

## ЛИТЕРАТУРА

1. Измайлова В. Н., Ребиндер П. А. Структурообразование в белковых системах. М.: Наука, 1974.
2. Измайлова В. Н., Тарасевич Б. Н., Бусол Т. Ф., Письменная Г. М. Коллоидн. ж., 1977, № 5, с. 958.
3. Моисеева Л. Н., Павловская Т. Е., Каменский О. И. Изв. АН СССР. Сер. биол., 1975, № 5, с. 727.
4. Моисеев Ю. В., Боровкова Н. К., Цепалова Н. А. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 1, с. 3.
5. Fringeli U. P., Mueldner H. G., Guenthard H. H., Gashe W. Z. Naturforsch., 1972, B, 27, S. 780.
6. Delhaye M., Dupelrat M., Levy Y. J. Raman Spectrosc., 1979, v. 8, № 6, p. 351.
7. Пугилова И. Н. Руководство к практическим занятиям по коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1961, с. 286.
8. Бакланов М. Р., Святашев К. К., Семенко Л. В., Соколов В. К. Оптика и спектроскопия, 1975, т. 39, № 2, с. 362.
9. Бусол Т. Ф. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980.
10. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: Мир, 1972.
11. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения. М.: Мир, 1970.
12. Письменная Г. М. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1976.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
21.XI.1982.

Государственный оптический  
институт им. С. И. Вавилова

## DETERMINATION OF THICKNESS OF INTERPHASE ADSORPTIONAL LAYERS OF GELATIN BY INTERNAL REFLECTION SPECTROSCOPY AND ELLIPSOMETRY METHODS

*Tarasevich B. N., Busol T. F., Pshenitsyn V. I..  
Izmailova V. N.*

### Summary

The technique of transfer of interphase adsorptional layers of proteins from liquid-liquid interface onto solid surfaces of elements of attenuated total reflection ATR system is proposed. The thickness of interphase adsorptional layers of gelatin formed in its aqueous solution – benzene (or CCl<sub>4</sub>) interface and transferred onto the surface of ATR elements has been measured by ATR spectroscopy and ellipsometry methods. The satisfactory coincidence of values determined by two independent methods was obtained.

УДК 541.64:532.72

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ В ПЛЕНОЧНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНЕРЦИОННОЙ АППАРАТУРЫ

*Музосская Н. Ю., Кузнецов В. В., Тихомирова Н. С.,  
Чалых А. Е., Малкин А. Я.*

Разработан строгий метод определения коэффициентов диффузии из кинетических кривых, искаженных инерционностью аппаратуры. Метод основной на решении интегрального уравнения наследственного типа по предварительно измеренной передаточной функции и по известной форме подынтегральной функции – первичного сигнала, который представляет собой выражение для диффузионного потока.

В настоящее время для исследования газопроницаемости пленочных полимерных материалов наибольшее распространение получили методы, связанные с определением потока диффундирующего вещества [1, 2].

В случае детектирования диффузанта в потоке газа-носителя, когда датчик, как правило, удален от камеры ячейки, возникают два эффекта, имеющие общее значение для измерений такого рода – запаздывание сигнала из-за удаленности датчика от мембранны и «размывание» сигнала вследствие диффузии в газовой фазе, адсорбции диффузанта на стенках аппаратуры и т. д. Оба эти эффекта, приводящие к

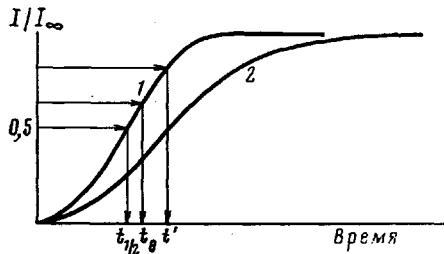


Рис. 1

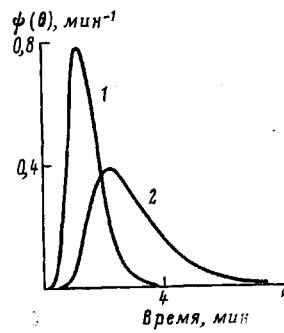


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые изменения относительного количества про-диффундированного вещества: 1 – истинная кривая, 2 – искаженная

Рис. 2. Передаточная функция  $\Psi(\theta)$  для скоростей газа-носителя 10 (1) и 5 м/мин (2)

искажению сигнала, могут быть в известном смысле названы «инерционностью» аппаратуры. Поэтому при обработке результатов измерений возникает проблема восстановления первичного сигнала по сигналу, сняющему с инерционной аппаратурой. Эта проблема имеет общее значение в теории передающих систем и ниже будет рассмотрена применительно к диффузии через пленки.

Кинетическая (первичная) кривая изменения относительного количества про-диффундированного вещества  $I/I_\infty$  ( $I$  и  $I_\infty$  – потоки диффузанта в переходной области в момент времени  $t$  и в состоянии стационарного потока) от времени в дифференциальном методе имеет вид, показанный на рис. 1.

Хорошо известно [1], что количество диффундирующего через полимерную мембрану вещества определяется соотношениями:

$$I = I_\infty \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{l}{\sqrt{4Dt}} \sum_{n=1,3,5,\dots}^{\infty} \exp \left\{ -\frac{n^2 l^2}{4Dt} \right\},$$

$$I = I_\infty \left[ 1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left\{ -\frac{n^2 \pi^2 Dt}{l^2} \right\} \right],$$

где  $D$  – коэффициент диффузии,  $l$  – толщина пленки,  $t$  – время.

Из этих уравнений вытекает набор простых методов определения коэффициентов диффузии по характеристическим точкам зависимости  $I/I_\infty$  от  $t$ . Так, имеют место следующие соответствия между конкретными значениями  $I/I_\infty$  и отвечающими им моментами времени [3]

$$\begin{array}{ll} I/I_\infty = 0,83 & t' = l^2/4D \\ I/I_\infty = 0,63 & t_\theta = l^2/6D \\ I/I_\infty = 0,50 & t_{1/2} = l^2/7,24D \\ \text{проскок} & t_0 = l^2/\pi^2 D \end{array}$$

Таким образом, если известна первичная кинетическая кривая, то по моментам времени, отвечающим указанным выше значениям  $I/I_\infty$ , легко находится коэффициент диффузии. Однако очевидно, что обработка кинетических кривых, искаженных инерционностью аппаратуры (рис. 1, кривая 2), данным методом может привести к существенным ошибкам в определении коэффициентов диффузии. Поэтому важно иметь надежный метод восстановления первичной кривой, исходя из кривой, полученной экспериментально.

Необходимость разработки обоснованного метода обработки экспериментальных данных по диффузии видна из таблицы, где приведены эффективные значения коэффициентов диффузии гелия  $D_3$  в поликарбонате, рассчитанные по указанному выше методу характеристических точек (I) и по методу линеаризации (II), предложенному в работе [4]. Этот метод состоит в представлении зависимости  $I/I_\infty$  от  $l^2/4Dt$ , описываемой теоретическим уравнением, в таких координатах, в которых она оказывается прямой. Методически это упрощает задачу определения коэффициента диффузии, хотя по существу указанный метод эквивалентен методу характеристических точек. Действительно, как видно из таблицы, значения кажущихся коэффициентов диффузии  $D_3$ , полученных обоими методами, практически одинаковы. Но и в том и в другом случае значения  $D_3$  в очень сильной степени зависят от скорости газа-носителя  $w$ . Это говорит, во-первых, о значительном искажении первичного

**Кажущиеся коэффициенты диффузии гелия при 298 К  
в ПК в зависимости от скорости газа-носителя**

Метод	$D_3 \cdot 10^{10}$ (м <sup>2</sup> /с) при $w$ , мл/мин		
	2	5	10
I	0,46	0,96	1,6
II	0,38	1,0	1,4

сигнала и, во-вторых, конечно, о том, что величины  $D_3$  никак не являются истинными значениями коэффициента диффузии  $D$ .

Наиболее общим методом анализа инерционных систем является использование интеграла наследственного типа. Так, если первичный сигнал  $f(t)$ , а запаздывающий (размытый) сигнал аппаратуры  $F(t)$ , то в общем случае связь между  $f(t)$  и  $F(t)$  для линейной системы выражается в виде

$$F(t) = \int_0^t \Psi(t-t')f(t')dt', \quad (1)$$

где  $\Psi(t-t')$  — передаточная функция. Из этого уравнения вытекает теоретически (но не экспериментально) простой метод определения передаточной функции. Если задать мгновенный импульс  $f(t)$  в виде  $\delta$ -функции, то

$$F(t) = \int_0^t \Psi(t-t')\delta(t')dt' = \Psi(t)$$

В работе [5] выражение (1) предлагается рассматривать в качестве интегрального уравнения первого рода относительно неизвестной функции  $f(t)$  и решать его при помощи численных методов, исходя из экспериментально измеренной функции  $\Psi(t)$ . Следует отметить, однако, что предложенный в этой работе метод восстановления первичного сигнала, рассматриваемый авторами как универсальный, довольно сложен в своем математическом оформлении.

В связи с этим стал вопрос о разработке более простого, но тем не менее вполне корректного метода определения коэффициентов диффузии из искаженных криевых. Предлагаемый метод расчета, так же как и в работе [5], базируется на использовании интеграла наследственного типа (1). Однако мы отказались от решения уравнения Фредгольма на основании того, что в действительности вид функции  $f(t)$  известен и она описывается уравнениями диффузионного потока через мембрану [1]. Из этих уравнений путем отбрасывания всех членов ряда, начиная со второго (ошибка при этом, как известно, не превышает модуля первого отбрасываемого члена ряда и в указанных диапазонах  $I/I_\infty$  оказывается практически незначительной) было получено:

при  $I/I_\infty \leq 0,8$

$$f(t) = \frac{I}{I_\infty} = \frac{4}{\sqrt{\pi}} \frac{l}{\sqrt{4Dt}} \exp \left\{ -\frac{l^2}{4Dt} \right\},$$

при  $I/I_\infty > 0,8$

$$f(t) = \frac{I}{I_\infty} = 1 - 2 \exp \left\{ -\frac{\pi^2 Dt}{l^2} \right\}$$

Учет инерционности аппаратуры с целью определения передаточной функции проводили следующим образом. В верхнюю камеру диффузионной ячейки впрыскивали небольшое количество исследуемого газа, т. е. подавали условно бесконечно-узкий импульс концентрации и регистрировали функцию отклика системы. Длительность подачи импульсного сигнала, т. е. время впрыска, составляла 1–2 с, в то время как функция отклика системы на этот сигнал регистрировалась в зависимости от скорости газа-носителя в течение нескольких минут (рис. 2), т. е. сигнал действительно можно считать «мгновенным». Экспериментально было установлено, что отклик системы на импульсное воздействие изменяется строго пропорционально объему впрыскиваемого газа. Этот факт свидетельствует о линейности аппаратурной системы и, следовательно, о справедливости представления регистрируемой функции в виде (1). Для определения передаточной функции измеренные отклики системы на импульсное воздействие после кусочно-непрерывной аппроксимации элементарными функциями нормировались из условия

$$\int_0^\infty \Psi(\theta) d\theta = 1$$

Таким способом были получены передаточные функции для различных расходов газа-носителя. При этом оказалось, что для них довольно точно соблюдается подобие передаточных функций относительно отношения скоростей газа-носителя, вы-

ражаемое формулой

$$\Psi(\theta)|_{w=w_1} = \frac{w_1}{w_2} \Psi\left(\frac{w_1}{w_2} \theta\right) \Big|_{w=w_2},$$

т. е. при увеличении расхода газа-носителя в некоторое число раз передаточная функция соответственно в это же число раз сжимается по оси абсцисс и растягивается по оси ординат (рис. 2).

Основываясь на вышеприведенных соображениях, мы провели расчеты, смысл которых состоит в том, что по заранее известной функции  $f(t)$  и экспериментально определенной функции  $\psi(t)$  была найдена функция  $F(t)$  для набора значений параметра  $D/l^2$ . Для вычисления интеграла в формуле (1) для каждой пары значений параметра  $D/l^2$  и  $t$  применили обобщенную квадратурную формулу Симпсона [6]. Расчеты проводили на ЭВМ ЕС-1022. Примеры результатов расчетов функции  $F(t)$  для некоторого набора значений параметра  $D/l^2$  представлены на рис. 3. Как видно,

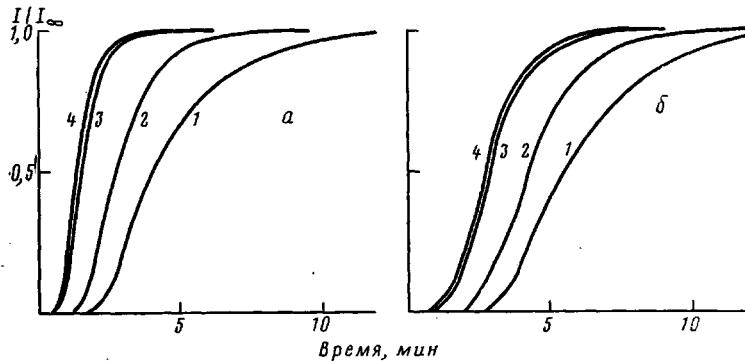


Рис. 3. Расчетные значения функции  $F(t)$  для  $D/l^2=0,05$  (1), 0,1 (2), 1 (3), 4 (4) при  $w=10$  (а) и 5 мл/мин (б)

достаточное разрешение этого метода для используемой нами аппаратуры достигается лишь при  $D/l^2 < 1$ . Заметим, что на практике удобнее пользоваться не графиками, а табулированными зависимостями такого рода с более мелким шагом. Эти зависимости представляют собой характеристику используемого прибора.

По предлагаемой методике были определены достоверные коэффициенты диффузии гелия в поликарбонате и диффузии азота в ПЭ, которые при 298 К составляют соответственно  $11,0 \cdot 10^{-10}$  и  $0,3 \cdot 10^{-10}$  м<sup>2</sup>/с.

Предлагаемый расчетный метод в сущности является одним из вариантов решения обратной задачи, упрощенной тем, что были заранее просчитаны наборы возможных решений для варьируемого параметра  $D/l^2$  и известной (заранее экспериментально определенной) передаточной функции.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
2. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
3. Subramanian R., Udupa U. V. K. Trans. SAEST, 1976, v. 11, № 2, p. 291.
4. Pasternak R. A., Schimscheimer J. F., Heller I. J. Polymer Sci. A-2, 1970, v. 8, № 3, p. 467.
5. Бекман Н. Н., Швырлев А. Я. Вестник МГУ. Химия, 1981, т. 22, № 5, с. 467.
6. Бахвалов Н. С. Численные методы. М.: Наука, 1973, т. 1.

Научно-производственное  
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию  
20.I.1983

#### DETERMINATION OF COEFFICIENTS OF DIFFUSION IN POLYMER FILMS USING INERTIONIC APPARATUS

Muzovskaya N. Yu., Kuznetsov V. V., Tikhomirova N. S.,  
Chalykh A. Ye., Malkin A. Ya.

#### Summary

The accurate method of determination of coefficients of diffusion from kinetic curves distorted by lag of apparatus is proposed. The method is based on the solution of the integral equation of the hereditary type using the preliminary measured sampled-data transfer function and known form of integrand, the primary signal corresponding to the expression for diffusional flow.