

УДК 678.01:53

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ ОТДЕЛЬНЫХ  
КОМПОНЕНТОВ, ДИФФУНДИРУЮЩИХ В СМЕСИ

I. ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

*A. Н. Черкасов, С. И. Кленин, Ю. Е. Эйзнер*

Исследование поступательной диффузии в разбавленных растворах полимеров является эффективным методом определения размеров макромолекул [1, 2]. В сочетании с другими методами (седиментация, вязкость, светорассеяние) измерение коэффициента диффузии  $D$  позволяет получить ценную информацию о конформациях макромолекул и их молекулярном весе.

К сожалению, существующие методы изучения диффузии разработаны лишь применительно к монодисперсным веществам, которые встречаются довольно редко. Обычно же коэффициент диффузии, определяемый экспериментально, представляет собой среднее значение коэффициентов диффузии различных компонентов исследуемого образца. При этом, если молекулярно-весовое распределение образца достаточно широко, учет вклада высокомолекулярных компонентов затруднен и среднее значение  $D$  получается завышенным.

В ряде работ [3—6] были сделаны попытки определения кривой распределения по коэффициентам диффузии с последующим переходом к молекулярно-весовому распределению образца. Однако предлагаемые в этих работах экспериментальные методы требуют высоких концентраций диффундирующих растворов, а связанные с этими методами расчеты весьма сложны.

В настоящей работе предлагается способ раздельного определения коэффициентов диффузии двух или нескольких компонентов с различными  $D$ , диффундирующих в смеси. Основой для расчета послужил метод определения  $D$ , предложенный Цветковым [7].

При исследовании процесса свободной диффузии на поляризационном диффузометре Цветкова в плоскости фотопластиинки образуется система интерференционных кривых зависимости градиента показателя преломления  $dn/dx$  от высоты кюветы  $x$  (рис. 1). При этом [7]

$$\frac{dn}{dx} = \frac{\Delta nh}{\lambda} \sqrt{\frac{K}{\pi}} \int_{x-a/2}^{x+a/2} e^{-kt^2} dt, \quad (1)$$

где  $K = (1/4Dt)$ ,  $t$  — время, прошедшее после начала опыта,  $\Delta n$  — разность показателей преломления раствора и растворителя,  $h$  — толщина кюветы,  $\lambda$  — длина волны света,  $a$  — двоение пластина.

Легко убедиться в том, что полная площадь, заключенная между кривой  $dn/dx$  и осью абсцисс, равна  $Q = \Delta nha/\lambda$  и от времени не зависит.

Для определения  $D$  мы будем рассматривать скорость изменения части этой площади  $\Delta Q$ , заключенной (рис. 1) между осью абсцисс и горизонтальной прямой  $AB$  постоянной длины  $l$ . Эта скорость, как функция времени, будет иметь максимум. Действительно, в начальный момент времени, когда кривая зависимости  $dn/dx$  от  $x$  представляет собой узкий пик, ширина которого значительно меньше  $l$  (рис. 1, а),  $\Delta Q = 0$ , а следовательно, и  $d(\Delta Q)/dt = 0$ .

По мере расплывания кривой  $dn/dx$  с ходом диффузии величина  $d(\Delta Q)/dt$  растет и становится наибольшей, когда точки  $A$  и  $B$  окажутся вблизи точек перегиба кривой  $dn/dx$  (рис. 1, б), а в конце опыта, когда кривая достаточно расплывается и величина  $Q - \Delta Q$  приблизится к нулю, скорость изменения  $\Delta Q$  опять устремится к нулю (рис. 1, в). Время  $t_{\max}$ , при котором величина  $d(\Delta Q)/dt$  максимальна, очевидно, зависит от  $D$ ; определив это время, можно найти и  $D$ .

Из уравнения (1) и из рис. 1 получаем

$$\frac{\Delta Q}{Q} = \frac{1}{a} \sqrt{\frac{K}{\pi}} \left\{ 2 \int_{l/2}^{\infty} dx \times \right. \\ \left. \times \int_{x-a/2}^{x+a/2} e^{-K\tau^2} d\tau + l \int_{l/2-a/2}^{l/2+a/2} e^{-K\tau^2} d\tau \right\}. \quad (2)$$

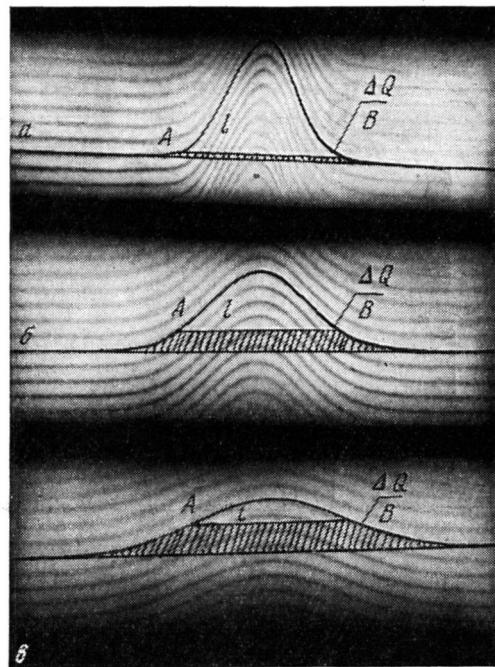


Рис. 1. а, б, в. Экспериментально полученные кривые зависимости градиента показателя преломления  $dn/dx$  от  $x$

Меняя здесь порядок интегрирования и вводя обозначения

$$\frac{Kl^2}{4} \equiv w, \quad \frac{a}{l} \equiv m, \quad (3)$$

получаем

$$\frac{\Delta Q}{Q} \equiv f(w, m) = \sqrt{\frac{w}{\pi}} \left\{ 2 \int_1^{\infty} e^{-w\xi^2} d\xi + \frac{1}{m} \int_{1-m}^{1+m} \xi e^{-w\xi^2} d\xi + \right. \\ \left. + \int_{1-m}^1 e^{-w\xi^2} d\xi - \int_1^{1+m} e^{-w\xi^2} d\xi \right\}, \quad (4)$$

откуда легко определяются первая и вторая производные по времени от  $\Delta Q/Q$ :

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta Q}{Q} \right) = \frac{\partial f}{\partial w} \cdot \frac{\partial w}{\partial t} = \frac{32D}{\gamma \pi l^2} \varphi(w, m), \\ \varphi(w, m) = \frac{\sqrt{w} e^{-w(1-m)^2}}{8m} \{ [1 + 2w(1-m)] - [1 + 2w(1+m)]e^{-4wm} \}, \quad (5) \\ \frac{d^2}{dt^2} \left( \frac{\Delta Q}{Q} \right) = \frac{\partial^2 w}{\partial t^2} \frac{\partial f}{\partial w} + \left( \frac{\partial w}{\partial t} \right)^2 \frac{\partial^2 f}{\partial w^2} =$$

$$= \frac{1}{t^2} \sqrt{\frac{w}{\pi}} \frac{e^{-w(1-m)^2}}{8mw} \{ [4(1-m)^3 w^2 - 2(2-m-m^2)w - 1] - \\ - [4(1+m)^3 w^2 - 2(2+m-m^2)w - 1] e^{-4mw} \}. \quad (6)$$

На рис. 2 представлены зависимости величины  $\varphi(w, m) = (\sqrt{\pi l^2 / 32D}) \times (d/dt)(\Delta Q/Q)$  от  $1/w = (16D/l^2)t$  при различных значениях  $m$  (кривые 1, 2 и 3). Из рис. 2 видно, что кривые зависимости  $(d/dt)(\Delta Q/Q)$  от  $t$  действительно имеют максимум, положение которого на оси  $t$  зависит от выбранного значения  $m$ . Различия в форме кривых, соответствующих различным  $m$ , определяются почти исключительно масштабными искажениями. Это видно из близости кривой 4 по форме к кривой 1. Отсюда сле-

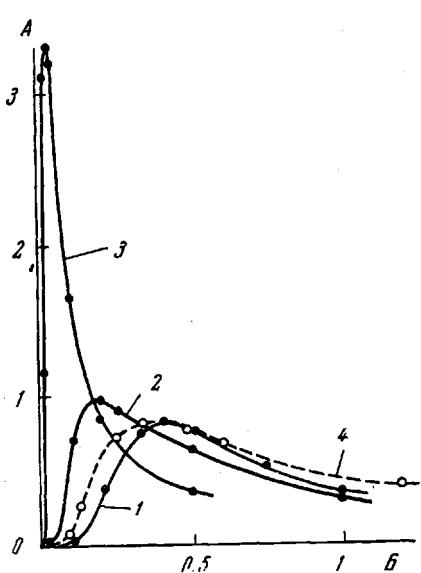


Рис. 2

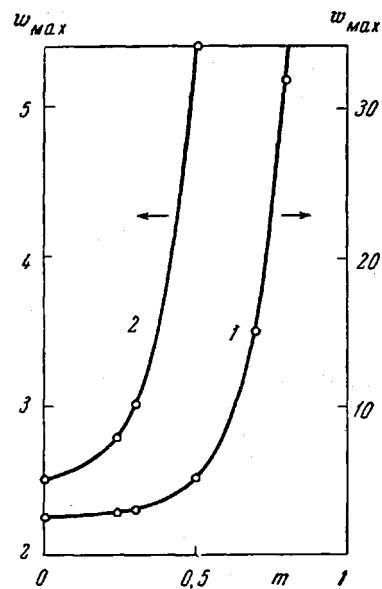


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость  $(\sqrt{\pi l^2 / 32D}) \cdot d(\Delta Q / Q) / dt$  (A) от  $(16D / l^2)t$  (B) согласно уравнению (5):

1 —  $m = 0$ ; 2 —  $m = 0.5$ ; 3 —  $m = 0.8$ ; 4 — кривая  $m = 0.8$ , максимум которой совмещен с максимумом кривой 1 путем изменения масштабов по осям координат

Рис. 3. 1 — зависимость  $w_{max}$  от  $m$  согласно уравнению (7), 2 — участок кривой 1, изображенный в более крупном масштабе по оси ординат

дует, что выбор значения  $m$  целиком определяется требованиями эксперимента.

Из формулы (6) следует уравнение для определения  $w_{max} = l^2 / 16Dt_{max}$ :

$$[4(1-m)^3 w^2 - 2(2-m-m^2)w_{max} - 1] - \\ - [4(1+m)^3 w_{max}^2 - 2(2+m-m^2)w_{max} - 1] e^{-4mw_{max}} = 0. \quad (7)$$

Найденная из этого уравнения зависимость  $w_{max}$  от  $m$  приведена на рис. 3. Случай  $m = a/l = 0$  соответствует обычным оптическим системам без двоения, в этом случае, вместо уравнения (7), из уравнения (6) получаем:

$$w_{max} = 2.5. \quad (8)$$

Таким образом, найдя из рис. 3 или из уравнений (7) или (8) значение  $w_{max}$ , соответствующее выбранному значению  $m$ , и определив экспериментально время  $t_{max}$ , при котором производная  $(d/dt)(\Delta Q/Q)$  максимальна,

можно по формуле

$$D = \frac{l^2}{16w_{\max}t_{\max}} \quad (9)$$

определить коэффициент диффузии.

Все сказанное выше относится к монодисперсному образцу. Если же в процессе диффузии принимают участие несколько компонентов, диффундирующих независимо, то на графике зависимости  $(d/dt)(\Delta Q/Q)$  от  $t$  наблюдаются не один, а несколько максимумов, и из положения  $t_{j\max}$  каждого из них можно определить коэффициент диффузии  $D_j$  соответствующего компонента:

$$D_j = \frac{l^2}{16w_{\max}t_{j\max}} \quad (10)$$

Более того, из этого же графика можно определить весовую долю каждого компонента. В самом деле, вследствие предположенной независимости диффузии компонентов

$$Q = \sum_j Q_j, \quad \Delta Q = \sum_j \Delta Q_j, \quad (11)$$

где  $Q_j$  — величина, которой равнялась бы площадь под кривой зависимости  $dn/dx$  от  $x$ , если бы из диффундирующей смеси были удалены все компоненты, кроме  $j$ -го. Согласно формуле (1)  $Q_j \sim c_j$ , где  $c_j$  — весовая концентрация  $j$ -го компонента в диффундирующем растворе. Используя независимости величин  $Q_j$  и  $Q$  от времени, получаем:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta Q}{Q} \right) &= \frac{1}{Q} \sum_j Q_j \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta Q_j}{Q_j} \right) = \sum_j \frac{Q_j}{Q} \frac{d}{dt} f(w_j, m) = \\ &= \sum_j \frac{Q_j}{Q} \cdot \frac{32D_j}{\sqrt{\pi}l^2} \varphi(w_j, m), \end{aligned} \quad (12)$$

где  $Q_j/Q = c_j/c$ ,  $c = \sum_j c_j$ , а в момент времени  $t_{i\max}$  имеем

$$\begin{aligned} \left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{\Delta Q}{Q} \right) \right]_{t=t_{i\max}} &= \frac{c_i}{c} \cdot \frac{32D_i}{\sqrt{\pi}l^2} \varphi[w_{\max}(m), m] + \\ &+ \sum_{j \neq i} \frac{c_j}{c} \cdot \frac{32D_j}{\sqrt{\pi}l^2} [\varphi(w_j, m)]_{t=t_{i\max}}, \end{aligned} \quad (13)$$

причем существенно, что  $\varphi[w_{\max}(m), m]$  от  $j$  уже не зависит. Сумму в правой части (13) легко оценить, если максимумы достаточно разрешены (т. е. если отношение коэффициентов диффузии фракций, соответствующих соседним пикам, больше 1,5—1,7), экстраполируя соседние максимумы, как показано (пунктиром) на рис. 4, при помощи графика на рис. 2, определив предварительно соответствующие этим соседним максимумам коэффициенты диффузии. Тогда, согласно (13), отношение высот кривой  $(d/dt)(\Delta Q/Q)$  в  $i$ -м и  $k$ -м максимумах (за вычетом вкладов соседних максимумов) равно отношению весовых долей  $i$ -го и  $k$ -го компонентов, умноженных на коэффициенты диффузии этих компонентов.

Объяснить тот факт, почему экспериментально получаемые максимумы шире расчетных, возможно полидисперсностью исследуемых образцов, т. е. наложением большого числа сдвинутых друг относительно друга и неразрешающихся пиков. Сравнивая ширины экспериментально полученных максимумов на половине высоты с шириной расчетных, можно, в принципе, оценить ширину молекулярно-весового распределения образца.

Таким образом, откладывая значения функции  $(d/dt)(\Delta Q/Q)$  от  $t$ , мы можем в случае вещества, состоящего из нескольких фракций, определить коэффициенты диффузии этих фракций, а также оценить их весовое соотношение в растворе.

К сожалению, метод не свободен от ограничений. Так, при фотографировании процесса диффузии с интервалом времени  $\tau$  возникает погрешность в определении положения максимума  $\Delta t \approx \tau/2$  и погрешность в определении коэффициента диффузии  $\Delta D \approx D\tau/2t_{\max}$ , прямо пропорциональная величине интервала  $\tau$ . При уменьшении же интервала  $\tau$  увеличивается погрешность в определении скорости изменения площади, так как приращение площади  $\Delta Q$  за слишком малый интервал между снимками становится соизмеримым с погрешностью в определении этой площади. Таким образом, уменьшение интервала фотографирования ниже некоторого оптимального интервала, определяемого экспериментально, не приводит к повышению точности в определении хода функции  $d(\Delta Q/Q)/dt$  — эта точность полностью определяется точностью определения площади.

Кроме того, как уже упоминалось, два максимума, соответствующие диффузии двух близких компонентов, могут быть разрешены только в случае достаточно различающихся коэффициентов диффузии, а именно при  $D_1/D_2 > .5 - 1,7$ .

Наконец, максимумы, полученные в более поздние моменты времени, определяются хуже из-за растущей со временем погрешности эксперимента, и поэтому метод лучше всего применим в области низких молекулярных весов, с коэффициентами диффузии в интервале  $1 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-7}$ , т. е. тогда, когда исследование состава полимера при помощи ультрацентрифуги затруднено.

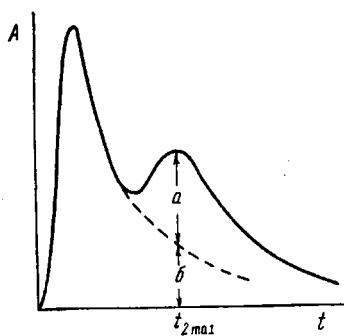


Рис. 4. Зависимость  $d(\Delta Q/Q)/dt(A)$  от  $t$  для двухкомпонентной смеси:

$$a = \frac{c_2}{c} \frac{32D_2}{\sqrt{\pi} l^2} \varphi(w_{\max} m);$$

$$b = \frac{c_1}{c} \frac{32D_1}{\sqrt{\pi} l^2} \varphi(w_{\max} m);$$

Приложенный способ определения коэффициентов диффузии, основанный на использовании диффузометра В. Н. Цветкова. При наличии в диффундирующей смеси двух или более различных компонентов (фракций) способ позволяет определять коэффициенты диффузии каждого из них порознь, а также вычислять весовую долю каждого из них.

## Выводы

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
21 VII 1964

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Peterlin, Makromolek. Chem., 34, 89, 1959.
2. B. N. Цветков, Вестн. ЛГУ, 22, 39, 1961.
3. L. Freund, M. Daune, J. Polymer Sci., 29, 161, 1958.
4. M. Daune, Theses: Contribution à l'étude de la polydispersité des solution macromoléculaire, Strasbourg, 1958.
5. N. Gralen, Sedimentation and diffusion measurements on cellulose. Uppsala, 1944.
6. I. Chiro Sakurada à Massao Hosono, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ., 41, 179, 1963.
7. B. N. Цветков. Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701, 1953.

**DETERMINATION OF THE DIFFUSION COEFFICIENTS  
OF THE SEPARATE COMPONENTS OF A DIFFUSING MIXTURE. I**

*A. N. Cherkasov, S. I. Klenin, Yu. E. Etzner*

Summary

A method has been proposed for determining the diffusion coefficient  $D$  based on the use of the Tsvetkov Diffusiometer. The method consists in measuring the rate of change during diffusion of part of the area under the curve depicting the dependence of the refractive index gradient of the solution on the height of the refracting layer (the crosshatched part shown in Fig. 1) The time  $t_{\max}$  at which this rate is maximum is correlated with  $D$  by Eq. (9). In case there are two or more components in the diffusing mixture with different  $D$  values the time dependence of the rate passes through a maximum several times. The abscissas of the maxima are determined by the diffusion coefficients of the separate components, whereas the ratios of their ordinates makes it possible to determine the fractions by weight of the components.

---