

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXI

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1979

УДК 541.64:532.77

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ПОЛИМЕРАХ ПРИ НАЛИЧИИ РЕАКЦИЙ

*Андранинов К. А., Булгаков В. Я., Аррутюнян В. Г.,
Бестельман В. Н.*

Приведен способ вычисления коэффициентов диффузии в случае, когда диффузия сопровождается реакциями между диффундирующими веществом и основным компонентом.

Диффузия химических реагентов в пластические материалы имеет большое практическое значение при получении, переработке и использовании полимеров [1, 2].

В случае, когда диффузия сопровождается реакциями диффундирующими вещества с основным компонентом, нельзя утверждать, что коэффициент диффузии будет величиной, которая при фиксированной температуре постоянна для данных основного и диффундирующего веществ.

Теоретическое рассмотрение процессов диффузии, идущих при наличии реакций, и анализ экспериментальных данных свидетельствуют о том, что в случае, когда изменение структуры полимера вследствие химического взаимодействия с диффундирующим веществом приводит к увеличению массы полимера, величина коэффициента диффузии убывает в направлении нормали к границе полимера со средой в глубь полимера.

Известно, что основным законом диффузии является первый закон Фика, согласно которому диффузионный поток пропорционален градиенту концентрации [3]

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial n}, \quad (1)$$

где c — концентрация диффундирующего вещества, j — количество вещества, переносимое через единицу площади поверхности за единицу времени, n — нормаль к поверхности в направлении уменьшения концентрации, D — коэффициент диффузии.

Если в любой момент времени концентрация диффундирующего вещества по сечению полимера одинакова, то процесс диффузии может быть описан функцией $c(x, t)$, представляющей концентрацию диффундирующего вещества в сечении x в момент времени t . В этом случае

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

где x — координата, перпендикулярная поверхности полимерного материала.

При граничных условиях

$$c(0, t) = \psi_1(t), \quad c(l, t) = \psi_2(t) \quad (3)$$

и начальном условии

$$c(x, 0) = \varphi(x) \quad (4)$$

решением уравнения (4) будет ряд

$$c(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} T_n(t) \sin \frac{n\pi x}{l}, \quad (5)$$

где $T_n(t)$ определяется равенствами

$$T_n(t) = e^{-\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 D t} \left[b_n + \frac{2n\pi D}{l^2} \int_0^t e^{\left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 D \tau} (\psi_1(\tau) - (-1)^n \psi_2(\tau)) d\tau \right] \quad (6)$$

$$b_n = T_n(0) = \frac{2}{l} \int_0^l \varphi(x) \sin \frac{n\pi x}{l} dx \quad (7)$$

В случае, когда диффузия сопровождается реакциями диффундирующего вещества с полимером, используют второй закон Фика, который для одномерной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[D(x) \frac{\partial c}{\partial x} \right] + F(x, t), \quad (8)$$

где F — плотность источников вещества, т. е. количество вещества, образующееся (или исчезающее) вследствие химических реакций в единице объема за единицу времени.

Объем полимера можно рассматривать в некотором приближении как совокупность слоев столь малой толщины, что в пределах каждого слоя коэффициент диффузии и плотность источников вещества не зависят от координаты, т. е. для i -слоя выполняются условия

$$D(x) = D_i; \quad F(x, t) = F_i(t); \quad 0 < x \leq l_i \quad (8')$$

Уравнение диффузии, написанное для i -слоя, принимает вид

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + F_i(t) \quad (9)$$

Здесь и ниже суммирование по индексу i не проводится.

Для непрерывных функций $F_i(t)$ можно свести задачу нахождения функции $c(x, t)$ к более простой, если ввести функции $z_i(x, t)$, определяемые согласно

$$z_i(x, t) = c_i(x, t) - \int_0^t F_i(t) dt \quad (10)$$

Уравнение (9) преобразуется при этом к виду

$$\frac{\partial z_i}{\partial t} = D_i \frac{\partial^2 z_i}{\partial x^2} \quad (11)$$

Граничные и начальные условия для функций $z_i(x, t)$ получаются из соответствующих условий для функций $c_i(x, t)$ с учетом соотношения (10).

Решением уравнения (11) при граничных условиях

$$z_i(0, t) = \varphi_i^{(1)}(t); \quad z_i(l_i, t) = \varphi_i^{(2)}(t) \quad (12)$$

и начальном условии

$$z_i(x, 0) = f_i(x) \quad (13)$$

будет ряд

$$z_i(x, t) = \sum_{n=1}^{\infty} a_n^{(i)}(t) \sin \frac{n\pi x}{l_i}, \quad (14)$$

где

$$a_n^{(i)}(t) = e^{-\left(\frac{n\pi}{l_i}\right)^2 D_i t} \left[b_n^{(i)} + \frac{2n\pi D_i}{l_i^2} \int_0^t e^{\left(\frac{n\pi}{l_i}\right)^2 D_i \tau} (\varphi_i^{(1)}(\tau) - (-1)^n \varphi_i^{(2)}(\tau)) d\tau \right] \quad (15)$$

$$b_n^{(i)} = a_n^{(i)}(0) = \frac{2}{l_i} \int_0^{l_i} f_i(x) \sin \frac{n\pi x}{l_i} dx \quad (16)$$

С помощью соотношения (10) легко перейти к решению уравнения (9).

При исследовании проникновения сред, вызывающих химические превращения основного компонента (в данном случае полимера), для слоя основного компонента, граничащего со средой и имеющего достаточно малую толщину, в смысле выполнимости условий (8') распределение концентрации диффундирующего вещества будет подчинено уравнению

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + f(t) \quad (17)$$

При начальных условиях

$$c=c_0 \text{ для } x < 0 \text{ и } t=0$$

$$c=0 \text{ для } x > 0 \text{ и } t=0$$

получаем следующее решение уравнения (17):

$$c(x, t) = \frac{c_0}{2} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{\sqrt{Dt}}} e^{-\eta^2} d\eta \right] + \int_0^t f(t) dt \quad (18)$$

С помощью распределения концентрации значение коэффициента диффузии может быть найдено в некотором приближении следующим способом. Расстояние X_0 , на котором касательная к кривой, характеризующей концентрацию, пересекает ось x , близко по величине к глубине проникновения l диффундирующего реагента в основной компонент.

Из геометрических соображений следует, что коэффициент диффузии в данном случае будет определяться согласно формуле

$$D = \frac{X_0^2}{\pi t \left[1 + \frac{2}{c_0} \int_0^t f(t) dt \right]^2} \quad (19)$$

Значение коэффициента диффузии при этом может быть найдено путем измерения продолжительности воздействия среды t , глубины проникновения ее в основной компонент $X_0 \approx l$, а также величины c_0 — концентрации диффундирующего вещества на границе с основным компонентом при $t=0$.

Интеграл $\int_0^t f(t) dt$ может быть найден, если известно изменение веса

основного компонента за счет реакций P_1 .

При изучении диффузии агрессивных сред в полимер можно пользоваться формулой

$$\int_0^t f(t) dt = \frac{P_1}{lS}, \quad (20)$$

Таблица 1

Данные экспериментальных измерений

Образец, №	Время термо-обработки, мин.	Глубина проникновения среды, см	Площадь поверхности образца, см ²	Полный привес за время термо-обработки, г	Привес за счет непрореагировавшей части среды, г
1	10	0,02	1,72	0,0009	0,0006
2	30	0,05	1,70	0,0018	0,0013
3	100	0,10	1,69	0,0039	0,0030

Таблица 2

Значения коэффициентов диффузии для отдельных слоев полимера

Слой, №	Коэффициент диффузии без учета реакций $D' \cdot 10^{-7}$, см ² /сек	Коэффициент диффузии с учетом реакций $D \cdot 10^{-7}$, см ² /сек
1	2,1	2,0
2	2,3	1,3
3	1,9	0,9

где S — площадь поверхности, через которую идет проникновение вещества.

Общее изменение веса полимера, которое обозначим через P , складывается из изменения веса вследствие чистой диффузии P_2 и изменения веса из-за реакций P_1 . Очевидно, что P_2 есть масса продиффундированного вещества, остающаяся в межмолекулярных пустотах основного компонента, и поэтому величина P_2 может быть определена в случае диффузии различных сред в полимер путем обработки его подходящими растворителями и определения веса образца до (Q_1) и после (Q_2) вымывания не вступившей в реакцию части проникшего в полимер вещества

$$P_2 = Q_1 - Q_2$$

Тогда, очевидно, $P_1 = P - P_2 = P + Q_2 - Q_1$.

Можно показать, что когда отношение P_1/P невелико, величина коэффициента диффузии будет монотонно уменьшаться от границы полимера со средой в глубь полимера. Необходимо отметить, что это справедливо в случае, когда вес полимера вследствие реакций с диффундирующими веществом увеличивается, т. е. $\int_0^t f(t) dt$ имеет положительное значение.

Если мысленно разбить объем полимера на слои настолько тонкие, что выполняется условие (8'), то рассуждения, приводящие к формуле (19), можно повторять для каждого слоя и таким образом вычислять коэффициент диффузии для отдельных слоев по этой формуле.

При этом надо учесть, что для слоя полимера, непосредственно примыкающего к границе раздела между полимером и диффундирующей средой, c_0 означает плотность среды, а для последующих слоев — среднюю концентрацию в соседнем заполненном слое.

При изучении воздействия на полизтилен низкой плотности среды, состоящей из кремнийорганической жидкости ГКЖ-94, перекиси бензоила, дигидрофталата и жирового красителя при температуре $\sim 80^\circ$ среднее значение отношения P_1/P составляло $\sim 0,3$, т. е. было невелико. При этом, однако, было заметно уменьшение значений коэффициентов диффузии в направлении от границы полимера со средой в глубь полимера.

Экспериментальные данные, необходимые для расчетов, и значения коэффициентов диффузии для отдельных слоев представлены в табл. 1 и 2.

Приведенные в табл. 2 значения коэффициентов диффузии без учета реакций вычислены по формуле [2]

$$D' = \frac{X_0^2}{\pi t}$$

Очевидно, что эта формула дает просто статистический разброс значений коэффициента диффузии.

Расчеты коэффициентов диффузии по формуле (19) с учетом реакций между диффундирующими средой и полимером, дают значения D (табл. 2).

В отличие от известных способов расчета коэффициентов диффузии [2, 4], применимых в случае диффузии нейтральных по отношению к полимеру веществ, предлагаемый метод может служить для описания диффузии химически активных веществ.

Научно-производственное
объединение «Лакокрасокрытие»

Поступила в редакцию
3 III 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. A. H. Machoulis, Э. Э. Торнау, Диффузионная стабилизация полимеров, «Минтис», Вильнюс, 1974.
2. Б. Долежел, Коррозия пластических материалов и резин, «Химия», 1964.
3. Н. С. Кошляков, Э. Б. Глинер, М. М. Смирнов, Основные дифференциальные уравнения математической физики, Физматгиз, 1967.
4. Н. С. Тихомирова, К. И. Зернова, В. Н. Котрелев, Пласт. массы, 1962, № 12.

DIFFUSIVE PROCESSES IN POLYMERS IN THE PRESENCE OF SOME REACTIONS

**Andrianov K. A., Bulgakov V. Ya., Arutyunyan V. G.,
Kestelman V. N.**

Summary

A method is presented for the calculation of diffusion coefficients, when diffusion is accompanied by reactions between a diffusate and main component.
