

УДК 541.64:532.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ МЕТОДОМ МАСС-ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Краков В. Э., Журавлев Л. Т., Герасимова Г. А., Чалых А. Е.

На примере системы сополимер изофталевой кислоты с *мета*- и *пара*-фенилендиаминами – ДМФА – вода показаны возможности пиролитического масс-спектрального анализа для изучения диффузии низкомолекулярных веществ в многокомпонентных полимерных системах в широком диапазоне температур. Предложено использовать этот метод для определения остаточного содержания растворителей в полимерных материалах.

Для получения полимерных материалов из растворов с заранее заданными свойствами требуется знание кинетических параметров и констант массопереноса низкомолекулярных веществ в полимерных средах в широкой области температур и составов. В связи с этим возникает необходимость применения новых экспериментальных методов исследования, позволяющих быстро и с высокой селективностью получать информацию о диффузионных свойствах растворов полимеров. При традиционном изотермическом исследовании диффузии решение этой задачи связано с большими временными затратами. Поэтому, несмотря на меньшую точность, информативность<sup>1</sup> и определенные трудности при анализе экспериментальных данных, все чаще обращаются к неизотермическим методам. Последние, к которым прежде всего следует отнести термогравиметрию и пиролитическую масс-спектрометрию (или масс-спектрометрический термический анализ (МТА)), широко распространены при определении температурных зависимостей коэффициентов диффузии  $D$  различных низкомолекулярных веществ, начиная от газов и кончая пластификаторами [1–3]. Особо следует выделить возможности техники МТА [4, 5], позволяющей определять парциальные потоки компонентов и проводить исследования в широком диапазоне температур, включая область термодеструкции полимеров. Метод обладает высокой аналитической чувствительностью и разрешающей способностью. Для бинарной системы толуол – эпоксидная смола применение этого метода для определения  $D$  описано в работе [2].

Цель настоящей работы – демонстрация возможностей пиролитического масс-спектрального анализа для изучения диффузии растворителей в многокомпонентных полимерных системах.

Исследовали пленки сополимера изофталевой кислоты с *мета*- и *пара*-фенилендиамины (ФС), взятыми в соотношении 7 : 1 (плотность 1,32 г/см<sup>3</sup>,  $T_c=620$  K). Образцы размером 2×5 мм, толщиной 150 мкм вырезали из пленок, приготовленных из 5%-го раствора в ДМФА на поверхности фторопласта. Растворитель удаляли при нормальной температуре на воздухе в течение 6 сут, после чего пленки вакуумировали при 313 K более 5 ч до постоянного веса.

Содержание ДМФА и воды в образцах ФС варьировали от 0 до 12%, насыщая их водой в сорбционной колонне вакуумных весов Мак-Бена и вымачивая в воде в течение 12 сут. В последнем случае, как показали предварительные измерения, остаточное содержание ДМФА составляло менее 0,01 вес.%<sup>2</sup>.

Дифференциальные кинетические кривые продуктов выделения из ФС были получены на масс-спектрометре высокого разрешения «Varian MAT-311A», соединенном

<sup>1</sup> Имеется в виду невозможность получения данных о концентрационной зависимости  $D$ .

<sup>2</sup> В масс-спектре отсутствовали пики, соответствующие молекулярной массе ДМФА и продуктам его деструкции.

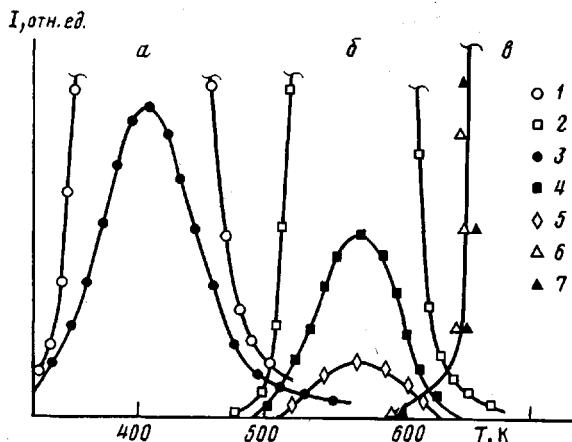


Рис. 1. Дифференциальные кинетические кривые десорбции воды (а) и ДМФА (б) в сополимере ФС и термодеструкции ФС (в); 1 и 2 – молекулярные линии воды и ДМФА соответственно; 3–7 – осколочные линии воды, ДМФА и ФС.  $M/e=18$  (1), 73 (2), 17 (3), 30 (4), 58 (5), 28 (6), 44 (7)

с приставкой для термоанализа и программным устройством нагревания образцов. Была использована система прямого ввода пробы в ионный источник масс-спектрометра. Ускоряющее напряжение 3 кВ, энергия ионизирующих электронов 70 эВ. Температуру ионизирующей камеры во всех экспериментах поддерживали на уровне 450 К. Скорость нагревания пиролизной ячейки составляла 10 К/мин. Полный масс-спектр продуктов десорбции регистрировали через каждые 30 с. Управление и обработку получаемой информации проводили с помощью мини-ЭВМ SS-100MS.

Поскольку измерения выполняли в вакууме ( $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст.) в диапазоне температур 320–600 К, при которых нагревание образца происходило только в результате его контакта со стенками ячейки, принципиальное значение имело его расположение в ней. Для диффузионных измерений, в отличие от термодеструкционных, важно сохранение геометрии образца в течение всего эксперимента, в противном случае при интерпретации кинетической кривой десорбции следует учитывать изменение граничных условий. Наблюдения за поведением образца ФС в ячейке показали, что он, благодаря высокой  $T_c$ , сохраняет свою форму неизменной вплоть до 600 К.

В выбранных условиях МТА образцов ФС, содержащих различные количества ДМФА и воды, в спектрах стабильно наблюдали появление ионов с  $M/e=17$ , 18, 27, 30, 58, 73 и выше. Линии с  $M/e=17$  и 18 были отнесены к воде, с  $M/e=27$ –73 – к ДМФА, остальные – к продуктам деструкции ФС. На рис. 1 приведены температурные зависимости ионных токов  $I_i(T)$  воды, ДМФА и фрагментов макромолекул ФС. Можно видеть, что с возрастанием температуры изменение  $I_i(T)$  для различных масс-линий соответствующих низкомолекулярных компонентов симбатны. Поэтому в дальнейшем при расчете коэффициентов диффузии воды и ДМФА использовали дифференциальные кривые десорбции осколочных ионов.

Из представленных на рис. 1 экспериментальных данных видно, что процессы неизотермической десорбции из ФС воды, ДМФА и продуктов деструкции достаточно хорошо разрешены относительно друг друга по температурной шкале. Лишь в областях температур 490–540 К и  $T \geq 600$  К наблюдается перекрывание кинетических кривых десорбции воды и ДМФА с продуктами деструкции ФС. Таким образом, основная масса воды десорбируется при постоянном содержании ДМФА, а ДМФА – при неизменных молекулярно-химических параметрах ФС. Это в свою очередь означает, что набор образцов с различным содержанием ДМФА позволит получать в широком температурном интервале информацию о концентрационной зависимости парциальной скорости десорбции воды в трехкомпонентной системе ФС – ДМФА – вода.

Для обработки кинетических кривых десорбции низкомолекулярных веществ в трех- или многокомпонентных системах в неизотермических условиях целесообразно воспользоваться методикой, в которой неизотермический процесс аппроксимируется рядом бесконечно малых «изотермических шагов», для которых справедливо традиционное решение дифферен-

циального уравнения Фика [6]. Для образцов в виде пленок толщиной  $2l$  с начальным равномерным распределением компонентов  $C_i(x, 0)=C_{i,0}$  и  $C_i(\pm l, t)=0$  при  $t>0$  это решение имеет вид

$$\gamma_i = \frac{M_{i,t}}{M_{i,\infty}} = 2 \left( \frac{D_i t}{\pi l^2} \right)^{0.5}$$

для малых  $t (\gamma_i < 0.5)$  и

$$1 - \gamma_i = \frac{8}{\pi^2} \exp \left( - \frac{D_i \pi^2 t}{4l^2} \right)$$

для больших  $t (\gamma_i \geq 0.5)$ . Здесь  $M_{i,t}$  и  $M_{i,\infty}$  — изменение содержания данного  $i$ -сорбата в образце в момент времени  $t$  и в состоянии сорбционного равновесия. Для расчетов парциальных коэффициентов диффузии по неизотермическим данным ( $D_i=D_i(T)$ ) эти уравнения могут быть записаны в виде

$$D_i = \frac{\pi l^2}{2} \gamma_i \frac{d\gamma_i}{dt}$$

в случае  $\gamma_i < 0.5$  и

$$D_i = \frac{4l^2}{\pi^2} \cdot \frac{1}{1 - \gamma_i} \cdot \frac{d\gamma_i}{dt}, \quad (1)$$

когда  $\gamma_i \geq 0.5$ . При МТА значение  $\gamma_i$  рассчитывается для каждого десорбирующегося компонента по уравнению

$$\gamma_i = \gamma_i(T) = \frac{1}{A_{i_0}} \int_{T_{\max, i}}^T I_i(T) dT,$$

где  $A_i = \int_0^{T_{\max, i}} I_i(T) dT$ ,  $T_{\max, i}$  — температура, соответствующая моменту полной десорбции данного компонента.

С помощью уравнения (1) по экспериментальным зависимостям  $I_i(T)$  были рассчитаны парциальные коэффициенты диффузии воды и ДМФА в системе ФС — ДМФА — вода. Полученные таким образом зависимости  $D_i(T)$  в широком диапазоне температур (рис. 2) подчиняются уравнению Аррениуса

$$D_i(T) = D_{i,0} \exp \left( - \frac{E_i}{RT} \right), \quad (2)$$

где  $E_i$  — энергия активации парциальной диффузии  $i$ -го компонента. Отклонения от линейности в координатах  $\ln D_i, 1/T (E_i \neq \text{const})$  наблюдаются лишь в области  $T > 480$  К для воды и  $T > 600$  К для ДМФА, что связано с взаимным влиянием компонентов на их диффузионные характеристики.

По температурным зависимостям  $D_i(T)$  были рассчитаны константы  $E_i$  и  $D_{i,0}$  уравнения (2), а также  $D(\text{H}_2\text{O})$  и  $D(\text{ДМФА})$  при нормальных условиях. Результаты расчетов приведены в таблице. Там же для сравнения приведены значения  $D_i$ , измеренные на вакуумных весах Мак-Бена при 298 К, и кинетические параметры продуктов десорбции, определенные

Коэффициенты диффузии и кинетические константы компонентов в системе ФС — ДМФА — вода

Диффузант	$D_i$ (м <sup>2</sup> /с) при 298 К		$E_i$ , кДж/моль		$D_{i,0}$ , м <sup>2</sup> /с
	по неизотермической десорбции	по изотермической сорбции	по уравнению (1)	метод Фримена — Кэрролла	
Вода *	$1.0 \cdot 10^{-13}$	$1.2 \cdot 10^{-13}$	38,8	33,2	$4.9 \cdot 10^{-7}$
ДМФА **	$2.0 \cdot 10^{-19}$	$\ll 10^{-17}$	94,0	96,1	$2.6 \cdot 10^{-3}$

\* Данные приведены для двухкомпонентной системы ФС — вода.

\*\* Содержание ДМФА 10 вес.%

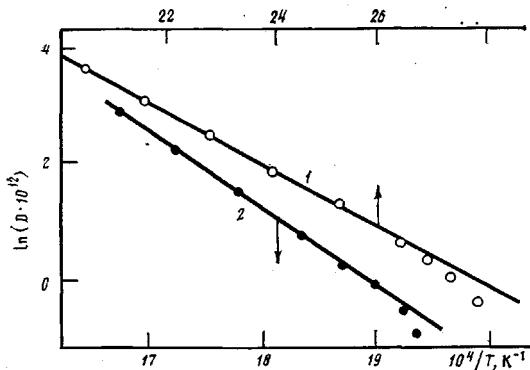


Рис. 2

Рис. 2. Температурная зависимость коэффициентов диффузии  $D$  воды (1) и ДМФА (2). Прямые получены с помощью уравнения (2). Константы уравнения приведены в таблице

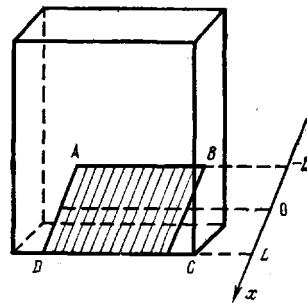


Рис. 3

Рис. 3. Схематическое изображение пиролизной ячейки с плоским образцом  $ABCD$

методом Фримена — Кэрролла [4] по уравнению

$$\Delta \ln \frac{d\gamma_i}{dT} = n \Delta \ln(1 - \gamma_i) - \frac{E_i}{R} \Delta(1/T), \quad (3)$$

где  $n$  — порядок «реакции». Найдено, что для десорбции воды  $n=1,1$ , для ДМФА  $n=1,4$ . Можно видеть, что  $E_i$ , рассчитанные двумя методами, близки между собой. Однако следует иметь в виду, что при расчетах методом Фримена — Кэрролла кинетические параметры определяются, как правило, в довольно узких температурных интервалах, охватывающих максимум дифференциальных кинетических кривых газовыделения ( $400 < T < 430$  К для воды и  $550 < T < 570$  К для ДМФА). Вне указанных интервалов уравнение (3) неприменимо. Коэффициенты диффузии воды, полученные экстраполяцией по неизотермической кинетике и измеренные по традиционной методике, совпадают между собой. Коэффициенты диффузии ДМФА при 298 К примерно равны  $10^{-19}$  м<sup>2</sup>/с и мало зависят от содержания растворителя в ароматическом полиамиде. Это свидетельствует об ином механизме трансляционной диффузии ДМФА по сравнению с водой.

Можно полагать, что ДМФА в матрице фенилона и его сополимеров образует с фрагментами макромолекул либо соединения включения, либо молекулярные комплексы, разрушение которых и является лимитирующей стадией трансляционного движения ДМФА. Последнее может осуществляться либо при повышенных температурах, либо при насыщении сорбента водой.

Многочисленные эксперименты показали, что значительное влияние на вид зависимости  $I_i(T)$ , а следовательно, и на точность определения  $D_i$  оказывает скорость подъема температуры, поскольку в выбранных условиях МТА в образце имеет место неоднородное распределение температуры вследствие конечной скорости распространения тепла. Как уже указывалось, нагревание образца в пиролизной ячейке (рис. 3) происходит только за счет контакта его сторон  $AB$  и  $CD$  со стенками ячейки. В этом случае задача распределения температуры имеет решение [7]

$$T = Kt + \frac{K(L^2 - x^2)}{2\kappa} + \\ + 16 \frac{KL^2}{\kappa\pi^3} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)^3} \exp\left[-\frac{\kappa(2n+1)^2\pi^2 t}{4L^2}\right] \cos \frac{(2n+1)\pi x}{2L},$$

где  $K$  — скорость нагревания,  $\kappa$  — коэффициент температуропроводности,  $L$  — половина длины пленки. Можно легко показать, что в стационарном режиме нагревания (при  $T > 320$  К) перепад температуры между центром

образца и сторонами  $AB$  и  $CD$  определяется простым соотношением

$$\Delta T \approx KL^2/2\kappa$$

Отсюда следует формула для расчета ошибки в коэффициенте диффузии, связанной с градиентом температуры по образцу

$$\Delta D/D = 1 - \exp\left(\frac{KL^2}{2\kappa} \cdot \frac{E}{RT^2}\right)$$

Таким образом, при скорости нагревания  $K=10$  К/мин,  $\kappa \sim 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с [8] относительная ошибка в определении  $D$ , не превысила 3%.

Авторы благодарят В. В. Губина за помощь при проведении экспериментов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Reich L., Gregory W., Stivala S. S. Thermochim. acta, 1972, № 4, p. 6.
2. Ozava T. J. Therm. Anal., 1973, № 5, p. 563.
3. Miller D. L., Wildnauer R. H. Thermochim. acta, 1976, № 14, p. 151.
4. Хмельницкий Р. А., Лукашенко И. М., Бродский Е. С. Пиролитическая масс-спектрометрия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1980. 279 с.
5. Бартенев Г. М., Ботуров К., Журавлев Л. Т. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 69.
6. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956. 347 с.
7. Карслон Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964, с. 108.
8. Ван-Кревелен Д. В. Свойства и химическое строение полимеров. М.: Химия, 1976, с. 235.

Институт физической химии  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25.I.1985

#### STUDY OF KINETICS OF NONISOTHERMAL DIFFUSION BY MASS-THERMAL ANALYSIS METHOD

Krakov V. E., Zhuravlev L. T., Gerasimova G. A., Chalykh A. Ye.

#### Summary

For the copolymer of isophthalic acid with *m*- and *p*-phenylene diamines – DMFA – water system the possibilities of pyrolytic mass-spectral analysis for the study of diffusion of low-molecular compounds in multicomponent polymer systems are shown for the wide temperature range. This method is proposed to be used for determination of residual content of solvents in polymeric materials.