

8. Sanz, M. T. Autocatalyzed and ion-exchange-resin-catalyzed esterification kinetics of lactic acid with methanol [Text] / M. T. Sanz, R. Murga, S. Beltrán et al. // Ind. and Eng. Chem. Res. – 2002. – 41 (3). – P. 512-517.
9. Mirosław, G. Synteza estrow kwasu krotonowego i alkoholi n-oktylowego oraz izooktylowego w obecności kwasu siarkowego jako katalizatora – kinetyka reakcji [Text] / G. Mirosław, M. Kulawska, J. Skrzypek, K. Krupa // Inz. Chem. i process. – 2002. – 23 (3). – P. 291-299.
10. Zhang, Yang Kinetics of esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by cation-exchange resins [Text] / Yang Zhang, Li Ma, Jichu Yang // React. and Funct. Polym. – 2004. – 61(1). – P. 101-114.
11. Cardoso, A. L. Esterification of oleic acid for biodiesel production catalyzed by SnCl₂: a kinetic investigation [Text] / L. A. Cardoso, C. G. N. Soraia, M. J. da Silva // Energies. – 2008 (1). – P. 79-92.
12. Yongjie, Wang Kinetics of acetic acid esterification with 2-ethoxyethanol over an Al-pillared clay catalyst [Text] / Wang Yongjie, Li Wenzhao // React. Kinet. and Catal. Lett. – 2004. – 83 (1). – P. 195-203.
13. Petro, M. Kinetics of esterification of 1-pentanol by isobutyric acid and benzyl alcohol by acetic acid [Text] / M. Petro, D. Mravec, J. Pavsky // Chem. Zvesti. – 1983 – 37(4). – P. 461-466.
14. Воронина, С. Г. Кинетика и механизм реакций образования и окислительной деструкции сложных эфиров в процессах жидкофазного окисления [Текст] : дис.... доктора хим. наук: 02.00.04 / В. С. Геннадьевна. – Уфа, 2010. – 318 с.

УКД 66.081.6

ДИФфуЗИЯ ПОЛЯРНЫХ И НЕПОЛЯРНЫХ МОЛЕКУЛ В ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАНАХ

Досліджені кінетичні процеси розчинення полярних і неполярних молекул в неполярних полімерних мембранах на основі синтетичного каучуку. Показані механізми дифузії при різних ступенях набухання полімеру. Встановлена залежність між механізмами дифузії, ступенем розчинності і набухання полімеру з структурною формою і фізико-хімічними властивостями молекул розчинників

Ключові слова: Фікова дифузія, набухання, розчинність, полярні і неполярні розчинники, полімерна мембрана

Исследованы кинетические процессы растворения полярных и неполярных молекул в неполярных полимерных мембранах на основе синтетического каучука. Показаны механизмы диффузии при разных степенях набухания полимера. Установлена взаимосвязь между механизмами диффузии, степенью растворения и набухания полимера со структурной формой и физико-химическими свойствами молекул растворителей

Ключевые слова: Фиковская диффузия, набухание, растворение, полярные и неполярные растворители, полимерная мембрана

И. А. Буртная

Кандидат технических наук*

E-mail: inot-1961@yandex.ru

О. О. Гачечиладзе

Кандидат физико-математических наук

Директор ДП «Грузино-украинский дом»

пер. Музейный, 10, г. Киев, Украина, 01001

E-mail: geometec@gmail.com

Л. И. Ружинская

Кандидат технических наук*

E-mail: ruzhli@ukr.net

М. М. Мурашко*

E-mail: x.mifon.x@gmail.com

*Кафедра биотехники и инженерии

Национальный технический университет Украины

«Киевский политехнический институт»

пр. Победы, 37, г. Киев, Украина, 03056

1. Введение

Существует множество примеров, подтверждающих важность определения механизмов миграции небольших молекул в теле мембраны. Одним из них является технология разделения и/или сепарация органических жидкостей. Для эффективного применения полимерных мембран очень важно знать физические процессы, протекающие во время проникновения молекул жидкости в мембрану. Их можно разделить на два основных процесса: термодинамические и кинети-

ческие [1, 2]. Оптимальный выбор основных термодинамических параметров позволяет подобрать для разделения органических смесей нужный полимерный материал и определить технологические параметры процесса. Феноменологический расчет кинетических параметров во многом упрощает не только выбор материала и типа мембран, но и предвидит кинетические эффекты, связанные с избирательной сорбцией и таким образом, дает возможность управлять ими [2, 3].

Таким образом, исследования кинетических процессов, протекающих во время растворения полиме-

ров в органических жидкостях, несомненно, является одним из востребованных и важных аспектов в применении мембранных технологий для разделения многокомпонентных органических смесей.

2. Анализ литературных данных и постановка проблемы

Избирательная сорбция или взаимное смешение молекул пенетранта с макромолекулами полимерной мембраны, по мнению многих исследователей, является доминантным процессом, обеспечивающим полупроницаемость мембран во время пероварации [3, 4]. Именно в зоне фазы растворения протекают основные термодинамические и кинетические процессы. Одной из основных физических величин, определяющих величину скорости передвижения молекул растворителя во время сорбции, является коэффициент диффузии. Обычно эту величину в зависимости от концентрации и температуры получают экспериментальными методами, однако было бы гораздо проще создать базовую физическую модель диффузии малых молекул в полимерной мембране во время сорбции и обобщить ее в виде математических выражений. Учитывая тот факт, что во время сорбции передвижение молекул растворителя сопровождается рядом динамических эффектов, таких как, сольватация, деформация макромолекулярных цепей, набухание, растворение, которые происходят именно, благодаря стремительной миграции молекул, то видимо, можно найти взаимосвязь между скоростью передвижения молекул и параметрами динамических эффектов, которые легко измерить. Тогда определив значения вышеупомянутых параметров, можно было бы вычислить коэффициенты диффузии для пар «растворитель – полимер». При растворении полимеров с линейными гибкими макромолекулами в низкомолекулярном растворителе, первым этапом растворения является набухание полимера. Высокомолекулярный полимер поглощает растворитель, значительно увеличиваясь в объеме и массе. Причиной набухания является стремительная диффузия маленьких молекул растворителя в полимере. Большая разница в размерах молекул полимера и растворителя, а также высокая подвижность маленьких молекул вызывает их быстрое проникновение в объем полимера с образованием вокруг макромолекулярных структурных элементов сольватационных слоев. Сольватационные взаимодействия приводят к ослаблению и разрывам межмолекулярных связей между макроцепями полимера, вследствие чего цепи становятся свободными и способны совершать тепловые движения в целом с образованием «пустот», в которые устремляются молекулы растворителя. В свою очередь подвижные, после набухания, макромолекулы или ее сегменты растворяются в растворителе [2, 3, 5]. В данной статье мы рассмотрим только процессы ограниченного растворения и набухания. Причиной ограниченного набухания полимера является наличие поперечных химических связей между цепями полимера, которые препятствуют отрыву макромолекул друг от друга и их растворению. В результате увеличения объема полимера при набухании в пространственной сетке появляются напряжения, что и приводит к пре-

ращению набухания. С точки зрения термодинамики, при набухании полимера гибкие участки макромолекул, расположенные между узлами структурной сетки, изначально расположены к началу скручивания под действием сил взаимодействия с молекулами растворителя. Однако, вследствие преобладания внутренних сил взаимосвязи между макромолекулами, макромолекула стремится сохранить равновесное состояние и начинает распрямляться, т.е. в начале энтропия системы несколько увеличивается, а потом начинает уменьшаться. Система переходит в равновесное состояние, в связи с компенсацией уменьшения энтропии макроструктуры полимера, увеличением энтропии системы смешения. Процесс набухания характеризуется степенью набухания α :

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}, \quad (1)$$

где m – масса полимера после набухания;

m_0 – масса полимера до соприкосновения с жидкостью.

Чем гибче цепи макромолекул, тем интенсивнее процесс набухания. Процесс очень зависит от величины межмолекулярного взаимодействия полимера и жидкости и сопровождается тепловым эффектом. Скорость набухания определяют по тангенсу угла наклона касательных. Способность к набуханию определяют по предельной степени набухания. Чем выше молекулярная масса и полярность полимера, тем медленнее устанавливается равновесное состояние набухания [6].

Следует напомнить, что растворимость полимеров в органических жидкостях подчиняются уравнению Гиббса:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad (2)$$

где ΔG – свободная энергия смешения термодинамической системы «растворитель – полимер», которая освобождается во время реакции растворения, является частью энтальпии системы, и совершает полезную работу, не нагревая систему; ΔH – энтальпия смешения; $T\Delta S$ – связанная часть энтальпии, которая расходуется на изменение кинетической энергии системы.

Связанная часть энтальпии зависит от температуры системы, в качестве коэффициента пропорциональности вводится физическая величина, характеризующая состояние термодинамической системы – энтропия. Энтропия реакции смешения характеризует упорядоченность системы, которая состоит из частиц, участвующих в реакции.

Поскольку для взаимного смешения или взаимного растворения системы органическая жидкость – полимер, ΔG должна быть отрицательной, а также учитывая тот факт, что ΔS системы в процессе смешения незначительно увеличивается, то очевидно, что знак и величина полезной работы системы ΔG определяется знаком и величиной изменения энтальпии системы – ΔH . Из вышеизложенного следует, что для самопроизвольного процесса смешения или взаимного растворения пенетрантов и полимера величина и знак ΔH и ΔS должны удовлетворять следующим условиям: $\Delta H < 0$ и $\Delta S > 0$; $\Delta H < 0$ и $\Delta S < 0$ с условием, что

$|\Delta H| > |T\Delta S|$ – экзотермическое растворение; $|\Delta H| > 0$ и $\Delta S > 0$ с условием, что $|\Delta H| < |T\Delta S|$ – эндотермическое растворение; и, наконец, $|\Delta H| = 0$ и $\Delta S > 0$ – атермическое растворение [7]. Если процесс растворения или сорбции протекает при атмосферном давлении и комнатной температуре, то такой процесс можно отнести к экзотермическому растворению, когда $\Delta H \leq 0$ и $\Delta S > 0$, т.е. в момент начала эффекта набухания единственным источником миграции молекул растворителя в полимере является диффузия, а движущей силой градиент концентраций или химического потенциала. После выравнивания градиента набухание и растворение прекращаются. Таким образом, можно заключить, что увеличение массы полимера в течение временного отрезка: начала набухания – конец набухания, прямо пропорциональна скорости передвижения молекул или их подвижности или коэффициенту диффузии. Перенос пенетранта через полимерный материал может быть определен как свойство этого материала пропускать через себя молекулы пенетранта и объясняется растворение – диффузным механизмом. Обычно процесс переноса можно разложить на три стадии:

- абсорбция (растворение) молекул пенетранта полимером;
- диффузия растворенных в полимере молекул через мембрану;
- десорбция диффундированных через мембрану молекул, с другой стороны в виде газа.

При этом примем что, мембрана представляет собой гомогенный, непористый материал при заданной температуре и давлении.

3. Классические законы переноса. Коэффициент диффузии

Диффузия – это процесс перемещения молекул (органической жидкости, паров, газов и т. п.) через систему матрицы из-за хаотического молекулярного движения, она является кинетической величиной и отражает мобильность пенетранта в полимерной фазе. Первый закон Фика устанавливает линейную зависимость между потоком субстанции, диффундируемой через мембрану с концентрационным градиентом между обеими поверхностями мембраны:

$$I = -D\nabla c, \quad (3)$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{см}^2/\text{с}$.

Первый закон Фика описывает стационарное состояние, когда концентрация не меняется во времени и поток является постоянным. В одномерном измерении, когда диффузия происходит в направлении x , отношение (3) можно записать:

$$I_x = -D \frac{\partial c}{\partial x}. \quad (4)$$

Знак минус указывает на то, что молекулярная диффузия всегда протекает в направлении уменьшения концентрации диффундирующего компонента. Из размерности коэффициента диффузии вытекает ее физический смысл. Коэффициент диффузии показывает, какая масса вещества диффундирует в единицу времени через единицу поверхности при градиенте

концентрации равно единице, характеризуя способность данного вещества проникать вследствие диффузии в данную среду.

В случае нестационарного режима перенос вещества диффузией отличен от нуля, и концентрация диффундирующего вещества становится функцией координаты и времени, тогда необходимо применить второй закон Фика:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial x} = -\frac{\partial I_x}{\partial x} = \frac{\partial(D\nabla c)}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial c}{\partial x} + D(c), \quad (5)$$

где $c(x, t)$ – локальная концентрация пенетранта в точке координат x и времени t .

Это дифференциальное уравнение может быть решено путем интегрирования с учетом исходных ($t=0$) и граничных условий ($x=0, l$) и составит теоретическое основание для решения разных проблем обычной диффузии. Решение этого уравнения дает концентрационные профили в зоне диффузии для разных временных интервалов [5, 8].

Для разных систем пенетрат–полимер при определенных условиях D может быть постоянной по всей толщине мембраны, тогда предыдущее уравнение преобразуется:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}. \quad (6)$$

Коэффициент диффузии становится более доступным после проведения некоторых математических обработок кинетических данных. Кинетика сорбции является наиболее распространенной экспериментальной техникой для исследования диффузии мелких молекул в полимере. Допустим, мы имеем полимер толщиной $2l$, погруженный в бесконечно большую емкость с пенетрантом, тогда концентрация c_t в любом месте полимера в момент t описывается следующим выражением:

$$\frac{c_t}{c_\infty} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right] \times \cos\left[\frac{(2n+1)\pi x}{2l}\right], \quad (7)$$

где c_∞ – количество пенетранта, накопленного при равновесном состоянии или равновесная концентрация насыщения системы.

$L = 2l$ является расстоянием между двумя границами полимера (x_0, x_1). После интегрирования уравнения (7) получаем уравнение для массы сорбированного пенетранта в области (x_0, x_1), как функцию времени t , M_t по отношению к равновесной массе M_∞ .

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{4l^2}\right]. \quad (8)$$

Уравнение (5) в случае кратковременных процессов можно записать как:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{2}{l} \left(\frac{D}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}. \quad (9)$$

Если построить график зависимости $\frac{M_t}{M_\infty}$ как функцию $t^{\frac{1}{2}}$, то коэффициент диффузии можно определить, как линейную часть кривой. В случае продолжительной диффузии, если $\frac{M_t}{M_\infty} \leq 0.5$, уравнение (5) можно записать:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp \left[\frac{-D\pi^2 t}{4l^2} \right]. \quad (10)$$

Уравнения (10) часто трансформируют как:

$$\ln \left(1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left(\frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D\pi^2 t}{4l^2}. \quad (11)$$

В большинстве случаев, D зависит от концентрации сорбированных молекул пенетранта и пишется как $D(c)$. Усреднение значения коэффициента диффузии по всему пределу концентраций может быть записано:

$$\bar{D} = \frac{\int_{c_v}^{c_M} D(c) dc}{\int_{c_v}^{c_M} dc} \frac{1}{C_M - C_V} \int_{c_v}^{c_M} D(c) dc. \quad (12)$$

Истинное значение D может быть получено методом «временного отставания». Этот аналитический метод представляет количество пенетранта, которое проходит через мембрану в отрезок времени t в стационарном режиме. Это значение прямо пропорционально времени. Если экстраполировать линейную часть кривой, то отрезанное от временной оси значение называют «инерцией или временным отставанием» θ . Коэффициент D можно оценить этим характерным временем. Это время показывает время, в течение которого достигается стационарное состояние. Если D не зависит от концентрации (ситуация когда концентрационный градиент внутри мембраны константа), то коэффициент диффузии зависит от θ :

$$D = \frac{l^2}{\theta}. \quad (13)$$

Качественно такая зависимость показывает, что нестационарный режим, при котором создаются концентрационные профили в мембране, будет протекать тем больше, чем меньше будет D [8, 9].

Выше были рассмотрены стационарные и нестационарные процессы диффузии маленьких молекул в полимере с применением базовых допущений Фиковской диффузии, однако рассмотрим кратко случаи не Фиковской диффузии.

Для понимания механизмов диффузии на микроскопическом уровне необходимо изучить взаимодействие полимер-растворитель. Структура полимера является важным параметром, потому что, механизмы переноса в стеклообразных полимерах полностью от-

личаются от таковых в каучуко-образных полимерах. Диффузию в матрице полимера можно классифицировать в трех категориях, которые зависят от относительной подвижности пенетранта и полимера:

– I (случай Фика): скорость процессов диффузии гораздо меньше, чем скорость релаксации матрицы полимера. Равновесие в сорбции очень быстро достигается, граничные условия не зависят от времени и от кинетики набухания.

– II (не Фиковский случай): касается процессов быстрой диффузии по сравнению с одновременными процессами релаксации полимера. Здесь процессы сорбции более сложные из-за сильной зависимости от кинетики набухания. Эти отклонения от закона Фика обычно происходят в случае сорбции органических паров в твердых полимерах и сохраняется до $T_g + 15^\circ\text{C}$.

– аномальная диффузия касается процессов, когда уровень диффузии и релаксации полимера сравнимы. Сорбция и перенос молекул происходят из-за присутствия в матрице полимера микропустот. Движения пенетранта зависит от геометрической структуры полимера.

Чтобы объединить механизмы переноса и результаты сорбции был предложен закон:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = Kt^n, \quad (14)$$

где M_t и M_∞ – соответственно поглощение пенетранта во времени t и при длительном времени, когда достигается равновесие; K – константа.

Значение n дает нам тип механизма переноса. При $n=0.5$ имеет место Фиковская диффузия, а при $n=1$ диффузия II типа. Значения между величинами соответствуют случаям комбинированной диффузии.

С другой стороны, различия между экспериментальными кривыми сорбции и десорбции показывают отличие кинетики процесса от Фиковской диффузии, когда коэффициент диффузии зависит от концентрации [9].

Целью данной работы было определение физических механизмов переноса молекул в полимере с учетом динамических и кинетических эффектов, сопровождающих избирательную сорбцию. Проведение экспериментов по сорбции и десорбции органических веществ, имеющих разные по величине молекулы и физико-химические свойства в каучуко-образном полимере для определения корреляции экспериментальных результатов с физической моделью механизмов переноса молекул.

4. Экспериментальная часть

Для проведения экспериментов использовали полимерные гибкие, непористые, симметричные, неполярные мембраны из синтетического кремний-органического каучука толщиной 1500 мкм. Данный тип мембран разной модификации и толщины является весьма перспективным для промышленного применения в нефтехимии. В качестве растворителей использовали вещества, представленные в табл. 1.

Таблица 1

Некоторые физические и термодинамические параметры растворителей

№ п/п	Наименование вещества	Структура	Полярность, дипольный момент (μ, D)	Параметры растворения Хансена $(\text{Дж}/\text{см}^3)^{1/2}$ [10]	
				$\delta_{\text{суммарный}}$	$\delta_{\text{полярный}}$
1	Ацетон C_3H_6O		2,86	20	10,4
2	Гексан C_6H_{14}		0,08	14,9	0
3	Декан $C_{10}H_{22}$		0	16	0
4	Дихлорэтан $C_2H_4Cl_2$		1,3	18,5	8,2

Исходную мембрану помещали в емкость с определенным растворителем и держали фиксированные, равные промежутки времени. По истечении определенного промежутка времени, мембрану забирали из емкости и взвешивали с помощью электронных весов. Точность весов составляла 10^{-4} г. Взвешивание и процесс сорбции проводились при комнатной температуре ($20^\circ C$) и атмосферном давлении. После завершения всех запланированных процессов сорбции в соответствующем растворителе и взвешиваний после каждого цикла начинали процесс десорбции набухшей мембраны. Десорбцию проводили при температуре $70^\circ C$ и в тех же временных интервалах. После завершения десорбции точно таким же образом проводили следующие эксперименты с применением других растворителей. С помощью полученных данных вычисляли соответствующие значения степени набухания для процессов сорбции и строили графическую зависимость α от идентичных временных интервалов, а затем то же самое проводили с применением данных десорбции. Результаты представлены на рис. 1 и 2. Прежде чем перейдем к обсуждению результатов, необходимо дать разъяснения по поводу подбора растворителей. В качестве растворителей были выбраны два растворителя с высокими значениями молярных параметров растворения Хансена с пространственной структурой и два представителя класса алканов, входящих в состав бензинов с нулевой полярностью и линейно-плоской морфологией. Такой выбор растворителей позволяет наблюдать резкие отличия в кинетике сорбции, а также в механизмах переноса молекул растворителя.

Анализируя графики рис. 1, можно сказать, что и степень набухания мембраны и скорость набухания разительно меньше, когда в качестве растворителя применяли ацетон (кривая 1) и дихлорэтан (кривая 2), чем, когда в качестве растворителей применялись декан (кривая 3) и гексан (кривая 4). Причем уровень набухания для этих растворителей продолжал медленно увеличиваться так же, как и для дихлорэтана, тогда

как для ацетона уже через 15 минут достиг максимального значения. Следует отметить, что у гексана и декана величина полярного параметра растворимости Хансена равна нулю.

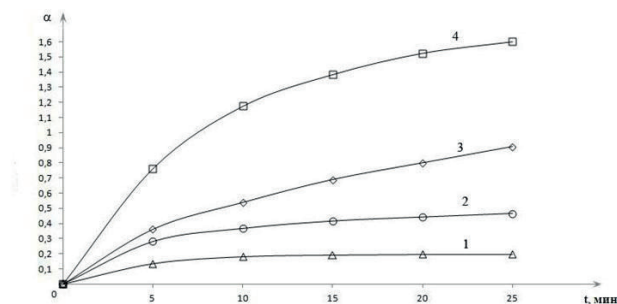


Рис. 1. График зависимости относительного изменения массы поглощенного вещества от времени: 1 — ацетон; 2 — дихлорэтан; 3 — декан; 4 — гексан

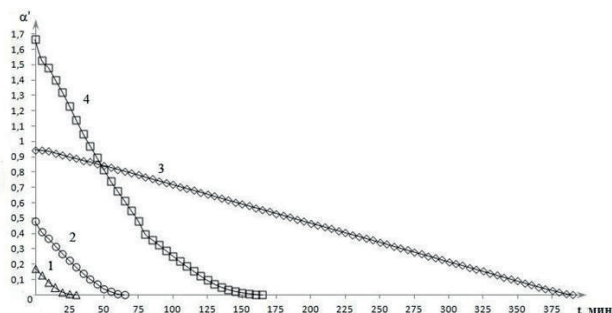


Рис. 2. График зависимости относительного изменения массы выделенного вещества от времени: 1 — ацетон; 2 — дихлорэтан; 3 — декан; 4 — гексан

Кривые десорбции показали интересные результаты: продолжительность процесса десорбции для декана составила 6, 5 часов, для гексана 2,5 часа, что касается дихлорэтана и ацетона, то десорбция в первом случае по продолжительности почти совпадает со временем сорбции, а для ацетона процесс десорбции завершается уже через 20 минут. Исходя из формы кривых сорбции и десорбции, можно предположить, что для полярных растворителей степень набухания незначительна. То есть, силы взаимодействия между молекулами растворителя и структурными элементами полимера не достаточны для сильной деформации макромолекулярной матрицы полимера. Скорость диффузии молекул растворителя меньше, чем скорость релаксации матрицы. Очевидно, что для термодинамической системы неполярный полимер — полярные растворители (ацетон, дихлорэтан), кинетические процессы подчиняются законам Фика, при этом $n=0.5$. Диаметрально противоположная ситуация наблюдается для неполярных, линейных алканов (гексан, декан). Здесь наблюдаются значительные степени набухания, особенно при растворении гексана. Однозначно можно предположить, что в случае с гексаном имеет место значительная деформация матрицы. Скорость диффузии молекул гексана превышает скорости релаксации. Таким образом, мы имеем т.н. не Фиковскую диффузию или диффузию II типа $n=1$. Случай с деканом можно отнести к типу аномальной

диффузии, когда скорость диффузии и скорость релаксации примерно равны $1 > \eta > 0.5$, в этом случае диффузия проходит не только вследствие кинетики набухания или процессов растворения, но вследствие наличия в полимере микропустот или примесей, которые захватывают молекулы декана и образуют кластеры. Такой вид сорбции называют дуальной. Кинетика десорбции в этом случае имеет более длинный временной «хвост». Таким образом, можно заключить, что скорость диффузии для данных растворителей имеет следующую тенденцию: $D_4 > D_3 > D_2 > D_1$ причем механизм переноса для молекул ацетона и дихлорэтана в полимере определяется в основном наличием концентрационного градиента внутри полимера. В данном случае взаимодействие «полимер – растворитель» слабое. В случае гексана степень взаимодействия «полимер – растворитель» очень высокая, что вызывает увеличение объема «пустот», а диффузия через них определяется доминирующим механизмом диффузии, однако нет оснований исключать дополнительную диффузию молекул через микропустоты. При растворении декана основным механизмом диффузии остается передвижение молекул растворителя через «пустоты», но диффузия через микропустоты выражена более ярко.

5. Выводы

1. Неполярные растворители хорошо растворяются в неполярном полимере. Причем, более низкомолеку-

лярный гексан вызывает намного сильную деформацию матрицы и как следствие этого, высокую степень набухания полимера.

2. Полярные растворители вызывают сравнительно слабую деформацию матрицы полимера и слабое набухание полимера.

3. Основным видом диффузии при растворении полярных растворителей является Фиковская диффузия. Для неполярных растворителей: диффузия II типа (гексан) и аномальная диффузия (декан).

4. Основным механизмом диффузии для полярных растворителей является наличие концентрационного градиента молекул внутри полимера. Ввиду низкой скорости такой диффузии по сравнению со скоростью релаксации матрицы полимера, эффект набухания выражен слабо.

5. Основным механизмом диффузии для неполярных растворителей является передвижение молекул растворителя через «пустоты». Скорость диффузии молекул растворителя (гексан) превышает скорости релаксации, что вызывает сильно выраженный эффект набухания.

6. Более высокомолекулярный декан вследствие сравнительно низкой скорости диффузии по сравнению с молекулами гексана, вызывает меньше деформацию матрицы полимера, следовательно, менее выражен эффект набухания. Основным механизмом диффузии для декана являются передвижение молекул растворителя через «пустоты» и диффузия через микропустоты и примеси.

Литература

1. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 3 [Текст] / І. А. Буртна, О. О. Гачечіладзе // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 6, №6 (66). – С. 4-7.
2. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 2 [Текст] / І. А. Буртна // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 2, № 11 (62). – С. 41-44.
3. Буртна, І. А. Процеси переносу в полімерних мембранах. Частина 1 [Текст] / І. А. Буртна, Л. І. Ружинська, О. О. Гачечіладзе, М. В. Шафаренко // Східно-Європейський журнал передових технологій. – 2013. – Т. 1, № 6 (61). – С. 4-6.
4. Shao, D. Polymeric membrane Pervaporation. [Text] / D. Shao, R. Y. M. Huang // Department of Chemical Engineering University of Waterloo, Ont, Canada. – 2006.
5. Kloppfer, M. Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review [Text] / M. H. Kloppfer, B. Flaconneche // Oil & Gas Science and Technology, Rev. IFP. – 2001. – V.56, 3. – P. 223-244.
6. Beth A. Hiller-Chou A review of polymer dissolution [Text] / Beth A Hiller-Chou // Prog. Polym.Sci.Cleveland, USA. – 2003. – V. 28. – P. 1223-1270.
7. Marion K. Buckley-Smith The Use of Solubility Parameters to select membrane materials for Pervaporation of organic mixtures [Text] / K. Marion Buckley-Smith // The University of WAIKATO, Hamilton, NewZealand. – 2006. – P. 18-56.
8. Mohemmad Karimi Diffusion in Polymer Solids and Solutios [Text] / Karimi Mohemmad // Mass Transfer in Chemical Engineering Processes. – 2011. – V.2. – P. 17-40.
9. Placette, Mark D. A Dual Stage Model of Anomalous Moisture Diffusion and Desorption in Epoxy Mold Compounds [Text] / Mark D. Placette, Fan Xuejun // 12th.Int.Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics simulation and Experiments in Microelectronics and Microsystems, EuroSimE. – 2011. – P. 1-8.
10. Allan, F. M. Handbook of Solubility Parameters [Text] / F. M. Allan, Ph. D. Barton // CRC Press. – 1983. - P. 153-157.