

ДИФФУЗИЯ ВЕЩЕСТВ ЧЕРЕЗ ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ ПЛЕНКИ

*Булыгин А. Н., Виноградов Е. Л., Воробьев В. И.,
Ноздышев В. К.*

В настоящее время установлено, что перенос низкомолекулярных веществ в кристаллизующихся полимерах зависит от их фазового состава [1], однако природа этой зависимости остается все еще до конца неясной. Если кристаллизующийся полимер, имеющий сложную надмолекулярную организацию [2], рассматривать как гетерогенную среду, то задачу о массопереносе можно решить путем математического моделирования, основанного на вычислениях по уравнению диффузии для гетерогенной среды.

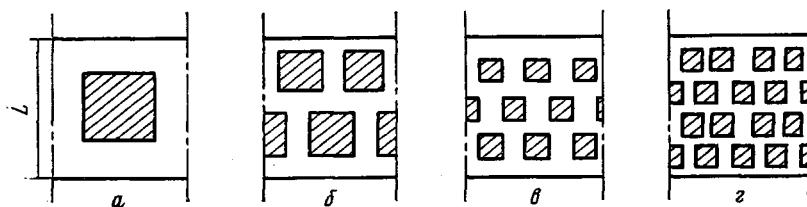


Рис. 1. Схема сечения слоя: $N=1$ (а), 2 (б), 3 (в), 4 (г)

При этом можно проанализировать влияние на массоперенос формы, размеров и расположения в пространстве элементов надмолекулярной организации.

Настоящая работа проведена с целью изучения влияния размера и степени проницаемости элементов надмолекулярной организации на зависимость диффузии низкомолекулярного вещества от фазового состава кристаллизующегося полимера.

Рассмотрена трехмерная диффузия в слое конечной толщины. Для удобства расчетов элементы надмолекулярной организации моделировали кубами, расположенными периодически в трех направлениях. На рис. 1 показано сечение такого слоя. Размер элемента надмолекулярной организации изменяли путем дробления исходного куба на N^3 частей. При этом число рядов в сечении слоя увеличивалось в N раз. Объемную долю элементов структуры варьировали за счет изменения их размеров.

Уравнение нестационарной диффузии вещества через слой для трехмерного случая имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} \sum_{i=1}^3 \frac{\partial}{\partial x_i} \left(D(x_1, x_2, x_3) \frac{\partial c}{\partial x_i} \right), \quad (1)$$

где c — массовая концентрация диффундирующего вещества; x_1, x_2, x_3 — декартовы координаты; D — коэффициент диффузии, равный D_a или D_k соответственно для аморфной и кристаллической фазы.

Выделим область в слое полимера для которой проводятся расчеты; она ограничена двумя поверхностями слоя и четырьмя плоскостями симметрии (рис. 2). Для этой расчетной области необходимо задать начальные и граничные условия.

Начальные условия

$$c(x_1, x_2, x_3) = 0 \quad \text{при } 0 < x_1 < L$$

Граничные условия

$$c(x_1, x_2, x_3) = c_0 \quad \text{при } x_1 = 0$$

$$c(x_1, x_2, x_3) = 0 \quad \text{при } x_1 = L$$

$\frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{S_6} = 0$ — условие симметрии на боковых поверхностях; $\frac{\partial c}{\partial n} \Big|_{S_K} = 0$ — условие непроницаемости элементов структуры в случае $D_K=0$. Здесь n — нормаль к соответствующей поверхности расчетной области, S_6 и S_K — бо-

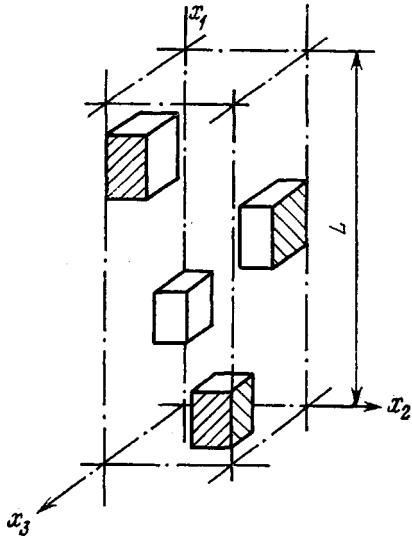


Рис. 2

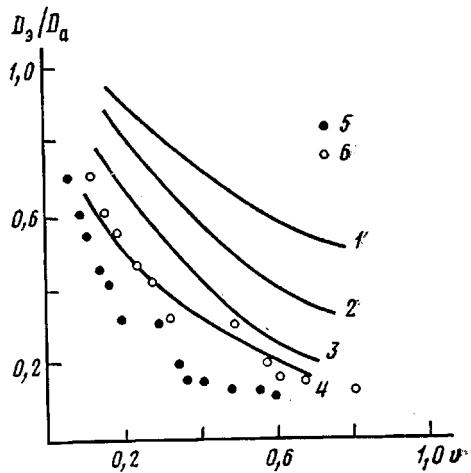


Рис. 3

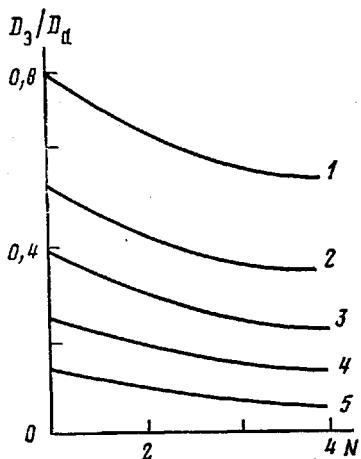


Рис. 4

ковая поверхность элемента слоя и поверхность элемента структуры соответственно.

Дифференциальное уравнение (1) с коэффициентами, претерпевающими разрыв, на границе раздела фаз интегрировали численно с использованием неявной разностной схемы, построенной локально-одномерным методом. Число узлов разностной сетки варьировали в зависимости от числа рядов элементов структуры в слое. Время установления стационарного режима проницаемости вещества оценивали из условия равенства диффузионных потоков во входном ($x_1=0$) и выходном ($x_1=L$) сечениях слоя. Алгоритм разностного метода изложен во многих работах, например в работе [3]. Наличие непроницаемых ($D_K=0$) или плохо проницаемых ($D_K \ll D_a$) областей уменьшает величину диффузионного потока низкомолекулярного вещества через слой. Параметром, характеризующим прони-

Рис. 2. Элемент расчетной области для $N=4$

Рис. 3. Зависимость отношения коэффициентов диффузии D_3/D_a от объемной доли элементов структуры v в слое. $N=1$ (1–3), 4 (4); $D_K/D_a=0,5$ (1), 0,3 (2), 0 (3, 4). Точками показаны экспериментальные данные [4]; v — степень кристалличности (5) или степень сферолитности (6)

Рис. 4. Влияние числа рядов элементов структуры в слое на относительный коэффициент диффузии; $v=0,1$ (1); 0,35 (2); 0,50 (3); 0,70 (4); 0,85 (5)

цаемость гетерогенного слоя, является эффективный коэффициент D_a , определяемый из соотношения

$$I = -D_a \frac{c_0}{L} \sigma,$$

где I — поток вещества через элемент слоя (рис. 2) в стационарном режиме. Величину диффузионного потока определяли с учетом поля концентраций в расчетной области

$$I = \int_{\sigma} D_a \frac{\partial c(L, x_2, x_3)}{\partial x_1} \cdot d\sigma,$$

где σ — площадь поверхности элемента.

На рис. 3 показаны теоретические зависимости эффективного коэффициента диффузии D_a от объемной доли элементов структуры. Расчет проведен для однорядового расположения элементов структуры. Видно, что D_a монотонно снижается при увеличении v . Величина D_a тем меньше, чем меньше отношение D_k/D_a . На рис. 3 (кривая 5) представлены также экспериментальные значения коэффициентов диффузии для системы кристаллизующийся полимер со сферолитной надмолекулярной организацией — газ (v — степень кристалличности) [4]. Видно, что экспериментальные и расчетные данные существенно различаются. Мы предположили, что увеличение числа рядов элементов структуры позволит сблизить эксперимент с расчетом. С целью проверки этого предположения было проведено расчетное исследование влияния числа рядов N на D_a . Значения N варьировали в пределах от 1 до 4. Как видно из рис. 4, увеличение числа рядов действительно приводит к уменьшению D_a , однако этот эффект быстро снижается с ростом $N > 4$. Одновременно, при $N=4$ ($v=0,15-0,70$) все еще нет соответствия между теорией и экспериментом: экспериментальные значения D_a/D_a меньше расчетных.

Таким образом, усовершенствование модели путем увеличения N не приводит к успеху. Также оказываются несостоительными попытки сблизить теоретические и экспериментальную зависимости $D_a=D_a(v)$ путем изменения формы, ориентации и порядка расположения элементов надмолекулярной организации в слое (сравнительные расчеты в этих случаях проводили для более простой модели «плоской» полимерной пленки). Остается предположить, как это было сделано в работе [4], что мало-проницаемыми областями исследованных полимеров являются сферолиты в целом (а не отдельные кристаллиты). Поэтому при сравнении эксперимента с теорией следует пользоваться «степенью сферолитности» (объемной доли вещества полимера, входящего в состав сферолита), а не степенью кристалличности. Степень сферолитности исследованных в работе [4] полимеров можно оценить, если воспользоваться значением $\sim 0,6$ для степени кристалличности отдельного сферолита [4]. Тогда можно построить экспериментальную зависимость $D_a/D_a=f(v)$ (v — степень сферолитности), которая вполне удовлетворительно согласуется с теоретической кривой на рис. 3. Это соответствие между теорией и экспериментом является еще одним доказательством малой проницаемости сферолитов в целом для низкомолекулярных веществ. Кроме этого, оно показывает адекватность принятой модели массопереноса.

ЛИТЕРАТУРА

- Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974. 272 с.
- Марихин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977. 240 с.
- Калиткин Н. Н. Численные методы. С.: Наука, 1978, с. 380.
- Воробьев В. П., Мартынов М. А., Сажин Б. И., Виноградова Г. А. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2472.