

УДК 532.72+533.15:539.216.2

## СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДИФфуЗИИ В ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

*Чалых А. Е., Злобин В. Б.*

Рассмотрены экспериментальные данные и теоретические подходы, касающиеся процессов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных системах. Приведены сведения о влиянии на диффузию степеней кристалличности и наполнения, физического состояния диффузионных сред и размеров сферолитов, состава и строения сополимерных макромолекулярных цепей и размеров диффундирующих молекул. Показана возможность применения диффузионных измерений для изучения фазовой и надмолекулярной структуры полимеров, построения диаграмм фазового состояния, определения термодинамических параметров взаимодействия компонентов полимерных растворов.

Библиография — 101 ссылка.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	903
II. Влияние природы низкомолекулярных веществ на их диффузию в полимерах	904
III. Влияние природы высокомолекулярного компонента	909
IV. Диффузия в гетерогенных системах	916
V. Диффузионные методы исследования полимерных систем	921

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдается значительный интерес к изучению диффузионных явлений в полимерах. Только в нашей стране с 1980 по 1987 г. опубликован целый ряд монографий [1—10], посвященных рассмотрению различных сторон этой проблемы. Причин для такого интереса несколько. Во-первых, бурное развитие мембранной технологии, необходимость создания эффективных противокоррозионных полимерных покрытий, описание кинетики фазовых распадов и структурообразования, полимеризации при больших конверсиях требуют наличия детальной информации о коэффициентах взаимо- и самодиффузии, их зависимости от концентрации, температуры, давления, фазовой и надмолекулярной структуры полимерных сред. Во-вторых, развитие теоретических концепций, в основном репационных представлений о трансляционной подвижности макромолекул в растворах и расплавах [10, 11], стимулировали экспериментальные исследования молекулярной динамики цепей [1, 10], создание новых методов исследования локальной подвижности концевых групп, мономерных звеньев и макромолекул в целом [8, 9]. Аналогичную роль при рассмотрении диффузии низкомолекулярных веществ играет развитие теории свободного объема и активационных зон [7, 10]. В-третьих, создание эффективных методов изучения взаимо- и самодиффузии, с одной стороны, и развитие феноменологических и термодинамических подходов [12], с другой, способствовало, в свою очередь, не только решению целого ряда практических задач, но и развитию нового направления — использованию диффузионных измерений для изучения молекулярных, фазовых, термодинамических и дефектных характеристик полимерных материалов [3, 6, 7, 10, 13].

Очевидно, что в одном обзоре нет возможности даже в конспективной форме рассмотреть современное состояние исследований по различным направлениям проблемы диффузионных явлений в полимерах. Поэтому мы остановимся лишь на небольшой группе вопросов, которые имеют принципиальное значение как для прогнозирования разделительных свойств мембран, так и для анализа закономерностей их формиро-

вания и определения их структурно-морфологических и фазовых неоднородностей.

В обзоре не обсуждается вопрос о механизме диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных средах. Однако, следует иметь в виду, что при рассмотрении результатов исследований мы исходим из следующих положений. Трансляционное тепловое движение малых молекул в полимерах независимо от их физического состояния осуществляется в результате последовательных элементарных скачков на расстояния порядка молекулярного диаметра диффундирующей частицы. Для осуществления элементарного скачка необходимо наличие вблизи молекулы микрополости — вакансии, объем ( $v^*$ ) которой больше объема диффундирующей молекулы ( $V$ ) или сравним с ним. Образование вакансии происходит термофлуктуационным путем за счет совокупности мелкошабных сегментальных движений, проявляющихся в  $\beta$ -релаксационном процессе [1, 8, 14]. Вращение низкомолекулярных частиц в полимерных средах является более быстрым процессом, чем трансляция, и за время «оседлой жизни» молекула успевает многократно изменить свою ориентацию [1].

В рамках этой качественной картины механизма диффузии в полимерах используют два практически равноценных выражения для коэффициента диффузии

$$D = D_0 \cdot \exp(-E/RT) \quad (1)$$

(так называемая активационная модель диффузии) и

$$D = A_1 \cdot \exp\left(-\gamma \frac{v^*}{v}\right) \text{ или } D = A_2 \cdot \exp\left(-\frac{B}{f}\right) \quad (2)$$

(модель свободного объема). Здесь  $D_0$ ,  $A_1$  и  $A_2$  — предэкспоненциальные множители,  $E$  — кажущаяся энергия активации диффузии,  $R$  — газовая постоянная,  $\gamma$  и  $B$  — постоянные,  $v$  и  $f$  — свободный объем и доля свободного объема диффузионной среды. Различные выражения для  $D_0$ ,  $E$  и  $f$  можно найти в работах [1, 7, 10].

## II. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ИХ ДИФФУЗИЮ В ПОЛИМЕРАХ

В [1—10] показано, что скорость взаимно- и самодиффузии в полимерных системах определяется не только внешними факторами — температурой, составом, давлением, но и целым рядом внутренних параметров, зависящих как от индивидуальных характеристик компонентов системы, так и от свойств системы в целом. Перечислим некоторые из них: молекулярная масса ( $M_1$ ) и молекулярно-массовое распределение (ММР) полимера, мономерный коэффициент трения, микровязкость, термодинамическая неидеальность раствора. В этой главе рассмотрено влияние молекулярно-химических параметров низкомолекулярного компонента (диффузанта, пенетранта, сорбата, растворителя), в частности, величины его  $M_1$ , размеров, формы и строения молекул, на его диффузию в полимерных средах. Заметим, что установление количественной взаимосвязи между молекулярными характеристиками диффузанта и его диффузионными параметрами в полимерах является одной из основных проблем диффузионной кинетики, поскольку оно открывает широкие возможности прогнозирования селективных и защитных свойств мембран, покрытий, оболочек.

### 1. Влияние молекулярной массы диффузанта

При рассмотрении влияния на  $D$  молекулярной массы молекул, диффундирующих в полимерах, обычно пользуются эмпирическим уравнением Ауэрбаха

$$D = K M_1^{-b} \quad (3)$$

где  $K$  и  $b$  — постоянные. Такой вид зависимости является общим для

всех случаев трансляционного перемещения молекул в вязких средах и с формальной точки зрения вытекает из гидродинамических представлений о диффузии [15]. Соотношение (3) выполняется как в низкомолекулярных средах, например, при диффузии предельных углеводородов, спиртов, диолов, триолов в бензоле, метаноле, воде [2, 16], так и при диффузии макромолекул в предельно разбавленных растворах; в первом случае  $b=1$ , во втором  $b$  меняется от 1/2 до 1 [15, 17].

Диффузия низкомолекулярных веществ в полимерных средах различной природы в большинстве случаев удачно описывается соотношением (3). Сравнительный анализ численных значений постоянных уравнения (3) для различных гомологических рядов, выполненный в [2, 7, 9], позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, соотношение (3) имеет место, как правило, в пределах одного гомологического ряда диффузантов, например,  $Y = (CH_2)_n - CH_3$ , т. е. когда функциональная группа  $Y$  постоянна, а изменяется лишь число повторяющихся звеньев  $n$ . При изменении  $Y$ , т. е. при переходе от одного гомологического ряда к другому, наблюдается смещение графика зависимости  $\lg D - \lg M_1$  по оси ординат; при этом  $b$  остается почти неизменным. Этот эффект наблюдался, например, для полибутадиена, полиэтилена, полиизопрена, поливинилтриметилсилана при переходе от предельных углеводородов к их изомерам, алкилбензолам, эфирам двухосновных предельных и ароматических кислот [7, 9].

Во-вторых, для полимерных сред  $b > 0,5$  и возрастает при переходе от одного полимера к другому пропорционально увеличению мольной энергии их когезии  $\delta_2$  ( $\delta_2$  — параметр растворимости [18, 19]). Величина  $K$  изменяется обратно пропорционально мономерному коэффициенту трения макромолекул ( $\xi$ ) и мольному объему диффундирующей молекулы или функциональной группы ( $V_x$ ). В [7] предложены следующие выражения:  $b = 1,4(\delta_2 - \delta_0)$  и  $K = kT/V_x\xi$ , где  $k$  — эмпирическая постоянная,  $\delta_0$  — минимальное значение  $\delta_2$  для полимеров [18]. Это позволяет оценивать диффузионную составляющую коэффициента разделения полимерной мембраны:

$$\alpha = \frac{D_i}{D_j} = \frac{V_{xj}}{V_{xi}} \left( \frac{M_i}{M_j} \right)^{-1,4(\delta_2 - \delta_0)} \quad (4)$$

где индексы  $i$  и  $j$  обозначают разные по природе диффузанты.

В-третьих, особую группу среди углеводородов составляют циклические, галогенсодержащие и ароматические соединения с конденсированными бензольными ядрами. Для этих классов диффузантов, так же как для азокрасителей и антиоксидантов [20—22], угол наклона прямой в координатах  $\lg D - \lg M_1$  достаточно велик ( $b \geq 4$ ). Следует отметить два обстоятельства: 1) прямые  $\lg D - \lg M_1$  для указанных систем пересекаются при экстраполяции с соответствующей прямой для предельных углеводородов в точке, которая отвечает молекулярной массе метана; 2) при введении в состав молекул этих соединений новой повторяющейся группы, например,  $CH_2$ , они становятся родоначальниками новых прямых  $\lg D - \lg M_1$ . Необычное поведение диффузантов этих классов в сравнении с углеводородами с открытой цепью обусловлено тем, что введение некоторой повторяющейся группы каждый раз приводит к изменению не только  $M_1$ , но и сечения диффундирующей частицы.

Наконец, перемещение функциональной группы вдоль остова молекулы-диффузанта и изменение ее природы при  $V_x = \text{const}$ , как правило, не сказывается на величинах  $D$ , даже если речь идет о трансляционной диффузии полярных веществ в полярных полимерах [23, 24].

Наряду с молекулярной массой при анализе процессов диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных средах широко используют геометрические параметры диффундирующих молекул: мольный объем ( $V$ ), длину ( $l$ ), поперечное сечение ( $\sigma$ ). Рассмотренные выше данные, по нашему мнению, позволяют утверждать, что молекулярная масса, как и другие косвенные характеристики (критический объем  $V_{кр}$ , постоянная

$b_w$  в уравнении Ван-дер-Ваальса, вязкость жидкостей), лишь потому выполняют роль независимых аргументов в уравнении для скорости переноса, что они характеризуют геометрию и структуру диффундирующих молекул. Например, зависимость между  $D$  и  $M_1$  в гомологическом ряду алканов определяется тем, что  $M_1$  непосредственно связана с длиной молекул; в случае циклических углеводородов изменение  $M_1$  характеризуется в первом приближении изменением сечения диффундирующих молекул. Роль геометрических констант диффундирующих в полимерных средах молекул рассмотрена в работах [24–30].

Для анализа влияния объема молекул на их диффузию в полимерах наиболее удобна модель свободного объема. Естественно предположить, что критический объем вакансии пропорционален мольному объему диффундирующей молекулы:  $v^* \simeq aV$ , где  $a$  — постоянная. Очевидно, что такое же соотношение можно записать и относительно  $V_{\text{вп}}$  и  $b_w$ . Подставив эти соотношения в (2), получим выражение [7]:

$$\ln D = \ln A - \gamma \frac{a}{v} V \quad (5)$$

К аналогичному результату приводит также модель активированной диффузии, когда предполагают, что  $E = E_0 + bV$  [6, 10, 31].

Анализ экспериментальных данных в рамках этого подхода показал [3, 7, 9, 20, 31], что для большинства систем, форма молекул диффузантов в которых близка к сферической, наблюдается удовлетворительное согласие с предсказаниями теории. Экспериментальные точки, соответствующие различным представителям гомологических, генетических и, что особенно важно, изолигических рядов, располагаются вблизи прямых в координатах  $\ln D - V$ , угловой коэффициент которых определяется средним свободным объемом полимерной диффузионной среды.

Однако в случае существенно асимметричных молекул-диффузантов даже для членов одного гомологического ряда соотношение (5) справедливо лишь в первом приближении. Это связано с тем, что при выводе (5) не учитывалась специфика строения как молекул-диффузантов, так и вакансий полимерной среды: все они аппроксимировались эффективными сферами, в соответствии с моделью жестких сфер. В то же время было отмечено [7], что  $a$  является функцией отношения  $\sigma/l$ ; значение  $a$  тем меньше, чем меньше отношение  $\sigma/l$ . Анализ этих данных позволил [7] сделать ряд выводов о характере ориентации молекул в полимерных средах относительно направления диффузионного потока. Было показано, что поперечные размеры вакансий для линейных и объемных молекул существенно меньше их длины и эффективного сечения (жесткая сфера) и совпадают — для членов данного гомологического ряда — с размерами наибольшей функциональной группы. Для всех членов одного гомологического ряда поперечные сечения вакансий неизменны. При этом они слабо зависят от природы полимерной среды, в которой протекает процесс диффузии.

Из этого следует, что сложные по строению молекулы в диффузионном потоке ориентируются относительно градиента концентрации таким образом, что испытывают наименьшее сопротивление со стороны полимерной матрицы.

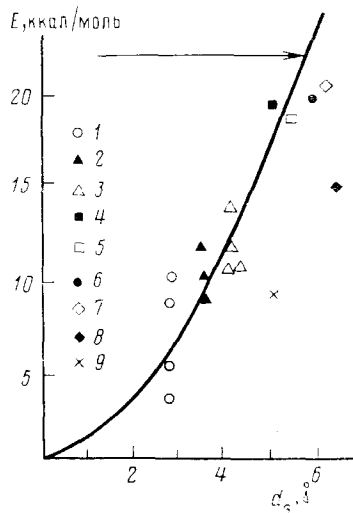
## 2. Энергия активации диффузии и размер молекул

В зависимости от строения и формы молекул-диффузантов их можно разделить на четыре группы: сферические, несферические, объемные и линейные.

*Сферические молекулы.* К этой группе относятся, например, молекулы инертных газов. Анализ экспериментальных данных показал, что число работ, в которых исследовали диффузию в одних и тех же полимерах четырех и более видов сферических молекул, невелико [31, 32]. Для этих диффузантов  $E$  возрастает с увеличением диаметра ( $d$ ) молекул (рис. 1). При переходе от одного полимера к другому характер зависи-

мости  $E$  от  $d$  сохраняется, изменяется лишь ее крутизна. Так, для полидиметилсилоксана зависимость  $E$  от  $d$  можно аппроксимировать степенным уравнением  $E \sim d^n$ , где  $n=1$ ; для *цис*-полиизопрена и полиэтилена  $n=2$ , для поливинилацетата, поливинилхлорида и полиэтилметакрилата  $n=3$ . Таким образом, показатель степени возрастает по мере увеличения мольной энергии когезии полимерной среды. Обращает на себя внимание необычное поведение  $E$  при диффузии в полярных и неполярных полимерах при температуре выше температуры стеклования. В случае

Рис. 1. Зависимость энергии активации диффузии газов в полиэтилене от их газокинетического диаметра [7]: 1—He, 2—Ne, 3—Ar, 4—Kr, 5—Rn, 6—CCl<sub>4</sub>, 7—C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, 8—SF<sub>6</sub>, 9—CH<sub>4</sub>. Сплошная кривая рассчитана по уравнению  $E \sim d^n$ , где  $n=2$ ; стрелкой отмечена энергия активации вязкого течения расплава полиэтилена



диффузии He и Ne в полиизопрене и полиэтилене  $E$  оказывается больше, чем при их диффузии в поливинилацетате и полиэтилметакрилате, тогда как для Ar, Kr и Xe наблюдается обратный эффект.

Экспериментально найденные зависимости  $E$  от  $d$  для простейших диффузантов не удается полностью объяснить в рамках моделей Мирса, Брандта, Пола — Ди Бинедетто, Пейса — Дейтинера [10, 33, 34], хотя все они правильно предсказывают качественную картину изменения энергии активации диффузии в зависимости от диаметра молекул, размеров сегмента макромолекул, мольной энергии когезии полимерной среды. В работах [7, 35] показано, что сбалансированный подход требует не только введения двух различных выражений для энергии образования вакансии в диффузионной среде ( $E_g \sim X^2$  и  $E_g \sim X^3$ , где  $X$  — диаметр вакансии), но и учета характера распределения вакансий по размерам. Только в этом случае удастся объяснить и аномалии в изменении  $E$  при  $d \leq 2,8$  Å, и зависимость  $E$  от термической предыстории полимерных мембран [36].

**Несферические молекулы.** К этому классу диффузантов можно отнести молекулы простых газов: H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> и т. п. Обычно в качестве основного параметра, характеризующего их размеры, используют, по аналогии с инертными газами, газокинетический диаметр ( $d_g$ ). Однако поведение этих молекул в диффузионных процессах в газовой и конденсированной средах принципиально различно. Несферические молекулы в газовой фазе большую часть времени находятся в «свободном движении» и только относительно небольшую часть времени взаимодействуют друг с другом. Во время движения молекулы свободно вращаются, что приводит к отсутствию корреляции во взаимной ориентации молекул в процессе последующих столкновений.

В полимерной фазе положение иное. Растворенная газовая молекула большую часть времени колеблется в ячейке [1] до тех пор, пока рядом с ней не появится вакансия определенного размера. Для сферической молекулы безразлично, с какой стороны появится вакансия, лишь бы имело место соотношение  $X > d$ . Иначе обстоит дело с несферическими молекулами. Их форму можно аппроксимировать эллипсоидом вращения [37] с продольным  $d_{||}$  и поперечным  $d_{\perp}$  размерами. Очевидно, что по-

сколько  $d_{\parallel} > d_{\perp}$ , то вероятность появления вакансии с  $X \geq d_{\perp}$  больше, чем вакансии с  $X \geq d_{\parallel}$ . Поэтому для этих молекул газокинетические диаметры всегда больше диаметра вакансий [35, 37].

В работах [32, 37] была предложена следующая методика определения эффективных размеров несферических молекул, диффундирующих в полимерах. За основу берут экспериментальную графическую зависимость  $E$  от  $d$  для диффузии инертных газов в данном полимере. По этой зависимости и по энергии активации диффузии исследуемого диффузанта, которую также находят экспериментально, оценивают величину эффективного диаметра  $d_{эфф}$  любой, в том числе и несферической, молекулы. В [7] показано, что  $d_{эфф}$  диффундирующих молекул несколько (до 8%) изменяется как при переходе от одного полимера к другому, так и при изменении условий получения одного и того же полимера. Таким образом, для этой группы диффузантов при расчетах  $E$  можно использовать степенные зависимости  $E \sim d^n$ , которые были получены для тестовых сферических молекул, но в качестве  $d$  следует рассматривать не газокинетический, а эффективный диаметр молекул.

*Объемные молекулы.* К этому классу диффузантов относятся молекулы  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_6$ ,  $\text{SF}_6$  и т. п. Если их размер оценивать по  $d_c$  или по структурному диаметру, то  $E$  этих веществ не ложится на зависимость  $E$  от  $d$ , полученную для инертных газов (рис. 1). Найденные по описанной выше методике величины  $d_{эфф}$  для этих молекул всегда меньше  $d_c$ , причем для объемных молекул эти расхождения больше, чем в случае несферических. Графический анализ [37] показал, что минимальные размеры молекул, которые определяют их движение в полимерной матрице, для всех перечисленных веществ близки.

Особенностью объемных молекул является их переменный диаметр вдоль оси симметрии третьего порядка в тетраэдре ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{C}(\text{CH}_3)_4$ ) и вдоль оси четвертого порядка в октаэдре ( $\text{SF}_6$ ). Так, в метане вершинный атом имеет диаметр 2,34 Å, а диаметр плоскости основания пирамиды — 4,4 Å. Для гексафторида серы эти размеры составляют 1,86 и 6,4 Å, соответственно. Сопоставление этих величин показывает, что диаметры вершинных атомов всегда меньше  $d_c$ , которые, в свою очередь, меньше размеров молекул в других сечениях. Из изложенного следует, что ответственными за перемещение объемных молекул в полимерных средах являются вакансии, критические размеры которых меньше  $d_c$ .

*Линейные и цепные молекулы.* Традиционно для этого класса диффузантов в качестве параметра, характеризующего размеры молекул, используют либо их молекулярную массу, либо число повторяющихся групп, либо число атомов углерода в цепи ( $n_c$ ). Для этих систем зависимость  $E$  от  $M_1$  аппроксимируется полуэмпирическим выражением

$$E = A + B \lg M_1 \quad (6)$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические постоянные. Изложенная выше методика была использована в [7, 37] для оценки размеров вакансий, посредством которых осуществляется элементарный акт трансляционного движения олигомерных и полимерных молекул. Сопоставление зависимостей  $E$  от  $n_c$  для различных членов гомологического ряда олефинов, включая расплавы полиэтилена [2, 10], с соответствующей зависимостью  $E$  от  $d$  для молекул идеальных газов показывает, что размер вакансии при переходе от метана к макромолекуле полиэтилена с  $M \cong 10^5$  изменяется от 3,4 до 5,6 Å. Предполагая, что движение линейных молекул происходит по репационному механизму, легко показать, что в образовании репационной петли полиолефина принимает участие 4—5 мономерных звеньев.

Теоретические работы, посвященные активационной модели диффузии в полимерах, в основном были направлены на развитие идей Брандта и Мирса. В настоящее время наиболее совершенной молекулярной теорией диффузии является теория Пейса — Дейтинера [33, 34], которая позволила на основе сведений о структуре макромолекул, кристаллографических данных, параметров межмолекулярного взаимодействия, диаметра молекул получить аналитические выражения для  $D_0$  и  $E$  в уравне-

нии Аррениуса. Следует также отметить теоретическое исследование [35, 37], в котором предпринята попытка учесть вклад, вносимый в  $E$  распределением по размерам вакансий свободного объема полимерной среды. В этих работах получены выражения для среднего размера вакансии свободного объема и среднего размера вакансии, участвующей в элементарном акте диффузии; найден вид зависимости  $E$  от  $d$ , предложена формула для определения активационного объема. Можно полагать, что эти исследования позволят решить и обратную задачу — на основании данных по диффузии инертных газов определять распределение по размерам вакансий свободного объема полимерной мембраны.

### III. ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНОГО КОМПОНЕНТА

#### 1. Влияние молекулярной массы, молекулярно-массового распределения и пространственного сшивания

Наиболее полно изучено влияние молекулярной массы (ММ) полимеров на их газо- и паропроницаемость [20]. Найдено, что изменение ММ макромолекул диффузионной среды от  $1 \cdot 10^4$  до  $1 \cdot 10^6$  не сказывается на скорости переноса газов и паров. Было отмечено небольшое изменение влагонепроницаемости полиизобутилена (от  $10,7 \cdot 10^{-13}$  до  $3,3 \cdot 10^{-13}$  моль/см<sup>2</sup>·см·ч) при увеличении его ММ от  $4,5 \cdot 10^3$  до  $25 \cdot 10^3$  [38]. Менее подробно изучено влияние ММ полимеров на диффузию мономеров, растворителей, олигомеров.

Большая часть экспериментальных данных, полученных для подобных систем, относится к предельно разбавленным растворам полимеров [10, 15]. Для этой области концентраций бинарных систем коэффициент взаимодиффузии ( $D_{21}$ ), характеризующий трансляционную подвижность макромолекул в растворителях, изменяется в зависимости от ММ полимера ( $M_2$ ) по уравнению

$$D_{21} = KM_2^{-b} \quad (7)$$

где  $K$  и  $b$  — постоянные. Отдельные исследования выполнены в области концентрированных растворов [2, 7]. Коэффициенты диффузии в этих растворах при увеличении ММ полимера либо остаются неизменными, как, например, в системах бензол — поликарбонат, бензол — полистирол, октадекан — *цис*-полиизопрен; либо уменьшаются, асимптотически стремясь к своему предельному значению при некотором  $M_2'$ , как это наблюдалось, например, в системах диоктилфталат — поливинилхлорид ( $M_2' = 4 \cdot 10^4$ ), циклогексанон — полигидроксиэфиры ( $M_2' = 1,5 \cdot 10^4$ ), гексадекан — полиэтилен ( $M_2' = 5 \cdot 10^3$ ). Исключение составляют системы полистирол — циклогексанол, полибутадиен — дигептилфталат, полигидроксиэфиры — дибутилфталат, для которых коэффициент взаимодиффузии в средней области составов растворов возрастает по мере увеличения ММ полимера.

В середине 70-х годов интерес к этой проблеме вновь усилился в связи с созданием теломеров и олигомеров с узким ММР, разработкой методов, позволяющих регистрировать парциальную подвижность компонентов растворов [10, 11]. Были получены интересные результаты по влиянию ММ полимерного компонента на само- ( $D_1^*$ ) и взаимодиффузию ( $D_V$ ) растворителей, предложены эмпирические соотношения, связывающие  $D_V$  и  $D_1^*$  с ММ полимеров:

$$\lg D_V = \lg D_{V,\infty} + A/M_2 \quad \text{и} \quad \lg D_1^* = \lg D_{1,\infty} + B/M_2 \quad (8)$$

где  $A$  и  $B$  — эмпирические постоянные,  $D_{i,\infty}$  — коэффициенты диффузии при  $M_2 \rightarrow \infty$ . Показано, что описанные выше аномалии изменения коэффициентов диффузии связаны с термодинамической неидеальностью систем и их удаленностью от критического состояния [2–10].

В работах [2, 7] показано, что к вопросу о влиянии ММ макромолекул на диффузионные свойства полимерных матриц и мембран можно подойти с позиций теории свободного объема, поскольку доля свободного

объема диффузионной среды  $f$  зависит от  $M_2$  вследствие изменения содержания в единице объема количества концевых групп. Из статистической теории полимеров и результатов численного моделирования следует, что броуновское движение концевых групп линейных макромолекул является более интенсивным, чем тепловое движение звеньев основной цепи. Этот эффект получил название эффекта «горячих концов» [11, 39]. Полуколичественные оценки показали, что концевые группы макромолекул обладают на 20–25% более высокой кинетической энергией, чем внутренние группы [40]. Френкель предложил характеризовать подвижность концевых групп коэффициентом диффузии мономера [41]. Сделаны прямые оценки вращательной и поступательной подвижности звеньев и концевых групп макромолекул в конденсированной фазе и в растворе [1, 42].

Все это позволяет приписать концевым группам макромолекул локальный свободный объем, отличный от локального свободного объема основных звеньев цепи и мономера. Тогда средний свободный объем диффузионной среды, построенной из таких молекул, можно представить в виде суммы локальных свободных объемов. В соответствии с этим предположением были получены следующие соотношения для расплавов полимеров:

$$\ln \frac{D}{D_\infty} = \frac{B}{f_\infty} \frac{aM_2^{-1}}{f_\infty + aM_2^{-1}} \quad (9)$$

$$\lg D \simeq \lg D_\infty + A/M_2 \quad (10)$$

Последнее выполняется при  $M_2 > 10^3$ . Здесь  $a$  и  $A$  — постоянные,  $f_\infty$  — доля свободного объема полимерной мембраны при  $M_2 \rightarrow \infty$ . Можно видеть, что уравнение (10) полностью совпадает с эмпирическими выражениями (8). Эти уравнения были использованы для расчетов по экспериментальным данным численных значений свободных объемов, которые соответствуют концевым группам ( $f_k$ ) и мономерным звеньям ( $f_{зв}$ ). Показано [7], что  $f_{зв} < f_k < f_1$ , где  $f_1$  — доля свободного объема для мономера. При этом  $f_k$  на 15–30% больше, чем  $f_{зв}$ . Регулировать  $f_k$  можно, изменяя химическую природу функциональной концевой группы [43].

В заключение этого раздела отметим, во-первых, что коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных стеклах также уменьшаются по мере увеличения ММ макромолекул. Однако эта зависимость слабо выражена, наблюдается в области малых молекулярных масс и проявляется на фоне значительного разброса экспериментальных точек [44]. Затем, прямые эксперименты показали [10, 44], что скорость диффузии газов и растворителей в полимерах определяются их среднечисловой ММ в согласии с выводами из теории свободного объема.

Вопрос о влиянии ММ макромолекул на диффузионные свойства полимерных сред в теоретическом плане является частью более общей проблемы, касающейся вклада концевых звеньев макромолекул в кинетические свойства полимерных тел. Следует различать два крайних случая: в первом решающее значение имеют свободные или «горячие» концы цепей, во втором — закрепленные или «холодные» концы. Первый случай реализуется в системах с линейными макромолекулами, второй — в системах, включающих пространственно-сшитые структуры. Если свободные концы цепей оказывают возмущающее действие на конформационное состояние сегментов и макромолекул, увеличивая их подвижность и свободный объем, то закрепленные концы цепей вызывают противоположный эффект.

Экспериментальные исследования молекулярных движений и скорости диффузии низкомолекулярных веществ в сшитых полимерах однозначно свидетельствуют о тормозящем действии узлов пространственной сетки на подвижность структурных элементов полимерных цепей [8, 11, 31, 45]. Очевидно, для количественного описания воздействия сшивок на параметры полимерных матриц и мембран можно воспользоваться представлениями о локальных свободных объемах звеньев и узлов. В рамках



этого подхода получены уравнения:

$$\ln D = \ln D_{\infty} - \frac{B}{f_{\infty}} \cdot \frac{a' M_c^{-1}}{f_{\infty} - a' M_c^{-1}} \quad (11)$$

$$\ln D = \ln D_{\infty} - \frac{Ba'}{f_{\infty}^2} \cdot M_c^{-1} \quad (12)$$

Уравнение (12) выполняется при  $M_c \geq 8 \cdot 10^2$ . Здесь  $B$  и  $a'$  — постоянные,  $M_c$  — молекулярная масса между узлами пространственной сетки. Уравнение (12) совпадает с эмпирической зависимостью  $D$  от  $M_c$  [20, 31]. Следует иметь в виду, что соотношение (12) справедливо лишь при достаточно больших  $M_c$ , типичных для вулканизатов эластомеров, в то время как (11) справедливо во всей области плотностей трехмерных сеток, вплоть до  $M_c$ , характерных для резитов, эпоксидов, полиэфиров. Уравнение (11) можно распространить и на стеклообразное и кристаллическое состояние пространственно-сшитых полимеров. Скорость диффузии с помощью (11) можно связать также с числом узлов пространственной сетки, молекулярными параметрами сшивающего агента, содержанием отвердителя, дозой облучения, кинетикой процесса формирования сеток [7, 20, 46, 47].

## 2. Диффузия в статистических сополимерах и системах полимер — растворитель 1 — растворитель 2

Введение в полимерную цепь звеньев, отличающихся от элементов основной цепи по химическому составу, структуре, стереохимическим параметрам, накладывает определенный отпечаток на молекулярное движение внутри полимерных систем, изменяя скорость диффузии в них. По характеру поведения к классу сополимеров можно отнести любые полимерные цепи, мономерные звенья которых чем-либо отличаются друг от друга. Однако диффузионные свойства сополимеров не могут быть описаны единым способом. Это обусловлено тем, что свойства сополимеров определяются не только концентрацией звеньев различных типов, но и характером их распределения по цепи, стереохимическим взаимодействием, фазовой структурой системы, природой растворителя. Поэтому необходимо каждый раз учитывать конкретные особенности изучаемой реальной системы.

В этом разделе мы рассмотрим диффузионные свойства однофазных аморфных статистических сополимеров. На рис. 2 представлены типичные зависимости коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ от состава сополимеров. Можно видеть, что при различных состояниях статистического сополимера реализуются три типа зависимостей  $D$  от  $\varphi'$ , ( $\varphi'$  — объемная доля звеньев гомополимера в цепи). Если при любом составе сополимера, включая гомополимеры,  $T_{\text{эксп}} > T_c$  ( $T_{\text{эксп}}$  — температура эксперимента), то уменьшение  $D$  по мере увеличения содержания в цепи звеньев, повышающих ее кинетическую жесткость, как правило, описывается плавной выпуклой кривой (кривая 1 на рис. 2). Коэффициенты диффузии в этом случае экстраполируются из средней области составов сополимеров к значениям, соответствующим  $D$  в гомополимерах. Если диффузионная среда при любом составе сополимера, включая и гомополимеры, находится в стеклообразном состоянии ( $T_{\text{эксп}} < T_c$ ), то общая тенденция изменения  $D$ , отмеченная выше, сохраняется, однако зависимость приобретает менее четко выраженный характер (кривая 3 на рис. 2). Это обусловлено незначительным изменением  $D$  при переходе от одного гомополимера к другому при существенной зависимости абсолютных значений  $D$  от термической предыстории образцов [20, 31].

Третий тип зависимости (кривая 2 на рис. 2) характерен для систем, в которых переход из высокоэластического состояния в стеклообразное происходит при определенном составе сополимера ( $T_c' < T_{\text{эксп}} < T_c''$ , где  $T_c'$  и  $T_c''$  — температуры стеклования гомополимеров). В этих системах

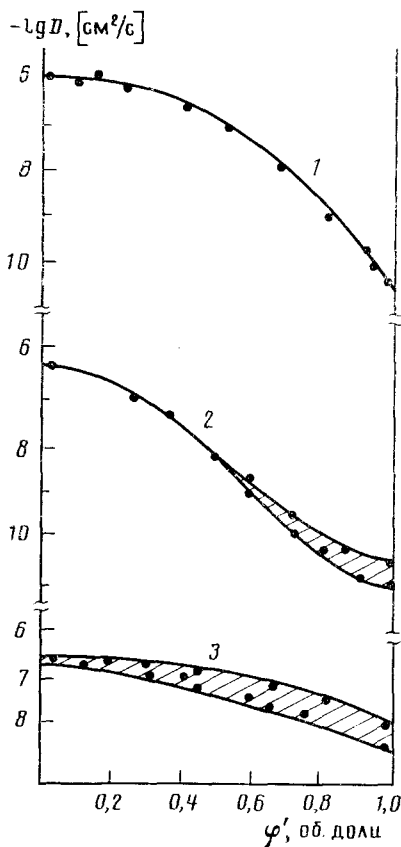


Рис. 2

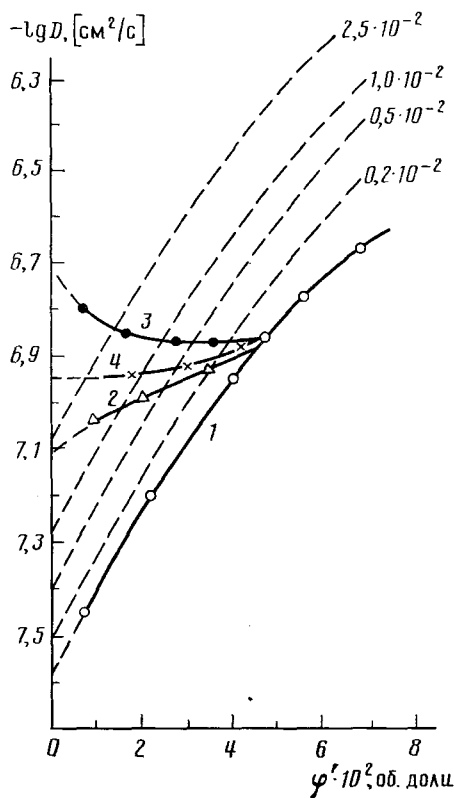


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ от состава статистических сополимеров: 1 — сополимер стирола и бутадиена — дибутилсебацинат ( $70^\circ$ ); 2 — сополимер стирола и бутадиена — бензол ( $25^\circ$ ), 3 — сополимер винилхлорида и винилацетата — вода ( $20^\circ$ ) [9, 31, 92]

Рис. 3. Зависимость индивидуальных (1) и парциальных (2—4) коэффициентов диффузии гексана в полиэтилене от его содержания в системах полиэтилен — гексан (1), полиэтилен — гексан — пентахлорэтан (2), полиэтилен — гексан — этилацетат (3), полиэтилен — гексан — циклогексан (4). Пунктирные кривые — теоретические зависимости, рассчитанные по уравнению (14) при различных содержаниях в полиэтилене пентахлорэтана (цифрами около кривых указаны концентрации  $\varphi''$  в объемных долях).

зависимость  $D$  от  $\varphi'$  приобретает S-образный характер, а значения коэффициентов диффузии, полученные экстраполяцией из области составов, соответствующей высокоэластическому состоянию, в область стеклообразного состояния ( $D_{\text{экст}}$ ), как правило, не совпадают с экспериментально найденными величинами  $D$  для гомополимеров. В работах [46—48] предложено использовать отношение  $D_{\text{эксп}}/D_{\text{экст}}$  как коэффициент структурной неравновесности данного сополимера или гомополимера.

По классификации Рейтлингера [20] системы полимер — растворитель 1 — растворитель 2 относятся к системам полимер — жидкость — газ. Может вызвать удивление объединение этих систем с группой статистических сополимеров. Причин для такого объединения две: во-первых, тождественность фазового состояния диффузионных сред этого типа; во-вторых, качественно одинаковое воздействие сополимерных звеньев и молекул растворенных жидкостей на сегментальную подвижность макромолекул, а следовательно, и на диффузионные свойства мембран.

Системы полимер — растворитель 1 — растворитель 2 включают две группы трехкомпонентных систем, различающихся лишь характером распределения одного из компонентов в полимерной матрице. Первую (и основную) группу составляют системы, в которых полимерная мембрана находится в контакте со смесью двух или более растворителей, одновре-

менно проникающих через нее. В системах второй группы (пластифицированные и модифицированные полимеры, полимеры увлажненные, насыщенные парами мономеров, растворителей и т. д. [31, 49]) один из компонентов предварительно распределен в мембране, а другой — участвует в процессе переноса. При этом существенно, что концентрацию первого компонента поддерживают в течение всего процесса постоянной. Несмотря на различный формализм кинетики процесса массопереноса в этих системах, анализ коэффициентов самодиффузии низкомолекулярных веществ в этих средах может быть выполнен в рамках единого подхода [7, 53].

Хотя имеется большое число экспериментальных, а точнее, технологических, исследований проницаемости полимерных мембран относительно различных смесей низкомолекулярных веществ [49, 50], детальному изучению кинетики переноса и диффузии отдельных компонентов посвящено немного работ. Тем не менее, уже сегодня можно однозначно утверждать, что изменение соотношения компонентов в среде, контактирующей с полимерной мембраной, мало сказывается на характере течения процесса: сохраняется та же последовательность парциальных потоков, что и для индивидуальных компонентов, но их абсолютные величины и значения коэффициентов диффузии, найденные по времени запаздывания для каждого парциального потока ( $D_0$ ), несколько изменяются [51]. При этом наблюдается общая для всех смесей закономерность: чем больше содержание в растворе растворителя, диффундирующего с меньшей скоростью, тем меньше разница между парциальными  $D_0$  компонентов смеси; суммарный поток смеси в целом имеет, как правило, величину, промежуточную между парциальными потоками отдельных компонентов; стационарность общего потока обычно достигается тогда, когда устанавливается стационарный перенос компонента, диффундирующего с наименьшей скоростью.

Последовательность проникновения растворителей через мембраны сказывается на значениях коэффициентов диффузии, найденных на различных участках нестационарной стадии процесса. Описанное в [51] изменение  $D_0$  в зависимости от времени наблюдения связано с взаимным влиянием растворителей в процессе их совместного проникновения. Особо следует обратить внимание на величины  $D_0$ , рассчитанные на начальных стадиях проникновения диффузантов. Сравнение парциального  $D_0$  растворителя, диффундирующего первым, с его  $D_0$ , рассчитанным по данным сорбционных изменений, показывает их удовлетворительное согласие, тогда как  $D_0$  растворителя, диффундирующего вслед за первым, имеет более высокое значение, т. е. имеет место эффект взаимной пластификации полимерной мембраны в процессе переноса. Такие эффекты, естественно, не наблюдаются при изучении кинетики проницаемости и сорбции (набухания) в системах второй группы [48].

При рассмотрении закономерностей диффузии и проницаемости полимерных мембран по отношению к смесям низкомолекулярных веществ в качестве независимого аргумента обычно используют состав растворов низкомолекулярных веществ. По нашему мнению, более перспективным для анализа процессов переноса многокомпонентных систем через полимерные мембраны является использование в качестве независимого переменного растворимости компонентов в полимерной среде. В этом случае получаемые на опыте величины коэффициентов диффузии можно соотнести с концентрационной зависимостью  $D$  в бинарной системе полимер — диффузант. Действительно, парциальные коэффициенты диффузии гексана, диффундирующего из смесей с разными растворителями, как правило, имеют большие абсолютные значения, чем в бинарной системе полиэтилен — гексан (кривая 1 на рис. 3). С увеличением концентрации гексана в полимере (это соответствует увеличению его содержания в контактирующем растворе) его парциальный коэффициент диффузии может как постепенно возрастать (кривая 2 на рис. 3), так и уменьшаться (кривая 3) либо оставаться неизменным (кривая 4 на рис. 3). Но, и это самое главное, во всех случаях парциальные концентрационные зависимости  $D$

этого растворителя приближаются к соответствующим зависимостям для того же компонента в бинарной системе. Экстраполяция зависимостей парциальных  $D$  к  $\varphi_1=0$  позволяет найти коэффициенты диффузии рассматриваемого компонента в матрице, содержащей максимально возможное количество сорбированного растворителя 2. Эти значения  $D$  специфичны для каждой системы полимер — растворитель 1. Как правило,  $D'' > D'$ , где  $D'$  — коэффициент диффузии растворителя 1 в полимере при  $\varphi_1=0$ ,  $D''$  — парциальный коэффициент диффузии того же растворителя в полимере, насыщенном растворителем 2. Отношение этих коэффициентов диффузии можно использовать для оценки пластифицирующего эффекта, который испытывает полимерная матрица при одновременной диффузии в ней двух растворителей.

Для трехкомпонентных систем второй группы экспериментально получены аналогичные зависимости. В этом случае при введении в полимер пластифицирующего компонента, так же как и при введении сополимерных звеньев в цепь макромолекул,  $D$  низкомолекулярных веществ возрастает с ростом концентрации пластификатора. Лишь в отдельных случаях, когда пластификатор снижает сегментальную подвижность, т. е. является антипластификатором, коэффициенты диффузии газов, воды, растворителей при этом несколько снижаются [52].

Для интерпретации результатов и прогнозирования диффузионных свойств сополимеров, пластифицированных и трехкомпонентных систем можно воспользоваться выражениями

$$\ln \frac{D}{D'} = \frac{B}{f'} \left( \frac{\beta \varphi''}{f' + \beta \varphi''} \right) \quad (13)$$

$$\ln \frac{D}{D'} = \frac{B}{f'} \left( \frac{\beta_1 \varphi_1'' + \beta_2 \varphi_2''}{f' + \beta_1 \varphi_1'' + \beta_2 \varphi_2''} \right) \quad (14)$$

следующими из классической теории свободного объема [7]. В уравнении (13)  $D'$  — коэффициент диффузии исследуемого компонента в гомополимере;  $f'$  — его доля свободного объема;  $\varphi''$  — объемная доля либо сополимерных звеньев, либо пластификатора;  $\beta = f' - f''$ ;  $f''$  — доля свободного объема либо второго гомополимера, либо пластификатора. В уравнении (14)  $D'$  — парциальный коэффициент диффузии исследуемого компонента в полимере;  $f'$  — его доля свободного объема;  $\beta_1 = f_1'' - f'$  и  $\beta_2 = f_2'' - f'$ , где  $f_i''$  — доля свободного объема каждого из растворителей;  $\varphi_i''$  — объемная доля соответствующего растворителя;  $B$  — постоянные. Результаты расчета по уравнению (14) для системы полиэтилен — гексан — пентахлорэтан приведены на рис. 3 в виде пунктирных линий (каждая пунктирная линия соответствует определенному значению  $D$  пентахлорэтана). Можно видеть, что экспериментальная кривая парциальных коэффициентов диффузии (кривая 2) пересекает теоретические зависимости в некоторых точках, соответствующих средним значениям  $D$  при данном составе системы полимер — растворитель 1 — растворитель 2. В последние годы этот метод получил дальнейшее развитие в работе [53].

### 3. Диффузия в полимерных стеклах

В целом ряде экспериментальных работ [3, 5, 6, 9] показано, что при  $T < T_g$  массоперенос низкомолекулярных веществ в полимерных диффузионных средах невозможно описать, пользуясь только молекулярными характеристиками макромолекул. Энергия активации диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных стеклах, как правило, ниже, чем при высокоэластическом состоянии той же среды. Правда, для некоторых диффузантов, чаще всего гелия и водорода, эти различия отсутствуют. Для одного и того же диффузанта величина  $E$  в полимерном стекле является функцией избыточного свободного объема: чем он выше, тем  $E$  меньше. Между коэффициентами диффузии низкомолекулярных веществ и плотностью стекол ( $\rho$ ) при ее сравнительно небольшом измене-

нии наблюдается линейная зависимость; например, для коэффициентов диффузии воды в отвержденных эпоксидных смолах  $\lg D = 8,2 - 14,5 \rho$  ( $1,19 \leq \rho \leq 1,23$  г/см<sup>3</sup>) [46].

Все эти факты заставили многих авторов [55–58] обратиться к более детальному рассмотрению структуры полимерного стекла и к изучению особенностей массопереноса при  $T < T_c$ .

По нашему мнению, в механизмах диффузии достаточно крупных молекул низкомолекулярных веществ в полимерных средах при температурах ниже и выше  $T_c$  принципиальной разницы нет: и в том, и в другом случае перемещение диффундирующей молекулы осуществляется в результате появления вблизи нее микрополости-вакансии соответствующего размера. Количество вакансий в единице объема в общем случае зависит от температуры, плотности упаковки макромолекул, давления, содержания модификаторов и т. п. Таким образом, можно полагать, что и для полимерных стекол справедливо основное соотношение (2) теории свободного объема.

Согласно этому подходу, различие состояний полимерной матрицы выше и ниже  $T_c$  связано с тем, что тепловое движение структурных элементов макромолекул, ответственных за диффузионное перемещение низкомолекулярных веществ, осуществляется в этих условиях при разной надмолекулярной организации среды. При  $T > T_c$  процесс диффузии происходит в среде с равновесной либо близкой к ней упаковкой цепей ( $\bar{f} = \bar{f}_t$ , где  $\bar{f}_t$  — доля свободного объема, связанная с термическим расширением матрицы), тогда как при  $T < T_c$  — процесс идет при неравновесной, хотя и квазистационарной структурной организации матрицы, для которой  $\bar{f} > \bar{f}_t$ . Естественно допустить, что в последнем случае  $\bar{f} = \bar{f}_t + \bar{f}_v$ , где  $\bar{f}_v$  — доля свободного объема, связанная с неравновесностью матрицы, так называемый избыточный свободный объем. Очевидно, что  $\bar{f}_v$  — это «замороженный» свободный объем, обусловленный неравновесностью структуры и релаксационной природой процесса стеклования. Он определяется предысторией образца, тогда как  $\bar{f}_t$  определяется его химической природой, составом, внешними условиями. Можно говорить, что  $\bar{f}_t$  — это тот уровень дефектности структуры, на фоне которого проявляется действие  $\bar{f}_v$ . О том, что  $\bar{f}_t$  играет определенную роль и при  $T < T_c$ , свидетельствуют данные релаксационной спектроскопии [54, 60, 61]. Поскольку коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах являются интегральной характеристикой подвижности фрагментов макромолекул, то природа этих элементов и их концентрация неизбежно должны влиять на процесс массопереноса и при  $T < T_c$ . Во всяком случае, целый ряд свойств полимерных стекол обнаруживает хотя и слабую, но явную зависимость от молекулярных характеристик системы [61].

К сожалению, ни модель вакансионных растворов, ни модель Сими — Бойера, ни результаты экспериментов по аннигиляции позитронов [62, 63] не позволяют однозначно выделить вклады в  $\bar{f}$  от  $\bar{f}_t$  и  $\bar{f}_v$ . Поэтому, в настоящее время особое внимание обращают на поиск прямых корреляций между константами диффузии и проницаемости и данными структурных исследований. В работах [7, 46] в рамках теории свободного объема получено уравнение

$$\ln \frac{D}{D_s} = \frac{B}{\bar{f}_s} \left[ \frac{(1 - \bar{f}_s)(1 - \rho/\rho_s)}{(1 - \bar{f}_s)\rho/\rho_s - 1} \right] \quad (15)$$

которое для узкого интервала изменения плотности полимерной матрицы можно представить в простой форме:

$$\ln D = \alpha - \gamma \rho \quad (16)$$

Оно связывает диффузионные параметры с интегральной структурной характеристикой полимера  $\rho$  — его плотностью, и хорошо согласуется с экспериментальными данными. В уравнениях (15) и (16)  $\alpha$  и  $\gamma$  — посто-

янные;  $\rho_s$ ,  $f_s$  и  $D_s$  — соответственно плотность, свободный объем и коэффициент диффузии полимера в некотором выбранном стандартном состоянии (например, при  $T_c$ ).

Накопленный в настоящее время экспериментальный материал по диффузии, проницаемости и сорбции газов и растворителей в полимерных стеклах отвечает следующей качественной структурной модели. Вакансии, образующие свободный объем, объединяются в вакансионные капилляры переменного радиуса с термически флуктуирующей, т. е. постоянно изменяющейся «замороженный» средний размер вакансионного капилляра, стенкой. Размеры вакансионного капилляра (его средний радиус, радиусы в наиболее узком и наиболее широком местах) определяются параметрами вакансий при  $T > T_c$  [33, 34]. Тепловая подвижность фрагментов макромолекул при  $T < T_c$  (т. е.  $f_T$ ) локализуется во внешних слоях капилляра и не зависит от его размеров. Отсюда следует, например, что  $E$  и характер процесса массопереноса зависят от соотношения среднего диаметра вакансии  $\bar{X}$  и диаметра диффузанта  $d$ . Очевидно, что чем больше  $\bar{X}$ , тем меньше  $E$ . При определенных значениях  $\bar{X}$  величина  $E$ , измеренная при температуре выше  $T_c$ , равна энергии активации диффузии в стеклообразном состоянии. При  $\bar{X} \gg d$  возможен безактивационный механизм газопроницаемости [20, 31]. Если принять эту модель, то для создания высокопроизводительных селективных мембран следует воспользоваться полимерами, макромолекулы которых удалены друг от друга на достаточно большое расстояние, имеют протяженные группировки, характеризующиеся высоким эффективным модулем изгиба цепи, и одновременно содержат подвижные фрагменты. Вероятно, косвенным подтверждением этой модели являются данные о газоразделении на политриметилсиллилпропине [64].

#### IV. ДИФфуЗИЯ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

К классу гетерогенных диффузионных сред относится достаточно большая группа полимерных систем: кристаллические гомо- и сополимеры, смеси полимеров и блок-сополимеры, наполненные и газонаполненные полимеры, многослойные и комбинированные пленочные материалы, защитные покрытия, мембраны, т. е. одно- или многокомпонентные системы, находящиеся в условиях эксперимента в двух- или многофазном состоянии. Исследование диффузионных процессов в этих системах в настоящее время протекает по трем направлениям. Прежде всего детально изучаются процессы трансляционной диффузии компонентов или фрагментов макромолекул, ответственных за формирование фазовой структуры этих сред. Эта сторона проблемы детально проанализирована на примере целого ряда бинарных полимерных систем: реакционноспособный олигомер — эластомер [65, 66], газонаполненные эластомеры и пластики [7, 67], формирование пористой структуры [68], рост частиц дисперсной фазы в метастабильных и лабильных областях диаграммы состояния [69, 70]. Второе направление связано с изучением роли диффузионных процессов в образовании переходных зон в многослойных системах [71]. Третье направление объединяет исследования диффузионных свойств гетерогенных полимерных сред преимущественно по отношению к газам, воде, органическим растворителям, электролитам, мономерам и т. п.

Несмотря на то, что первые два направления тесно связаны с массообменными процессами между отдельными фазами в гетерогенных системах, эта связь носит скорее терминологический характер. В большей степени они связаны с процессами взаимо- и самодиффузии в различных зонах диаграммы фазового состояния, с одной стороны, и с кинетикой фазового распада, с другой. Поэтому здесь мы остановимся лишь на исследованиях, посвященных диффузии низкомолекулярных веществ в гетерогенных полимерных материалах.

Следуя [7], разделим все гетерогенные полимерные системы на две большие группы. К первой отнесем системы, дисперсная фаза которых

не принимает участия в процессах сорбции и диффузии низкомолекулярных веществ, а оказывает на них лишь опосредованное влияние, воздействуя на плотность и сегментальную подвижность цепей в дисперсионной среде. К этой группе относятся кристаллические полимеры, сплавы кристаллических полимеров с эластомерами и термопластами, полимеры, наполненные минеральными порошками или волокнами. Вторую группу образуют системы, дисперсная фаза и дисперсионная среда которых одновременно участвуют в процессах сорбции, диффузии, проницаемости. К этой группе относятся смеси аморфных полимеров, блок-сополимеры, газонаполненные системы.

## 1. Диффузия в системах с непроницаемыми частицами дисперсной фазы

Методом рентгеноструктурного анализа убедительно показано, что кристаллическая фаза большинства синтетических и природных полимеров является непроницаемой для молекул различных диффузانتов. Вероятно, исключение должны составить системы, в которых диффузанты образуют с макромолекулами кристаллосольваты, соединения включения или молекулярные комплексы [72]. Однако информация о трансляционных коэффициентах диффузии в таких фазовых образованиях пока отсутствует.

В настоящее время наиболее подробно исследована диффузия низкомолекулярных веществ в частично-кристаллических полимерах [1, 6, 7, 20, 31]. Тем не менее до сих пор остается открытым основной вопрос: какова взаимосвязь надмолекулярной и фазовой организации этих полимеров с трансляционной подвижностью растворенных в них низкомолекулярных веществ. Чаще всего в качестве структурного элемента, образующего диффузионную среду, используют кристаллит, а величину коэффициентов диффузии и проницаемости связывают со степенью кристалличности ( $\varphi_k$ ), применяя для этого эмпирические или полуэмпирические соотношения

$$D = D_a(1 - \varphi_k)^n; \quad P = P_a(1 - \rho)^m \quad (17)$$

$$D = D_a \cdot \exp\left(-\frac{B}{f_a} \cdot \frac{\varphi_k}{1 - \varphi_k}\right) \quad (18)$$

$$D = D_a(\tau\beta)^{-1} \quad (19)$$

где  $D_a$  — коэффициент диффузии низкомолекулярных веществ в аморфной фазе или аморфном аналоге кристаллического полимера,  $P_a$  — коэффициент проницаемости тех же сред,  $\tau$  — фактор извилистости пути,  $\beta$  — фактор иммобилизации проходных цепей,  $f_a$  — доля свободного объема в аморфной фазе полимера,  $n$ ,  $m$  и  $B$  — эмпирические постоянные. В ряде работ показано, что  $n$  изменяется в пределах от 1,3 до 2 [7, 20, 31]; согласно данным по самодиффузии,  $n=8$  [73].

Иная точка зрения высказана в работах [74–76], авторы которых предполагают, что диффузионные свойства кристаллических полимеров определяются их сферолитным уровнем, а изменения  $D$  и  $P$  следует связывать не с изменением  $\varphi_k$ , а с изменением «степени сферолитности». В основе такого подхода лежат две группы экспериментальных результатов: во-первых, это данные автордиографии, согласно которым перенос диффузанта в крупносферолитных образцах происходит по границам сферолитов, и, во-вторых, результаты численных расчетов коэффициентов проницаемости, согласно которым периферийные области сферолитов более проницаемы, чем их серединная часть. Однако для большинства кристаллических полимеров показано, что изменение размеров сферолитов ( $\Phi$ ) от 2 до 40 мкм при толщинах пленок 150–300 мкм не сказывается на значениях  $D$  и  $P$ . Возрастание  $D$  и  $P$  наблюдалось лишь при значениях  $\Phi$ , соизмеримых с толщиной мембран, когда нарушения сплошности внутри сферолитов и на их периферии приобретают сквозной характер. Поэтому, вероятно, во главу угла следует ставить не сферолитный уровень, а более целесообразно говорить о спектре трансляцион-

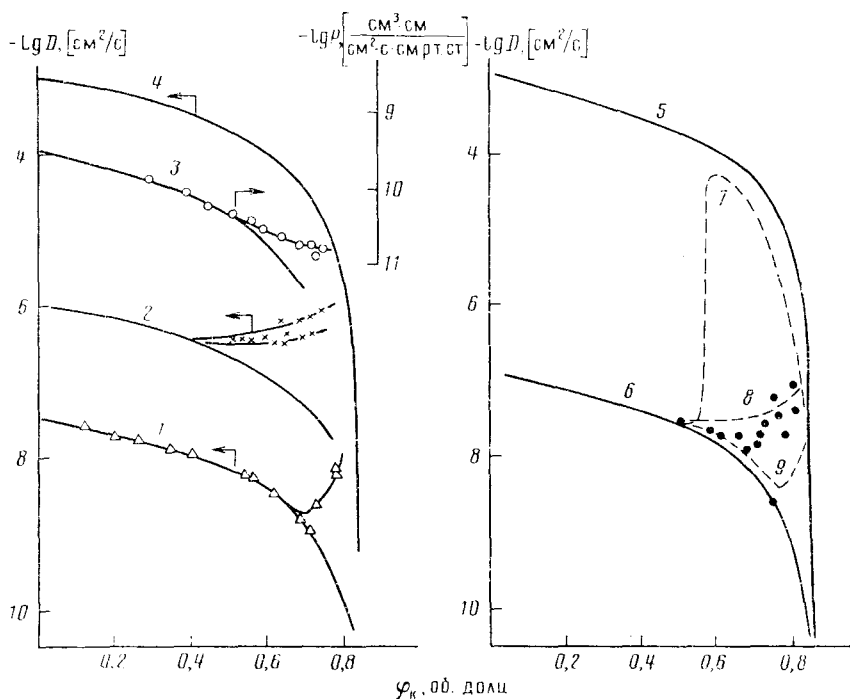


Рис. 4. Зависимости коэффициентов диффузии и проницаемости низкомолекулярных веществ от степени кристалличности полимеров: 1 — полипропилен — гексан, 2 — полиэтилен — метан, 3 — полиэтилен — азот, 4 и 5 — расчет по уравнению (20) при  $D_a = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с, 6 — расчет по уравнению (20) при  $D_a = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с<sup>-1</sup>, 7—9 — расчет по уравнению (20) для различных моделей строения аморфной фазы (пояснения см. в тексте)

ных путей, локализованных как в межкристаллитном, так и в межсферолитном пространствах, отличающихся друг от друга извилистостью, плотностью упаковки проходных цепей, дефектностью.

В работе [77] эта проблема решалась в рамках теории протекания. Предполагалось, что задача о массопереносе в частично-кристаллических полимерах может быть формализована как задача узлов, размер которых много меньше толщины мембраны. Узел проницаем, когда в нем аморфная фаза, и непроницаем, когда в нем кристаллит. Диффузия в такой системе осуществляется только тогда, когда фрагменты проницаемой фазы образуют бесконечный кластер, т. е. когда содержание аморфной фазы превысит порог протекания  $\varphi_a^c$ , который для рассматриваемой модели равен 0,16. Воспользовавшись соотношением между извилистостью бесконечного кластера и долей протекаемых узлов [78]  $\tau \sim (\varphi_a - \varphi_a^c)^t$ , где  $t$  — критический индекс, величина которого изменяется от 1,6 до 2 (размерность пространства 3), и выражением (15), можно получить уравнение

$$D = D_a (\varphi_a - \varphi_a^c)^t \quad (20)$$

которое хорошо описывает экспериментальные данные в достаточно широкой области изменения степеней кристалличности полимеров. Следует отметить, что критический индекс весьма чувствителен к молекулярной массе, ММР, составу макромолекул, их разветвленности.

Однако имеется достаточно большая группа экспериментальных данных, которые свидетельствуют об аномальном изменении диффузионных свойств кристаллических полимеров: увеличении  $D$  и  $\varphi_k$  с увеличением  $\varphi_k$ , изменение критического индекса при  $\varphi_k = \text{const}$ , уменьшение энергии активации диффузии с ростом  $\varphi_k$ . Эти результаты (рис. 4) как правило, получают при высоких степенях кристалличности, вблизи  $\varphi_a^c$ . Темп роста  $D$  с увеличением  $\varphi_k$  может быть различным. Для одних образцов наблюдается почти скачкообразное возрастание  $D$ , для других (более общий



случай) — его постепенное увеличение, для третьих —  $D = \text{const}$ . Такой характер изменения  $D$  с  $\varphi_k$  авторы работ [58, 79, 80] связывают с уменьшением фактора иммобилизации проходных цепей. В [7] этот эффект был объяснен изменением плотности упаковки цепей в аморфной фазе  $\rho_a$ .

Аналогичным образом можно объяснить аномальные изменения  $D$  и в рамках перколяционного подхода. Действительно, будем исходить из предположения, что извилистость транспортного канала увеличивается с ростом  $\varphi_k$  в соответствии с (20). Тогда все структурные изменения, происходящие внутри канала, должны находить свое отражение в  $D_a$ . Из рис. 4 видно — большая часть экспериментальных данных этой области значений  $\varphi_k$  занимает промежуточное положение между двумя кривыми, рассчитанными по (20) при  $D_a = 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/с и при  $D_a = 10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с. Первая величина соответствует коэффициенту диффузии низкомолекулярного вещества в аморфном аналоге полимера, например полиэтилена, вторая — коэффициенту диффузии того же диффузанта, но в газовой фазе, когда транспортный канал отождествляется со сквозной порой кнудсеновских размеров [81].

Очевидно, что для транспортного канала в реальных материалах может быть несколько вариантов структурной организации: появление внутри канала локальных нарушений сплошности — замкнутых пор, микротрещин; неоднородное распределение плотности по сечению канала; общее понижение плотности аморфной фазы. Расчеты показывают, что при реализации первого варианта строения канала, отклонение от теоретической зависимости (20) наблюдается лишь при  $\varphi_k \geq 0,7$  (кривая 9 на рис. 4), т. е. практически вблизи порога протекания. Появление в канале дефектов второго типа приводит к скачкообразному изменению  $D$  и его последующему падению с ростом  $\varphi_k$  (кривая 7 на рис. 4). Наконец, в третьем случае, в зависимости от характера изменения  $\varphi_k$  может достигаться и  $D = \text{const}$ , и слабое возрастание, и резкое увеличение  $D$  по мере роста  $\varphi_k$  (кривая 8 на рис. 4). Сопоставление этих результатов с данными эксперимента показывает, что более реальным при нормальных условиях кристаллизации является формирование транспортного канала с дефектной структурой первого и третьего вариантов.

В случае кристаллизующихся сополимеров и гребнеобразных полимеров их диффузионные свойства в каждом конкретном случае определяются величинами  $D$  низкомолекулярных веществ в гомополимерах, составом проходных цепей, кинетической подвижностью сегментов, степенью кристалличности. Попытка прогнозирования диффузионных свойств кристаллических сополимеров переменного состава была предпринята [7, 84] в рамках теории свободного объема и статистической теории кристаллизации сополимеров [85]. Показано, что для этих диффузионных сред при описании и прогнозировании их свойств следует учитывать по меньшей мере три переменных параметра:  $\varphi_k$ , состав проходных цепей и удаленность системы от порога протекания. Вероятно, аналогичные расчеты могут быть сделаны и с помощью уравнения (20).

Для аморфных полимеров, наполненных непроницаемыми частицами дисперсной фазы иной химической природы, также можно выделить три области степеней наполнения ( $\varphi_n$ ), в которых диффузионные параметры по-разному зависят от  $\varphi_n$ : область  $\varphi_n \leq 0,10$ , в которой введение наполнителя приводит к уменьшению  $D$  и  $P$ ; область  $\varphi_n > 0,20$ , в которой, как правило,  $D$  и  $P$  возрастают с ростом  $\varphi_n$ ; область средних составов дисперсных систем, в которой, в зависимости от природы полимера и наполнителя, можно наблюдать как неизменность  $D$  и  $P$ , так и их экстремальное изменение. Таким образом, общая тенденция в изменении диффузионных свойств наполненных полимеров аналогична описанной выше для кристаллических. Специфика наполненных систем проявляется в том, что все описанные явления реализуются в сравнительно узком интервале объемного содержания частиц дисперсной фазы. Немногочисленные структурно-морфологические исследования этих систем показали, что отклонения от зависимости (20) связаны, с одной стороны, с флокуляцией частиц дисперсной фазы в цепочечные кластерные образования,

с другой, с образованием дефектов — локальных нарушений сплошности, сконцентрированных либо на границе раздела, либо внутри кластерных структур. Прямые доказательства образования таких структур получены при изучении газопроницаемости пористых мембран, формирующихся путем наполнения эластомеров порошками солей с последующим их вымыванием [86]. В работе [87] отмечено образование сквозной пористости уже при  $\varphi_n \approx 0,05$ .

В заключение этого раздела отметим, что несмотря на большой объем экспериментальных данных по диффузии в наполненных полимерах и их проницаемости они остаются наименее исследованными. Это обусловлено практически отсутствием комплексных исследований, в которых диффузионные данные дополнялись бы структурно-морфологическими сведениями, определением локальных коэффициентов диффузии, оценкой дефектности среды. Не является в этом смысле исключением и работа [88], в которой перколяционный подход был использован для анализа массообменных процессов в полимерных многокомпонентных покрытиях.

## 2. Диффузия в блок-сополимерах, смесях полимеров и газонаполненных полимерах

Оценивая совокупность полученных опытных данных о диффузионном поведении сред, содержащих проникаемую дисперсную фазу, можно заключить, в поведении этих систем нет принципиальной качественной и количественной разницы, несмотря на существенное различие химического и фазового состояния частиц дисперсной фазы, их дисперсных характеристик, структурной организации, локальных коэффициентов диффузии. Когда дисперсная фаза по термодинамическим причинам непроницаема для низкомолекулярных компонентов, диффузионные свойства всех этих сред характеризуются единым транспортным или макроскопическим коэффициентом диффузии, а кинетика сорбции и проницаемости нормальная — фиковская. Если же и дисперсная фаза, и дисперсионная среда одновременно участвуют в процессе диффузионного переноса низкомолекулярных веществ, то наблюдается четко выраженная псевдонормальная кинетика сорбции и проницаемости [7], а диффузионные свойства системы характеризуются локальными и эффективными коэффициентами диффузии. Наблюдающаяся в этих полимерных системах воспроизводимая аномалия кинетики установления сорбционного равновесия при многократных повторениях циклов сорбция — десорбция дает прямую информацию о дисперсной структурной организации среды. На диффузионные свойства таких сред влияют различия коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ в дисперсной фазе и дисперсионной среде. Поскольку для органических растворителей  $D$  является функцией концентрации [91], часто оказывается, что в одной области изотерм сорбции среда по диффузионным данным «гетерогенна», а в другой — «диффузионно гомогенна».

Двойственный характер поведения полимерных сред, содержащих проникаемые частицы, дисперсной фазы, проявляется и при сопоставлении коэффициентов диффузии, измеренных разными методами. Так, коэффициенты вращательной и трансляционной диффузии иминоксильных радикалов, найденные методами радиоспектроскопии ( $D_R$ ), превышают соответствующие коэффициенты трансляционной подвижности, полученные методами сорбции — проницаемости ( $D_s$ ) [42]. Если  $D_s$  уменьшается с ростом содержания дисперсной фазы, то  $D_R = \text{const}$ .

На рис. 5 представлены экспериментальные данные о приведенных коэффициентах диффузии и проницаемости для многих полимерных сред с проникаемой дисперсной фазой. Для сравнения приведены кривые, иллюстрирующие изменение проницаемости газонаполненных полимерных систем, полученных спеканием порошков и вспениванием [89, 90]. Для всех систем характер изменения эффективных коэффициентов  $D$  и  $P$  одинаков. В области обращения фаз (которая находится вблизи порога протекания, если рассматривать задачу узлов в безрешеточной модели)

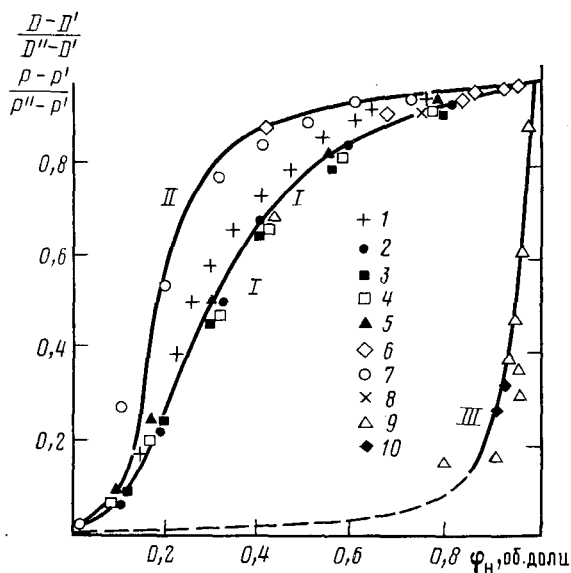


Рис. 5. Зависимости приведенных коэффициентов диффузии низкомолекулярных веществ (I) и проницаемости гетерогенных полимерных материалов (II), а также газонаполненных полимерных систем, полученных спеканием (II) и вспениванием (III) от пористости и содержания проницаемой фазы: 1 — поли(блок-сополимер) «Силар», 2 — смесь полистирола с полибутадиеном, 3 — блок-сополимер стирола и бутадиена, 4 — блок-сополимер сульфона и бутадиена, 5 — смесь поливинилхлорида с нитрильным каучуком; газонаполненные полимеры: 6 — нитрильный каучук СКН-30 (вымывание KCl), 7 — полиуретан (спекание частиц), 8 — полиамидные волокна (нетканый материал), 9 — полиэфируретан вспененный, 10 — полистирол вспененный;  $D$ ,  $D'$ ,  $D''$  и  $P$ ,  $P'$ ,  $P''$  — коэффициенты диффузии и проницаемости смеси и каждого из чистых компонентов соответственно;  $\varphi_n$  — содержание проницаемой фазы (в случае газонаполненных полимеров — пористость)

$D$  и  $P$  претерпевают наибольшие изменения. Критический индекс  $t$  даже для газонаполненных систем близок к 1,7. Особый интерес представляет зависимость коэффициентов проницаемости от пористости — объемной доли проницаемой фазы для вспененных полимерных материалов. Несмотря на то, что содержание газовых включений доходит до 93 об.%, порог протекания в системе не был достигнут. Объяснить эти результаты можно в рамках задачи связей [90]. Накопление в образце разрушенных под влиянием тех или иных воздействий стенок пор приводит к формированию протекаемых связей между узлами решетки и возникновению бесконечного кластера, что проявляется в резком скачкообразном возрастании газопроницаемости.

Для теоретического рассмотрения диффузии низкомолекулярных веществ в полимерных гетерогенных системах с проницаемой дисперсной фазой предложено несколько подходов: уравнения Максвелла, Нильсона, Робинсона, бидисперсная модель Золотарева — Дубинина, перколяционная модель. Предстоит провести сопоставление предложенных уравнений, определение возможностей их использования для прогнозирования диффузионных гетерогенных систем и оценки структурно-морфологических особенностей исследуемых объектов. Первые попытки такого рода предприняты в работах [7, 88, 91–93].

## V. ДИФфуЗИОННЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМ

### 1. Построение диаграмм фазового состояния

В основе диффузионных методов исследования полимерных систем лежит изучение концентрационного распределения компонентов в зоне взаимодиффузии, т. е. в зоне самопроизвольного смешения компонентов. В настоящее время на примере различных систем показано, что характер

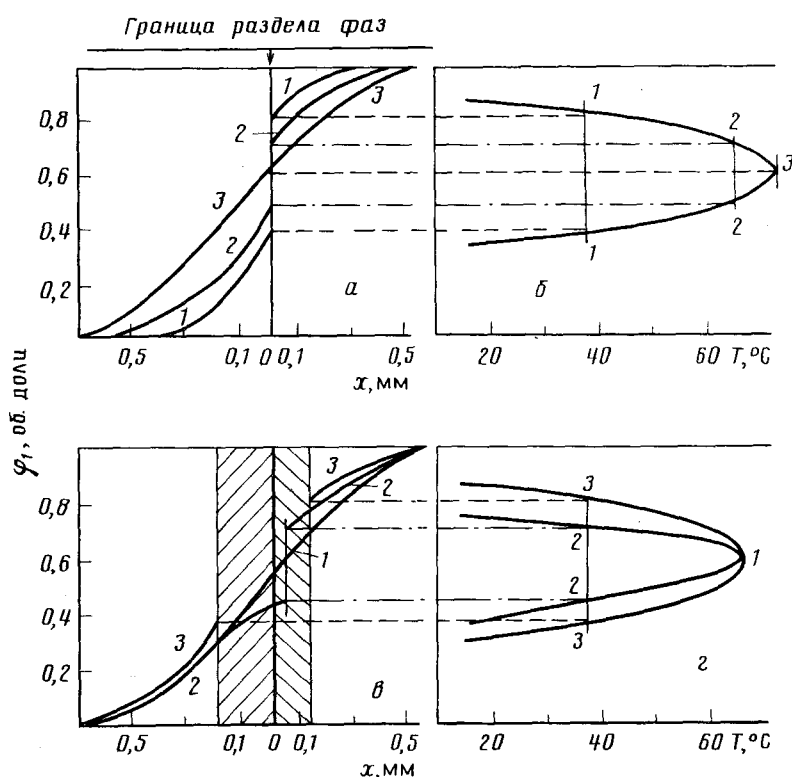


Рис. 6. Кривые распределения концентрации в зоне взаимодиффузии (а, в) и диаграммы состояния (б, г), построенные по ним. Кривые 1, 2, 3 отвечают повышению (а) и понижению (в) температуры; граничные концентрации на кривых 2 и 3 (в) соответствуют спинодали и бинадали. Заштрихованы области фазового распада;  $x$  — координата диффузии

концентрационного профиля и диаграммы фазового состояния систем тесно связаны между собой (рис. 6). Так, если полимерная система характеризуется аморфным расслоением и в процессе эксперимента находится выше верхней критической температуры смешения (ВКТС) (или ниже нижней критической температуры смешения, НКТС), то кривые распределения указывают на непрерывное изменение концентрации при переходе от одного компонента к другому. При  $T < \text{ВКТС}$  (или  $T > \text{НКТС}$ ) на диффузионных профилях наблюдается скачок концентрации, положение которого на концентрационной шкале диаграммы состояния соответствует двухфазной области. При этом состав растворов по обе стороны от фазовой границы совпадает с составом сосуществующих фаз. Таким образом, фиксируя изменение граничных концентраций при различных температурах и определяя момент исчезновения фазовой границы раздела, можно, как показано на рис. 6, построить бинадаль диаграммы состояния.

Если бинарная система характеризуется кристаллическим равновесием (в общем случае — сочетанием кристаллического и аморфного равновесий), то распределение концентрации в зоне взаимодиффузии включает дополнительно области, соответствующие растворению диффузанта в кристаллическом полимере и его плавлению, если диффузия происходит при  $T < T_{\text{пл}}$ . Чтобы охарактеризовать эту область, необходимо экспериментально идентифицировать аморфное и кристаллическое состояния растворов. Например, при проведении измерений интерференционным или поляризационно-интерференционным методами съемку концентрационных профилей следует проводить как в обычном, так и в поляризованном свете [94].

В диффузионном методе построения диаграмм фазового состояния заложена и возможность определения спинодали, а также кинетики фазового распада в области метастабильных и лабильных растворов [95]. Для этого процесс диффузии сначала проводят в таких условиях, когда в зоне взаимного растворения возникает поле концентраций, причем интервал изменения состава растворов должен быть достаточно широким. Переводя систему путем резкого изменения температуры в область фазового разделения, можно наблюдать и фиксировать различные этапы распада лабильных и метастабильных растворов. Определяя при этом граничные концентрации, устанавливающиеся в разные моменты времени вблизи фазовой границы, можно построить (см. рис. 6) спинодальную кривую, проверить положение бинадали, установить концентрационно-температурную область обращения фаз. Эти методы представляют значительный интерес для практики, поскольку именно в этих условиях (т. е. при наличии градиента концентрации или коэффициента диффузии) формируется структура и покрытий, и мембран, и адгезионных соединений.

## 2. Фазовый и структурный анализ смесей полимеров и блок-сополимеров

Фазовый и структурный анализ гетерогенных полимерных систем предполагает получение количественной информации о фазовом составе образца, размерах и форме частиц дисперсных фаз, составах сосуществующих фаз, размерах и структуре межфазных границ. Детальные исследования различных сторон процессов массопереноса низкомолекулярных веществ в этих системах показали, что наиболее ярко особенности их фазового состояния и надмолекулярной организации проявляются в кинетике установления сорбционного равновесия [13, 91, 98].

Кинетика сорбции (десорбции) растворителей блок-сополимерами и смесями полимеров характеризуется рядом специфических особенностей, которые позволяют выделить их в особый класс гетерогенных сорбентов. Прежде всего, тип кинетической кривой зависит от природы сорбата, его термодинамического сродства с блоками, образующими дисперсную фазу и дисперсионную среду. Так, если в качестве сорбата используется селективный растворитель (СР), который не сорбируется дисперсной фазой, а дисперсионная среда находится в высокоэластическом состоянии, то кинетика сорбции, как правило, нормальная — фиковская. Иначе обстоит дело, если сорбат является общим растворителем (ОР) для обеих фаз. В этом случае тип кинетической кривой зависит от того, насколько различаются коэффициенты диффузии сорбата в дисперсной фазе ( $D'$ ) и в дисперсионной среде ( $D''$ ).

Диффузию в таких системах естественно характеризовать с помощью моделей, учитывающих фазовую структуру сорбента, например с помощью бидисперсной модели Золотарева — Дубинина. В этой модели введены два времени диффузионной релаксации:  $T = \Gamma L^2 / D''$  для дисперсионной среды и  $\tau = R^2 / D$  для дисперсной фазы. Здесь  $L$  и  $R$  — размеры образца и фазового включения соответственно,  $\Gamma$  — коэффициент Генри. В зависимости от соотношения  $T$  и  $\tau$  могут реализовываться следующие случаи: при  $T \gg \tau$  скорость сорбции и тип кинетики определяются переносом в дисперсионной среде; при  $T \ll \tau$  кинетика сорбции определяется диффузией сначала в дисперсионную среду, а затем в дисперсную фазу и возможна двустадийная и псевдонормальная кинетика; при  $T \approx \tau$  возникает промежуточный случай; при  $\tau \rightarrow \infty$  имеет место нормальная сорбция, связанная с переносом вещества в дисперсионной среде. Таким образом, определив из экспериментальных данных по кинетике сорбции величины  $T$  и  $\tau$  и предположив, что коэффициенты диффузии в дисперсионной фазе и дисперсионной среде близки к коэффициентам диффузии соответствующих гомополимеров, можно оценить средние размеры частиц дисперсных фаз.

Для проведения подобных расчетов предложено несколько методов [13]. Наиболее рациональный способ обработки кинетических кривых сорбции описан в работе [99], авторы которой путем численного расчета различных линейных и вогнутых изотерм сорбции для сорбентов с бидисперсной структурой вывели простые соотношения, связывающие между собой основные характеристики процесса

$$\gamma(t) = 1 - \exp \left\{ A(\varepsilon) \left( \frac{t}{\tau + T} \right)^{B(\varepsilon)} \right\} \quad (21)$$

где  $\gamma$  — относительная степень заполнения сорбента сорбатом,  $t$  — время,  $\varepsilon = \tau/(\tau + T)$ ,  $A(\varepsilon)$  и  $B(\varepsilon)$  — эмпирические коэффициенты, зависящие от формы дисперсной фазы. Их численные значения приведены в [99]. Эти аналитические формулы можно использовать для нахождения по экспериментальным кривым как  $D'$  и  $D''$ , так и соответствующих диффузионных времен релаксации, а следовательно, и некоторых структурных параметров среды. Существенно, что эта методика не требует знания всей кинетической кривой сорбции.

### 3. Определение термодинамических параметров смещения компонентов

Новые возможности определения химических потенциалов компонентов в растворах полимеров ( $\mu_i$ ) создает метод неравновесной термодинамики, позволивший в достаточно общей и наглядной форме связать коэффициенты взаимодиффузии и парциальной самодиффузии ( $D_{i,\varphi}^*$ ) компонентов с термодинамическими характеристиками растворов:

$$D_V = D_{i\varphi}^* \frac{\partial \ln a_i}{\partial \ln \varphi_i} = D_{i,\varphi}^* \frac{\varphi_i}{RT} \frac{\partial \Delta \mu_i}{\partial \varphi_i} \quad (22)$$

где  $a_i$  — активность  $i$ -го компонента,  $\varphi_i$  — его объемная доля. Из (23) следует, что

$$\Delta \mu_i = RT \int_1^{\varphi_i} \left( \frac{D_V}{D_{i,\varphi}} \right) \varphi_i^{-1} d\varphi_i \quad (23)$$

Уравнение (23) позволяет определить изменение химического потенциала любого компонента диффузионной системы [7, 100]. Расчеты можно проводить по следующей схеме: сначала экспериментально определяют концентрационную зависимость  $D_V$  и также экспериментально или путем расчета по уравнению Фуджиты находят концентрационную зависимость парциального коэффициента самодиффузии  $i$ -го компонента. Затем строят зависимость  $D_V/D_{i,\varphi}^*$  от  $\ln \varphi_i$ , проводят графическое интегрирование и, наконец, определяют  $\Delta \mu_i$  по (23). Дальнейшая обработка зависимости  $\Delta \mu_i - \varphi_i$  с целью получения свободной энергии Гиббса традиционна [101].

В работе [7] предложено использовать концентрационные зависимости  $D_V$  и  $D_{i,\varphi}^*$  для определения параметров взаимодействия  $\chi$ , характеризующих в теории Флори — Хаггинса термодинамическое сродство компонентов. С этой целью можно воспользоваться уравнением

$$D_V = D_{1,\varphi}^* \left[ 1 - \left( 1 - \frac{V_1}{V_2} \right) \varphi_1 - \chi 2\varphi_1\varphi_2 \right] \quad (24)$$

где  $V_1$  и  $V_2$  — мольные объемы компонентов,  $\varphi_1$  и  $\varphi_2$  — их объемные доли. Для систем полимер — низкомолекулярное вещество при  $V_1 \ll V_2$  это соотношение принимает вид:

$$D_V = D_{1,\varphi}^* (1 - \varphi_1 - 2\chi\varphi_1\varphi_2) \quad (25)$$

Если воспользоваться относительным коэффициентом диффузии ( $D_i$ ), то вместо (25) можно получить предельно простое выражение для рас-

чета  $\chi$  в бинарной полимерной системе

$$D_1 = D_1^* (1 - 2\chi\varphi_1) \quad (26)$$

Таким образом, как при определении  $\Delta\mu_1$  и  $\Delta\mu_2$ , так и при расчетах  $\chi$  необходима информация о концентрационных зависимостях  $D_v$  и  $D_i^*$ . Для оценки интегрального значения  $\chi$  можно воспользоваться экстраполированными значениями  $D_{11}$  ( $\varphi_1 \rightarrow 1$ ) и  $D_{11}^*$ , поскольку  $D_{11}/D_{11}^* = 1 - 2\chi$ . Ошибки при определении  $\Delta\mu_i$  и  $\chi$  связаны в основном с погрешностью измерения коэффициентов взаимно- и самодиффузии и составляют  $\sim 15\%$ .

#### 4. Структурные исследования кристаллических и наполненных полимеров

Можно выделить несколько структурно-морфологических уровней этих систем. Первый связан с организацией проходных цепей в аморфной фазе и определяет ее плотность, распределение плотности при переходе от одного кристаллита к другому, положение концевых групп и складок. Второй имеет отношение к взаимному расположению кристаллитов в пространстве, их размерам, характеру, агрегации, внутреннему строению, дефектности. Третьй, надсферолитный уровень определяет характер упаковки сферолитов, их взаимосвязь и внутреннее строение. Данную структурную иерархию можно распространить и на наполненные полимеры после введения соответствующих терминологических уточнений. Так, аморфная фаза кристаллических полимеров тождественна полимерной дисперсионной среде, второй уровень определяет распределение частиц дисперсной фазы, третий — распределение агрегатов частиц наполнителя.

Анализ экспериментальных данных показывает, что результаты диффузионных измерений позволяют в той или иной степени охарактеризовать каждый из указанных выше структурно-морфологических уровней. Однако наиболее целесообразно, как нам кажется, использовать диффузионные измерения для изучения структуры аморфной фазы кристаллических полимеров.

В работах [58, 80] предложено использовать диффузионные методы для структурного анализа кристаллических полимеров. Однако авторы ограничиваются лишь установлением качественных соотношений между коэффициентами диффузии и структурными параметрами сред, определяемыми другими методами. Такой подход нельзя рассматривать как способ структурного анализа, поскольку он сводится к решению по сути дела обратной задачи — использованию сведений о структуре образцов для интерпретации результатов диффузионных измерений.

Как уже отмечалось выше, применение диффузионных методов для структурного анализа предполагает другое: получение количественных аналитических соотношений между константами диффузии и структурными характеристиками кристаллических и наполненных полимерных матриц. Если с этой целью воспользоваться соотношением (18), то, располагая информацией о  $D$  и  $D_a$ , можно оценить  $\varphi_k$ , а если воспользоваться данными о  $D$  и  $\varphi_k$ , то можно рассчитать плотность аморфной фазы реальных полимерных материалов. Эти оценки могут быть сделаны с помощью уравнения

$$\frac{\rho}{\rho_a} = \frac{\rho_k}{\rho_a} \left( 1 - A + \frac{\rho_a}{\rho_k} A \right) \quad (27)$$

где  $\rho_k$ ,  $\rho_a$  и  $\rho$  — соответственно плотности кристаллитов, аморфного аналога и аморфной фазы реального полимера;  $A = \ln(D/D_a)/\ln(D_{расч}/D_a)$ ;  $D_a$ ,  $D$  — соответственно коэффициенты диффузии низкомолекулярных веществ в аморфном аналоге и реальном полимере,  $D_{расч}$  — рассчитанное значение коэффициента диффузии по уравнению (18) и значениям  $D_{11}$ ,

$f_a, \Phi_K$ . При переходе к наполненным полимерам подход остается тем же, изменяется лишь физический смысл символов в уравнении (27) [7].

В этом разделе мы рассмотрели некоторые возможности применения диффузионных методов для физико-химического анализа полимерных систем. Следует ожидать, что по мере совершенствования методических, молекулярно-кинетических, феноменологических подходов эти возможности будут расширяться и найдут свое достойное место среди других интегральных методов анализа реальных полимерных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабильности полимеров. М.: Наука, 1982. 359 с.
2. Будтов В. П., Консетов В. В. Тепломассоперенос в полимеризационных процессах. Л.: Химия, 1983. 280 с.
3. Заиков Г. Е., Иорданский А. Л., Маркин В. С. Диффузия электролитов в полимерах. М.: Химия, 1984. 237 с.
4. Кричевский Г. Е. Диффузия и сорбция в процессах крашения и печатания. М.: Легкая индустрия, 1981. 207 с.
5. Тимашев С. Ф., Овчинников А. А., Белый А. А. Кинетика диффузионноконтролируемых химических процессов. М.: Химия, 1986. 287 с.
6. Манин В. Н., Громов А. Н., Григорьев В. П. Дефектность и эксплуатационные свойства полимерных материалов. М.: Химия, 1986. 180 с.
7. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987. 312 с.
8. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986. 243 с.
9. Николаев Н. И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980. 231 с.
10. Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах макромолекул. Киев: Изд-во КГУ, 1987. 224 с.
11. Готлиб Ю. Я., Даринский А. А., Светлов Ю. Е. Физическая кинетика макромолекул. М.: Химия, 1986. 272 с.
12. Райченко А. И. Математическая теория диффузии в приложениях. Киев: Наук. думка, 1981. 391 с.
13. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы исследования. М.: Химия, 1979. 301 с.
14. Бирштейн В. А., Егоров В. М. //Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 2440.
15. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964. 719 с.
16. Рид Р., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. М.: Гостоптехиздат, 1964. 334 с.
17. Цветков В. Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. М.: Наука, 1986. 379 с.
18. Ван Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976. 414 с.
19. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983. 248 с.
20. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
21. Moisan J. I. //Europ. Polym. J. 1980. V. 16. P. 986.
22. Тютюрский И. А., Гришин Б. С., Юровская И. С. //Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка, 1985. С. 18.
23. Чернова И. В., Васенин Р. М. //Высокомолекуляр. соединения. 1964. Т. 6. С. 1704.
24. Журков С. Н., Рыскин Г. Я. //Журн. техн. физики. 1954. Т. 24. С. 797.
25. Васенин Р. М. //Высокомолекуляр. соединения. 1961. Т. 3. С. 1220.
26. Васенин Р. М. //Там же. 1960. Т. 2. С. 857.
27. Орлова С. П., Чалых А. Е., Васенин Р. М. //Там же. 1968. Т. 10А. С. 1778.
28. Громов В. К., Чалых А. Е., Васенин Р. М., Воюцкий С. С. //Там же. 1965. Т. 7. С. 2117.
29. Арцис М. И., Чалых А. Е., Моисеев Ю. В., Заиков Г. Е. //Там же. 1973. Т. 15А. С. 63.
30. Архангельский В. В., Чалых А. Е., Рудой В. М., Огарев В. А. //Там же. 1977. Т. 19Б. С. 891.
31. Роджерс К. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968. С. 229.
32. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. //Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 564.
33. Pace R. J., Datyner A. //J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1979. V. 17. P. 437.
34. Pace R. J., Datyner A. //Ibid. 1979. V. 17. P. 1675.
35. Голиков Б. И., Чалых А. Е. //Докл. АН СССР. 1979. Т. 248. С. 902.
36. Евстропьев К. К. Диффузионные процессы в стекле. М.: Стройиздат, 1970. 167 с.
37. Голиков Б. И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХХС АН СССР, 1980. 136 с.
38. Barer R. M., Barrie J. A., Slater J. //J. Polym. Sci. 1958. V. 28. P. 117.
39. Шнюль Э. Э., Балабаев Н. К., Гривцов А. Г. //Численные эксперименты по моделированию движения молекул. М.: Ин-т приклад. матем. АН СССР, 1972. Препринт 4. С. 31.



40. Шноль Э. Э.//О движении концевых атомов длинных молекул. М.: Ин-т приклад. матем. АН СССР, 1974. Препринт 74. С. 35.
41. Френкель Я. И. Кинетическая теория жидкостей. М.: Наука, 1975. 592 с.
42. Буначенко А. Л., Коварский А. Л., Вассерман А. М.//Успехи химии и физики полимеров/Под ред. Роговина Э. А. М.: Химия, 1973. С. 31.
43. Энгелс С. Г., Евреинов В. В., Кузаев А. И. Реакционноспособные олигомеры. М.: Химия, 1985. 304 с.
44. Чалых А. Е., Архангельский В. В., Ненахов С. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1977. Т. 19Б. С. 521.
45. Сандитов Д. С., Бартенев Г. М. Физические свойства неупорядоченных структур. М.: Наука, 1982. 256 с.
46. Ненахов С. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1977. 232 с.
47. Ненахов С. А., Чалых А. Е.//Высокомолекуляр. соединения. 1979. Т. 21Б. С. 513.
48. Волков В. В., Дургарьян С. Г., Новицкий Э. Г.//Диффузионные явления в полимерах. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1977. Т. 2. С. 242.
49. Дытнерский Ю. И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия, 1975. 229 с.
50. Хванг С. Т., Каммермайер К. Мембранные процессы разделения. М.: Химия, 1981. 464 с.
51. Чалых А. Е., Кривошей В. Н.//Высокомолекуляр. соединения, 1982. Т. 24А. С. 1640.
52. Полянский А. А., Хозин В. Г.//Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка, 1985. С. 19.
53. Duda J. S., Vrentas J. L.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. P. 403.
54. Ферри Д. Вязко-упругие свойства полимеров. М.: Мир, 1963. 534 с.
55. Paul D. R., Koros W. J.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1976. V. 14. P. 675.
56. Petropoulos J. U., Roussis P. P.//J. Membr. Sci. 1978. V. 3. P. 343.
57. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г.//Нефтехимия. 1983. Т. 23. С. 435.
58. Frisch H. L., Stern S. A.//CRC Critical Reviews. 1982. V. 11. № 2. P. 123.
59. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975. 248 с.
60. Сидорович А. В., Кувшинский Е. В.//Релаксационные явления в полимерах/Под ред. Бартенева Г. М., Зсленева Ю. В. М.: Химия, 1972. С. 63.
61. Гольданский В. И. Физическая химия позитрона и позитрония. М.: Наука, 1968. 242 с.
62. Волков В. В., Гольданский А. В., Дургарьян С. Г. и др.//Высокомолекуляр. соединения. 1987. Т. 29А. С. 192.
63. Бартенев Г. М., Сандитов Д. С. Релаксационные процессы в стеклообразных системах. М.: Наука, 1986. 236 с.
64. Takada K., Matsuya H., Masuda T., Higashimura//J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 1605.
65. Розенберг Б. А., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Волков В. П.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 1733.
66. Бабаевский П. Г.//Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка, 1985. С. 74.
67. Берлин А. А., Шутов Ф. А. Химия и технология газонаполненных высокополимеров. М.: Наука, 1980. 504 с.
68. Чалых А. Е., Фредгейм К. И., Алексеев В. И.//Высокомолекуляр. соединения. 1972. Т. 14Б. С. 93.
69. Папков С. П. Равновесие фаз в системах полимер — растворитель. М.: Химия, 1981. 272 с.
70. Квей Т., Уэнг Т. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981. 220 с.
71. Вакула В. Л., Притыкин Л. М. Физическая химия адгезии полимеров. М.: Химия, 1984. 224 с.
72. Гойхман А. Ш., Соломко В. П. Высокомолекулярные соединения включения. Киев: Наук. думка, 1982. 192 с.
73. Fleischer G.//Polym. Bull. 1982. V. 7. P. 423.
74. Бекман И. Н., Бунцева И. М., Коробков В. И., Финкель Э. Э.//Радиохимия. 1986. Т. 28. С. 222.
75. Бекман И. Н., Швыряев А. А., Бунцева И. М.//Диффузионные явления в полимерах. Черноголовка, 1985. С. 45.
76. Воробьев В. П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: Ин-т высокомолекулярных соединений. 1981. 127 с.
77. Чалых А. Е., Злобин В. Б., Герасимов В. К.//Высокомолекуляр. соединения (в печати).
78. Шкловский Б. П., Эфрос А. Л. Электронные свойства легированных полупроводников. М.: Наука, 1979. 416 с.
79. Роджерс К.//Конструкционные свойства пластмасс/Под ред. Бера Э. М.: Химия, 1967. С. 463.
80. Сефтон М., Чанг К.//Новейшие инструментальные методы исследования структуры полимеров/Под ред. Кинга Д. М.: Мир, 1982. С. 264.
81. Рудобахта С. П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, 1980. 245 с.
82. Крейтус А. Э., Чалых А. Е., Вятаре Э. Ф.//Модификация полимерных материалов. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1978. С. 49.
83. Воробьев В. П., Мартынов М. А., Сажин Б. А., Виноградова Г. А.//Высокомолекуляр. соединения. 1980. Т. 22А. С. 2472.
84. Чалых А. Е. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР, 1975. 415 с.

85. Манделькern Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966, 331 с.
86. Benguigui L., Yacubowicz J., Narkis M.//J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1987. V. 25. P. 127.
87. Штерн И. А., Плотников И. В., Павлов С. А.//Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур. Рига: Зинатне, 1967. С. 343.
88. Курочкин С. Л., Клушин Л. И., Ельяшевич А. М. и др.//Лакокрасочные материалы и их применение. 1986. № 5. С. 41.
89. Герасимов В. К., Злобин В. Б., Чалых А. Е.//Высокомолекуляр. соединения. 1986. Т. 28А. С. 1977.
90. Злобин В. Б., Чалых А. Е., Терман Э. А. и др.//Кож.-обувн. пром-сть 1985. № 5. С. 45.
91. Чалых А. Е.//Синтез и свойства блок-сополимеров. Киев: Наук. думка, 1983. С. 123.
92. Чалых А. Е., Авгонов А.//Докл. АН ТаджССР. 1983. Т. 26. С. 427.
93. Тепляков В. В., Иевлев А. Л., Дургарьян С. Г.//Высокомолекуляр. соединения. 1985. Т. 27А. С. 818.
94. Куличихин С. Г., Авдеев Н. Н., Чалых А. Е., Малкин А. Я.//Там же. 1978. Т. 20Б. С. 842.
95. Чалых А. Е., Чертков В. Г.//Там же. 1984. Т. 26А. С. 2231.
96. Чалых А. Е., Сапожникова И. Н., Алиев А. Д.//Докл. АН СССР. 1978. Т. 238. С. 144.
97. Чалых А. Е., Попова Е. Д., Авдеев Н. Н.//Высокомолекуляр. соединения. 1984. Т. 26А. С. 1420.
98. Чалых Т. И.//Диффузионные явления в полимерах. Рига: Рижск. политех. ин-т. 1977. Т. 1. С. 199.
99. Золотарев П. П., Улин В. И., Ефремов Ф. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 906.
100. Чалых А. Е., Друзь Н. И., Крейтус А. Э.//Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24Б. С. 747.
101. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.

Институт физической химии АН СССР,  
Москва