Доклады Академии Наук СССР
1954. Том XCIX, № 6

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. Л. ШАНИН

ДИФФУЗИЯ И РАСТВОРИМОСТЬ КИСЛОРОДА И ВОДОРОДА В НАТРИЙ-БУТАДИЕНОВОМ КАУЧУКЕ НА РАЗНЫХ СТАДИЯХ ЕГО ОКИСЛЕНИЯ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 24 VI 1954)

Нами была изучена диффузия и растворимость кислорода и водорода в тонких (около 50 μ и тоньше) пленках натрий-бутадиенового каучука при температурах 40; 60; 80 и 100°. Опыты ставились как на неокисленном каучуке, так и с пленками, предварительно окисленными до стадии окисления, отвечающей поглощению 50; 150; 250; 350 и 450 ммол. O_2 на 54 г (1 моль) полимера ([1]).

В тех случаях, когда толщина пленки составляет примерно 1 мм, все авторы, изучавшие диффузии газов в эластомерах ([2],[3] стр. 448, [4]), констатировали справедливость закона Фика

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{SD(c_1 - c_2)}{l} = \frac{SD\sigma(p_1 - p_2)}{l}, \qquad (1)$$

где Q — количество диффундирующего газа; S — площадь пленки; D — коэффициент диффузии; c_1 и c_2 — равновесные концентрации растворенного газа в пленке у обеих ее поверхностей при давлениях газа с обеих сторон p_1 и p_2, соответственно; σ — коэффициент растворимости газа в каучуке; l — толщина пленки; t — время.

Таблица 1

Коэффициент газопроводимости граничного слоя для H_2 и O_2 на разных стадиях окисления каучука

Степень окисления в ммол. O_2/моль	Т-ра в °С	Газопроводимость граничн. слоя в см/сек	
		H_2	O_2
0	60—100	>3*	>3
50	60	0,2	0,008
	100	0,53	0,049
150	80	0,16	
	100	0,24	
350	100	0,15	

* При $k > 3$ величина $2D/(kl + 2D)$ в уравнении (2) близка к нашей ошибке определения скорости потока диффундирующего газа, поэтому определение k невозможно

При опытах с тонкими пленками каучука, особенно пленками окисленного каучука, мы наблюдали заметные отклонения от закона Фика *. Эти отклонения имеют, повидимому, кинетический характер и связаны с существованием некоторых граничных сопротивлений на поверхности раздела каучук — газ. Для этого случая выражение (1) переходит в:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{SD(c_1 - c_2)}{l}\left(1 - \frac{2D}{kl + 2D}\right) = \frac{SD\sigma(p_1 - p_2)}{l}\left(1 - \frac{2D}{kl + 2D}\right), \qquad (2)$$

где k — «газопроводимость граничного слоя» — величина, обратная граничному сопротивлению. Значение k может быть найдено из сравне-

* Совершенно аналогичная картина наблюдается при диффузии паров в каучуках ([3], стр. 477).

ния скоростей установившегося потока диффундирующего газа для нескольких различных толщин пленки (для одной и той же стадии окисления каучука). Точность определения k таким путем невелика, все же, уменьшение величины газопроводимости граничного слоя, с увеличением степени окисления каучука и увеличение с повышением температуры можно считать установленными. В табл. 1 приведены полученные нами значения k.

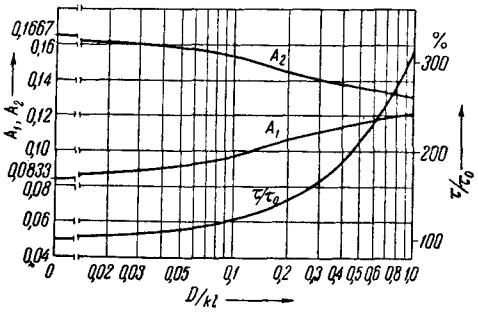


Рис. 1

Для измерения коэффициентов диффузии D и растворимости σ водорода и кислорода мы воспользовались следующей методикой, разработанной Дайнсом [5]. Если в обе части диффузионной ячейки, разделенной на две половины исследуемой пленкой, впустить газ при давлениях p_1 и p_2, соответственно, то после установления стационарного режима количество продиффундировавшего с начала опыта газа равно скорости стационарной * диффузии (даваемой наклоном стационарного участка кривой $Q = f(t)$), умноженной на время t, прошедшее с начала опыта, минус некоторое время отставания τ:

$$Q_t = \left(\frac{dQ}{dt}\right)_{\text{стац}} (t - \tau). \tag{3}$$

Время отставания τ (при $kl \gg 2D$) связано с коэффициентом диффузии соотношением [5]:

$$\tau = \frac{l^2}{6D} \frac{c_1 + 2c_2 - 3c_0}{c_1 - c_2}, \tag{4}$$

где c_0 — начальная равномерная концентрация газа в пленке. Когда kl соизмеримо с D, уравнение (4) неприменимо. Однако и для этого случая, как нами было найдено, существует однозначная зависимость между τ и D. Она дается уравнением

$$\tau = \frac{2l^2}{D(c_1 - c_2)} (1 + 2\alpha) [A_1 c_1 + A_2 c_2 - (A_1 + A_2) c_0], \tag{5}$$

где

$$A_1 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{\beta_n^2 (1 + \alpha^2 \beta_n^2 + 2\alpha)}, \quad A_2 = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{\beta_n^2 (1 + \alpha^2 \beta_n^2 + 2\alpha)}.$$

Здесь $\alpha = D/kl$, β_n — n-й корень уравнения $2 \operatorname{ctg} \beta = \alpha\beta - \frac{1}{\alpha\beta}$.

Соотношение (5) позволяет, пользуясь методом последовательных приближений, вычислять D по значению τ также и для тех случаев, когда, как в ряде наших опытов, D соизмеримо с kl. На рис. 1 приведены значения A_1 и A_2 для значений параметра D/kl от 0 до 1 и изменение τ при изменении D/kl от 0 до 1 для случая $c_2/c_1 = 0{,}8$, $c_0 = 0$. Как видно, если не учитывать газопроводимости граничного слоя, ошибка при вычислении D по τ может быть (при больших значениях D/kl) весьма значительной; для приведенных в табл. 1 значений k для

* Изменение давлений p_1 и p_2 по обе стороны пленки составляло в наших опытах менее 1% от перепада давления $p_1 - p_2$, так что этим изменением можно пренебречь.

системы каучук — кислород эта ошибка при наших толщинах пленки доходит до 10—15%.

Температурная зависимость коэффициента диффузии в интервале 40—100 °С дается выражением

$$D = D_0 e^{-E_1/RT}. \quad (6)$$

Таблица 2

Коэффициенты диффузии и растворимости* и энергия активации диффузии водорода и кислорода в натрий-бутадиеновом каучуке

Степень окислен. в ммол. поглощ. O_2 на 1 моль полимера	Т-ра в °С	Система каучук — водород			Система каучук — кислород		
		$D \cdot 10^6$ $см^2/сек$	E_1 кал/моль	$\sigma \cdot 10^4$ $\frac{см^3}{см^3 \cdot мм\ рт.\ ст.}$	$D \cdot 10^6$ $см^2/сек$	E_1 кал/моль	$\sigma \cdot 10^4$ $\frac{см^3}{см^3 \cdot мм\ рт.\ ст.}$
0	40	0,42	8100	0,35	0,092	9800	1,23
	60	0,92		0,37	0,24		1,28
	80	1,87		0,37	0,57		1,23
	100	3,28		0,41	1,19		1,27
50	40	0,56	7900	0,35	0,118	9700	1,19
	60	1,22		0,36	0,31		1,26
	80	2,34		0,38	0,695		1,36
	100	4,11		0,40	1,42		1,41
150	40	0,26	8600	0,37	0,021	10800	1,11
	60	0,65		0,34	0,058		1,17
	80	1,34		0,34	0,145		1,23
	100	2,73		0,33	0,324		1,31
250	40	0,085	9100	0,45	0,0061	11600	1,12
	60	0,22		0,43	0,0185		1,19
	80	0,50		0,43	0,053		1,09
	100	0,94		0,43	0,125		1,18
350	40	0,072	9300	0,33	0,0048	11900	0,90
	60	0,18		0,34	0,016		0,93
	80	0,43		0,32	0,044		0,82
	100	0,78		0,36	0,106		0,96
450	40	0,057	9600	0,31	0,0044	12100	0,71
	60	0,15		0,34	0,014		0,74
	80	0,31		0,30	0,040		0,70
	100	0,73		0,28	0,096		0,76

* Коэффициент растворимости определялся из соотношения (2) для прямолинейного участка кривой $Q = f(t)$.

Полученные нами значения коэффициентов диффузии и растворимости приведены в табл. 2. Там же приведены значения E_1 — энергии активации диффузии соответствующих газов.

Интересно сопоставить полученные нами значения для натрий-бутадиенового каучука на разных стадиях окисления его со значениями, полученными Бэррером для натурального каучука на разных стадиях вулканизации, т. е. для вулканизатов с различным содержанием серы.

На рис. 2 графически представлено изменение коэффициента диффузии D водорода (кривая *2*) и кислорода (*1*) в натрийбутадиеновом каучуке на разных стадиях окисления его (наши данные) и коэффициента диффузии азота (*3*) в вулканизатах натурального каучука (НК) с разным содержанием серы (температура 80°) ([6]). Как видно, с повышением содержания кислорода коэффициенты диффузии кислорода и

водорода уменьшаются (если не считать небольшого увеличения при переходе от неокисленного каучука к каучуку, окисленному до стадии 50 ммол. O_2/моль) вполне аналогично тому, как уменьшается коэффициент диффузии в вулканизатах НК с увеличением содержания серы.

Растворимость водорода (рис. 2, *2'*) в натрий-бутадиеновом каучуке при окислении почти не меняется, а растворимость кислорода (рис. 2, *1'*) меняется лишь незначительно, подобно тому что нашел Бэррер для растворимости азота (рис. 2, *3'*) в вулканизатах НК с различным содержанием серы.

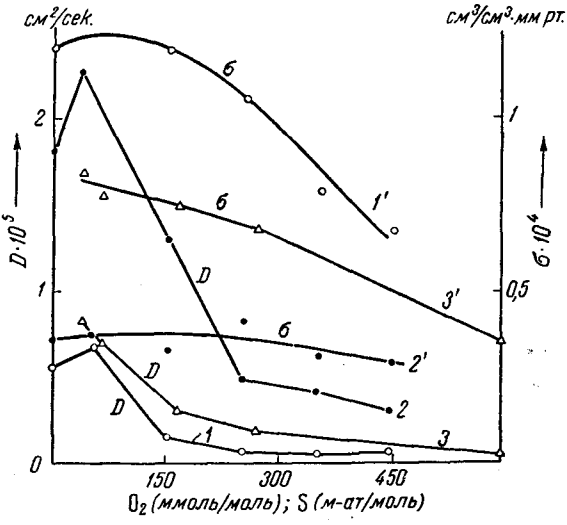


Рис. 2.

Изменение энергии активации E_1 диффузии при окислении каучука (см. рис. 3: *1* — кислород, *2* — водород) или увеличении содержания серы в вулканизате (рис. 3, *3*), а также увеличение предэкспоненциального члена D_0 с увеличением степени окисления натрий-бутадиенового каучука (наши данные) (*1'* — кислород, *2'* — водород) и увеличением содержания серы в вулканизате НК (Бэррер) (*3'*) тоже протекают в одном и том же направлении. Таким образом, несмотря на большое различие в характере продуктов реакции присоединения кислорода и серы, оба эти процесса изменяют диффузионные свойства системы каучук — газ весьма схожим образом. Повидимому, различие в характере групп, «сшивающих» цепи каучука при вулканизации или окислении, играет лишь второстепенную роль при изменении диффузионных свойств в результате такого «сшивания».

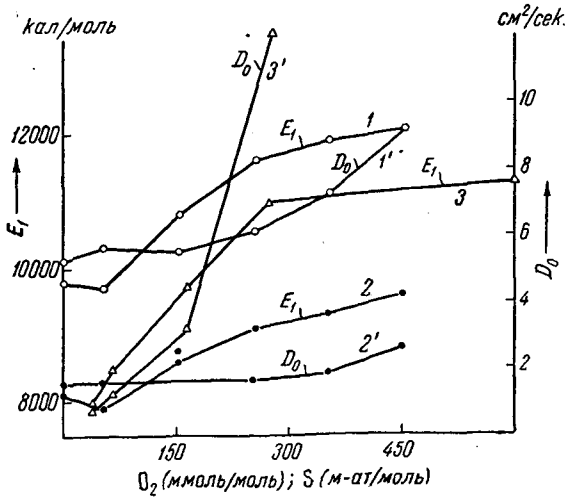


Рис. 3

Дагестанский филиал
Академии наук СССР

Поступило
24 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] А. С. Кузьминский, Л. Л. Шанин, Н. Н. Лежнев, ДАН, **79**, 467 (1951). [2] С. А. Рейтлингер, ЖОХ, **14**, 420 (1944). [3] Р. Бэррер, Диффузия газов в твердых телах, ИЛ, 1948. [4] Van Amerongen, J. Appl. Phys., **17**, 372 (1946); J. Polym. Sci., **2**, 381 (1947). [5] H. Daynes, Proc. Roy. Soc., A, **97**, 286 (1920). [6] R. M. Barrer, J. Polym. Sci., **3**, 549, 564 (1948).