекан	4,2	0,05	0,06

счет коэффициента диффузии в порах осуществляли по формуле

$$D_m = \frac{vl}{S\tau\Delta} \ln \frac{c}{c_1}, \quad (8)$$

где l — толщина мембранны; v — объем диализуемого раствора; Δ — пористость; S — площадь мембранны; c и c_1 — концентрация диализуемого раствора в начальный момент и к моменту времени τ . В табл. 3 сопоставлены значения D_m , рассчитанные по формуле (2) и полученные экспериментально. Хорошее совпадение рассчитанных и экспериментальных значений D_m свидетельствует о том, что закономерности диффузии в пористых мембранных и полимерных студнях одинаковы; кроме того, это говорит о правильности расчета коэффициента диффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мухамед Салама Мухамед, Абрамзон А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 9. С. 670.
2. Абрамзон А. А., Панкратов В. А., Черпалова Т. М. // Журн. прикл. химии. 1987. Т. 60. С. 1407; 1988. Т. 61. № 6. С. 1320.
3. Friedman L. // J. Amer. Chem. Soc. 1930. V. 52. № 4. P. 1296.
4. Longdon A. G. // J. Phys. Chem. 1971. V. 75. № 12. P. 1822.
5. Rodriguez N., Zaritzky N. E. // Intern. Commun. Heat and Mass Transfer. 1983. V. 10. № 5. P. 363.
6. Иванова Е. В. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: ЛТИ им. Ленсовета, 1987. 24 с.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
18.V.1988.

УДК 541.64:543.544:547.458

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ ДАННЫХ ГЕЛЬ-ПРОНИКАЮЩЕЙ ХРОМАТОГРАФИИ НИТРАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С РАЗЛИЧНОЙ СТЕПЕНЬЮ ЗАМЕЩЕНИЯ

Конкина Л. Н., Ермакова В. Д., Таганов Н. Г.,
Осипов С. А., Морозов В. А., Энтелис С. Г.

Достоверность результатов ГПХ-анализа по определению молекулярных характеристик нитратов целлюлозы (НЦ) зависит от калибровки хроматографа, т. е. нахождения зависимости $M=f(V_R)$. Основной теоретической концепцией, используемой в ГПХ, является зависимость удерживаемых объемов от произведения ММ на характеристическую вяз-