

УДК 541.64:532.72:543.422.4

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНСТАНТ ДИФФУЗИИ ЖИДКОСТЕЙ
В ПОЛИМЕРЫ МЕТОДАМИ СОРБЦИИ И СПЕКТРОСКОПИИ
ВНУТРЕННЕГО ОТРАЖЕНИЯ**

*Ремизов Н. А., Чалых А. Е., Попов В. Я.,
Лаврентьев В. В.*

Приведены значения констант диффузии ацетона, метилэтилкетона и бензола в ПЭ, полученные методом ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения и традиционным сорбционно-весовым методом. Описан математический способ обработки данных первого метода, позволяющий получать информацию о концентрационной зависимости диффузии. На основе сопоставления результатов двух методов сделаны выводы о возможностях ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения и правомочности указанной расчетной процедуры.

Экспериментальные методы определения коэффициентов диффузии D низкомолекулярных веществ в полимерах связаны с регистрацией различных параметров диффузационного процесса [1]. Цель настоящей работы — сравнение двух методов определения D , в основе которых лежит регистрация кинетики установления концентрации диффузанта в некоторой области образца, с одной стороны, и установление сорбционного равновесия в системе диффузант — полимер в целом — с другой.

В качестве методов исследования диффузационных процессов были использованы традиционный сорбционно-весовой метод и метод ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО) [1]. Сорбционно-десорбционный метод основан на определении количества вещества, поглощенного образцом в разные моменты времени вплоть до установления сорбционного равновесия, как правило, в изобарно-изотермических условиях. Для получения значений коэффициента диффузии по экспериментальным кинетическим кривым используют решение дифференциального уравнения второго закона Фика в виде [2]

$$\gamma = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp \left[-\frac{(2k+1)^2 \pi^2 D t}{l^2} \right], \quad (1)$$

где γ — относительная концентрация диффузанта (так называемая степень заполнения вещества), t — время диффузационного процесса. Образец представляет собой плоскую пленку толщины l , коэффициент диффузии D является постоянным. Предполагается, что в момент времени $t=0$ на обеих гранях пленки мгновенно устанавливается и поддерживается равновесная концентрация сорбата. Обработка экспериментальных данных проводится по следующим упрощенным формулам [1]:

$$D_n = \frac{\pi}{16} \left(\frac{l \Delta \gamma}{\Delta V t} \right)^2 \quad (2)$$

$$D_c = 0,049 l^2 / t_{1/2} \quad (3)$$

$$D_k = \frac{l^2 \Delta \ln(1-\gamma)}{\pi^2 \Delta t}, \quad (4)$$

где $t_{1/2}$ — время половинного насыщения ($\gamma=0,5$), Δ обозначает приращение величин. Применяя соотношения (2)–(4), можно оценить значения D для начального ($\gamma < 0,6$), среднего ($\gamma = 0,5$) и конечного ($\gamma > 0,6$) участков

кинетической кривой (соответствующие индексы указаны при коэффициенте диффузии в формулах (2)–(4)).

Суть метода ИК-спектроскопии МНПВО заключается в регистрации характеристических полос оптического поглощения диффузанта в тонком слое (1–3 мкм) полимерного образца, примыкающего к оптической призме – элементу МНПВО [3, 4]. В этом случае решение уравнения Фика, описывающее изменение содержания диффузанта в слое пленки, примыкающем к непроницаемой стенке, имеет вид

$$\gamma' = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} \exp \left[\frac{-(2k+1)^2 \pi^2 D t}{4l^2} \right], \quad (5)$$

где γ' – концентрация диффузанта в указанном слое, отнесенная к равновесной. Как и в сорбционно-весовом методе, образец представляет собой пленку толщиной l . Предполагается, что коэффициент диффузии D постоянен и в момент времени $t=0$ на свободной поверхности пленки мгновенно устанавливается постоянная концентрация, равная равновесной. Для определения D в методе НПВО используют соотношения [4]

$$D_c' = 0,38l^2/t_{1/2} \quad (6)$$

$$D_k' = \frac{4l^2 \Delta \ln(1-\gamma')}{\pi^2 \Delta t}, \quad (7)$$

аналогичные формулам (3), (4). Принято считать [2], что если экспериментальные кинетические кривые удовлетворительно описываются уравнениями (1) и (5), процесс подчиняется уравнению Фика. В этом случае сорбция и десорбция обратимы: кинетические кривые совпадают при замене γ на $(1-\gamma)$ или при замене γ' на $(1-\gamma')$; коэффициенты диффузии, полученные по соотношениям (2)–(4) или (6), (7), одинаковы.

Экспериментальные измерения проводили на пленках ПЭ низкой плотности, полученных из раствора в *o*-ксилоле (2,5–5,0 вес.%) при 90° методом полива на элемент МНПВО. Толщину пленок меняли от 20 до 50 мкм, степень кристалличности, по данным рентгеноструктурного анализа, составляла 35%. В качестве диффузантов использовали ацетон, метилэтилкетон (МЭК) и бензол. Регистрацию кинетики диффузии в методе НПВО проводили по следующим характерным полосам поглощения, см⁻¹: 535, 1210, 1720 (ацетон); 595, 1175, 1725 (МЭК); 680, 1040 (бензол). Элемент НПВО был изготовлен из материала KRS-5 в виде призмы с углом отражения 45° и числом отражений 14. Измерения проводили на ИК-спектрофотометре UR-20. Погрешность определения D составляла 25%.

Сорбционные измерения проводили на вакуумных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 8·10⁻³ Н/м. Была использована интервальная и интегральная модификации метода. Первоначально пленку исследовали по методу МНПВО, а затем (после отделения от элемента МНПВО) помещали в сорбционную установку. Относительная погрешность метода 10%. Все измерения проводили при 25°.

Существенное различие двух методов заключалось в том, что в сорбционном методе диффузант находится в паровой фазе, а в методе МНПВО – в виде жидкости.

Типичные кинетические кривые сорбции и десорбции, полученные двумя методами, приведены на рис. 1 и 2. Видно, что, во-первых, в соответствии с уравнениями (1) и (5) экспериментальные точки в координатах $\gamma - \sqrt{t/l}$, $\ln(1-\gamma) - t/l^2$ и т. п. ложатся на прямые на определенных участках зависимостей. Во-вторых, как правило, сорбционные и десорбционные кривые в обоих методах не совпадают друг с другом, скорость десорбции оказывается выше. С увеличением активности паров сорбата (при интегральной сорбции) различие между сорбционными и десорбционными кривыми возрастает и максимального значения достигает при диффузии из жидкой фазы. Коэффициенты диффузии, рассчитанные по уравнениям (3), (4), (6) и (7) традиционными способами, приведены в табл. 1. Полученные таким образом значения D различаются, что свидетельствует о наличии концентрационной зависимости диффузии.

В феноменологической теории диффузии различают дифференциальный $D(\phi)$ и интегральный D коэффициенты диффузии: $D(\phi)$ соответствует определенной концентрации диффузанта в полимере, D является ве-

личиной, усредненной по концентрационному интервалу (φ_1 , φ_2), соответствующему условиям эксперимента. Они связаны между собой соотношением

$$D = \frac{1}{\varphi_2 - \varphi_1} \int_{\varphi_1}^{\varphi_2} D(\varphi) d\varphi \quad (8)$$

Если φ_1 и φ_2 близки по величине, то $D(\varphi)$ и D совпадают. В данном случае это было реализовано в интервальной разновидности сорбционного метода, и соответствующие концентрационные зависимости приведены на рис. 3.

Таблица 1

Коэффициенты диффузии (в м²/с) органических жидкостей в ПЭ, полученные методами интервальной сорбции и МНПВО

Диффузант	a , %	$-\lg D_c$	$-\lg D_K$	$-\lg D_c$	$-\lg D_K$
		сорбция		десорбция	
Ацетон	17	12,26	12,35	12,17	12,30
	28	12,34	12,37	12,08	12,24
	39	12,46	12,34	11,93	12,17
	100 *	12,60	13,00	12,11	12,02
МЭК	88	—	—	12,01	12,19
	100 *	12,81	13,13	12,49	12,40
Бензол	34	—	—	12,03	12,10
	100 *	11,77	11,74	11,29	11,92

* По данным метода МНПВО.

Таблица 2

Значения констант диффузии органических жидкостей в ПЭ, полученные методами интервальной сорбции и МНПВО

Диффузант	$-\lg D_0$	α	$-\lg D_0$	α	$-\lg D_0$	α
	сорбционно-весовой метод		МНПВО, сорбция		МНПВО, десорбция	
Ацетон	12,28	0,62	11,95	-2,48	12,02	-0,56
МЭК	12,27	1,23	12,29	-1,98	12,41	1,30
Бензол	12,21	2,43	11,82	0,19	11,96	3,91

Полученные экспериментальные данные могут быть описаны экспоненциальной функцией

$$D(\varphi) = D_0 \exp(\alpha\varphi), \quad (9)$$

где D_0 — коэффициент диффузии, экстраполированный к нулевому содержанию диффузанта, α — параметр концентрационной зависимости. Константы уравнения (9) были рассчитаны по данным рис. 3 по методу наименьших квадратов и приведены в табл. 2.

Применявшаяся в данных исследованиях экспериментальная установка по методу МНПВО не позволяла проводить интервальную сорбцию. Этот метод давал информацию о средних коэффициентах диффузии. На основании сравнения величин D , полученных по формулам (6) и (7), можно сделать выводы об изменении D с концентрацией: каков этот параметр на среднем и на конечном этапах сорбции и десорбции? В настоящей работе сделана попытка непосредственно рассчитать величины D_0 и α по кинетическим кривым метода МНПВО, для чего был разработан специальный математический способ обработки экспериментальных данных.

Уравнение второго закона Фика решали численным методом на ЭВМ для концентрационной зависимости типа (9) аналогично тому, как это

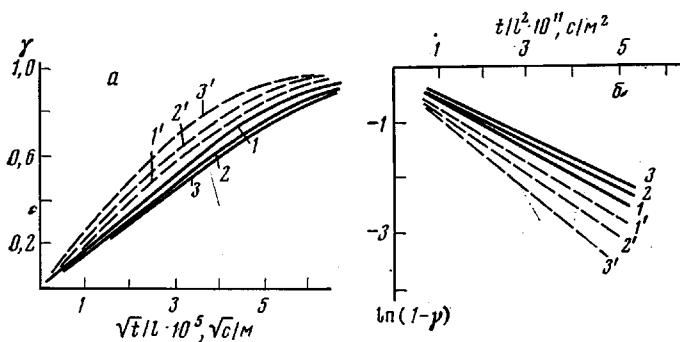


Рис. 1

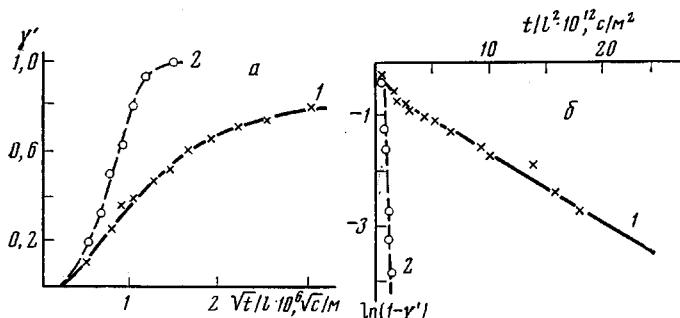


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые интегральной сорбции (1-3) и десорбции (1'-3') ацетона в ПЭ, полученные сорбционно-весовым методом для активностей паров диффузанта 17 (1), 28 (2) и 39% (3)

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции (1) и десорбции (2) ацетона в ПЭ, полученные методом МНПВО

Рис. 3. Зависимость D_c при интервальной сорбции от средней относительной концентрации диффузанта для случая диффузии ацетона (1), МЭК (2) и бензола (3) в ПЭ

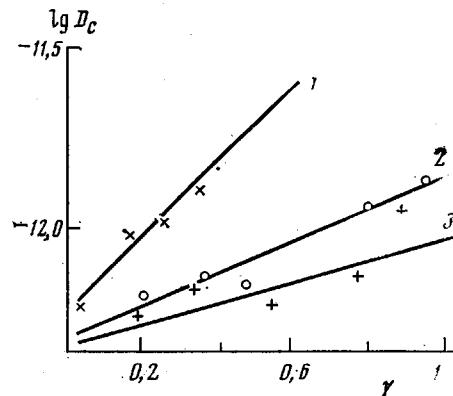


Рис. 3

описано в работе [5]. Для решения применяли метод конечных разностей, начальные и граничные условия соответствовали тем, при которых было получено уравнение (5). Для различных значений D_0 и α получили серию теоретических кривых сорбции и десорбции. Обработка этих кривых по формулам (6) и (7) позволила вычислить в каждом случае значения D'_c и D'_k . Между параметрами, вводимыми в дифференциальное уравнение, и получаемыми на выходе средними константами оказалось возможным получить следующие соотношения:

$$\alpha = 6,2 (\lg D'_c - \lg D'_k) \quad (10)$$

$$\lg D_0 = \lg D'_k - 0,425\alpha \quad (11)$$

для сорбционного процесса и

$$\alpha = 6,2 (\lg D'_c - \lg D'_k) \quad (12)$$

$$\lg D_0 = \lg D'_c - 0,01\alpha \quad (13)$$

для десорбционного.

Из формул (10)–(13) вытекают два следствия. Во-первых, если диффузия подчиняется уравнению Фика, то $D_c' = D_k'$ и из соотношений (10) и (12) имеем $\alpha = 0$. Во-вторых, для не слишком больших α выражение (13) принимает вид

$$\lg D_0 \approx \lg D_k' \quad (14)$$

Коэффициент D_k' , измеренный на конечном участке десорбционной кривой, когда концентрация диффузанта исчезающе мала, приблизительно равен коэффициенту диффузии, экстраполированному к нулевому содержанию диффузанта.

В табл. 2 приведены результаты расчетов по формулам (10)–(13). Видно, что коэффициенты диффузии, рассчитанные по десорбционной кривой, определенной методом МНПВО, в пределах погрешности совпадают с численными значениями D_0 и α , найденными по методу интервальной сорбции. Для сорбционной кривой такое согласие отсутствует.

Таким образом, методом МНПВО могут быть оценены интегральные значения коэффициентов диффузии и рассчитаны концентрационные зависимости $D(\phi)$ в рамках разработанных представлений. Процесс сорбции из жидкой фазы в образец, находящийся в адгезионном контакте с полированной поверхностью, видимо, не подчиняется простой модели, описанной выше.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
2. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
3. Лаврентьев В. В., Попов В. Я., Васенин Р. М. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 7, с. 1621.
4. Попов В. Я., Лаврентьев В. В. В сб.: Диффузионные явления и полимерах. Тез. докл. III Всес. конф. Рига: Рижск. политехн. ин-т, 1977, с. 22.
5. Buckley D. J., Berger M. J. Polymer Sci., 1962, v. 56, № 163, p. 175.

2-й Московский государственный
медицинский институт
им. Н. И. Пирогова

Институт физической
химии АН СССР

Поступила в редакцию:
26.II.1981

DETERMINATION OF CONSTANTS OF DIFFUSION OF LIQUIDS INTO POLYMERS BY SORPTION AND INTERNAL REFLEXION SPECTROSCOPY METHODS

Remizov N. A., Chalykh A. Ye., Popov V. Ya., Lavrent'ev V. V.

Summary

The values of constants of diffusion of acetone, methyl-ethyl ketone and benzene into PE obtained by the method of attenuated total internal reflexion (ATIR) IR-spectroscopy and by the usual sorption-weight method are given. The mathematical method of the treatment of ATIR data is described permitting to obtain the information about the concentrational dependence of diffusion. On the basis of comparison of results of two methods the conclusions about the possibilities of ATIR method and validity of proposed calculation procedure are made.