

**МЕТОД РАСЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ ПРОФИЛЕЙ
И КОЭФФИЦИЕНТОВ ВЗАИМОДИФФУЗИИ В СИСТЕМАХ
ПОЛИМЕР — ПЛАСТИФИКАТОР**

Ермакова Т. Д., Лотменцев Ю. М.

При изучении диффузии в системах полимер — пластификатор широкое распространение получил интерференционный метод — метод оптического клина [1—4]. Привлекательность метода заключается в том, что он позволяет получать информацию о распределении концентраций компонентов по расстоянию $\phi(x)$ в зоне взаимодиффузии, изучать кинетику фазовых превращений, получать диаграммы фазового состояния; на основании данных о $\phi(x)$ рассчитывать концентрационные зависимости коэффициентов взаимодиффузии $D_v(\phi)$. Расчет $\phi(x)$ компонентов в зоне диффузии связан с определением показателя преломления n в этой зоне.

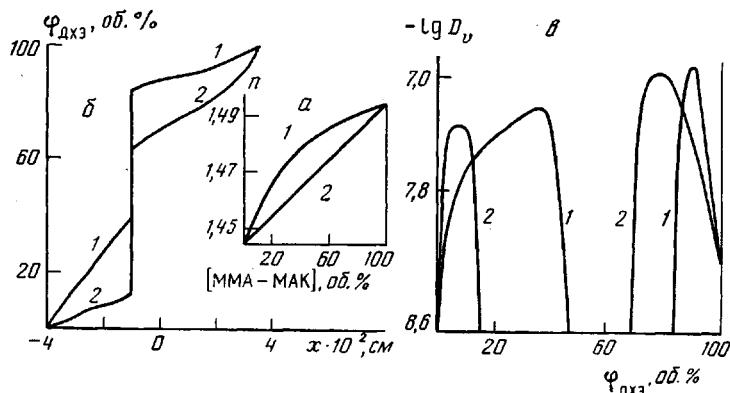


Диаграмма показатель преломления — состав системы ММА — МАК — ДХЭ при 25° (1) и линейная аппроксимация зависимости $n(\phi)$ этой же системы (2) (а); концентрационные кривые взаимной диффузии (б) и коэффициенты взаимной диффузии (в) в системе ММА — МАК — ДХЭ (25°, 20 мин). 1 — нелинейная аппроксимация функции $n(\phi)$, 2 — линейная аппроксимация функции $n(\phi)$

При известной зависимости показатель преломления — концентрация $n(\phi)$ получают кривую $\phi(x)$ в зоне взаимодиффузии.

Описанный в литературе способ обработки интерферограмм [1] основан на определении показателя преломления в точках пересечения линии равной толщины с искривленными в результате взаимодиффузии компонентов интерференционными полосами. Способ позволяет проводить расчет, когда в зоне взаимодиффузии происходит существенное изменение концентрации диффундирующих веществ: число пересечений линии равной толщины с интерференционными полосами больше 10, а разница показателей преломления исследуемых компонентов больше или равна 0,05. Во многих случаях компоненты полимерных систем имеют близкие значения показателей преломления, при этом число пересечений интерференционных полос с линией равной толщины достигает всего 3—5. Очевидно, что кривая концентрационной зависимости, проведенная через 3—5 точек, не будет достаточно обеспечена статистически.

В работе [1] в подобных случаях предлагается считать, что изменение интерференционных полос в диффузационной области соответствует изменению кривой $\phi(x)$, что возможно в случае линейности функции $n(\phi)$. В системах с сильным межмолекулярным взаимодействием наблюдаются

значительные отклонения концентрационной зависимости показателя преломления от аддитивности. В ряде случаев концентрационные зависимости имеют экстремальные точки, в результате чего одному и тому же значению n могут соответствовать два и более значения ϕ . Необходимо также заметить, что фиксированное расположение расчетных точек в методе «линий равной толщины» в сильной степени снижает точность определения граничных концентраций. Использование для идентификации интерференционной картины предлагаемого в работе [1] выражения $\Delta n = n_0(\Delta l/l_0)$ (Δn – инкремент показателя преломления на полосу; n_0 – известный показатель преломления одного из компонентов; l_0 – локальная толщина клина в исходной точке; Δl – расстояние между полосами) сопряжено с обязательным проведением трудоемких операций обработки данных. Указанные особенности приводят к необходимости разработки метода расчета концентрационных профилей в зоне взаимодиффузии, который бы учитывал все перечисленные выше случаи.

Ниже приводится разработанный алгоритм, позволяющий проводить расчет кривых $\phi(x)$ в диффузионной зоне в случае нелинейности и неоднозначности зависимости $n(\phi)$. Алгоритм предполагает полное проведение обработки результатов эксперимента с помощью ЭВМ. Для расчета показателя преломления в любой произвольной точке зоны взаимодиффузии предлагается уравнение

$$n_i = n_0 + \frac{\lambda N_i - 2\Delta y_i \theta n_0}{2(l_0 + \Delta y_i \theta)},$$

где n_i – показатель преломления в произвольно фиксируемой расчетной точке; n_0 – известный показатель преломления в исходной точке; l_0 – локальная толщина клина в исходной точке; θ – угол клина; N_i – отсчитываемый от нулевой полосы с исходной точкой номер полосы, на которой расположена расчетная точка; Δy_i – разница ординат расчетной и исходной точек.

Угол клина $\theta = \lambda N_0 / 2y_0 n_0$, где y_0 – произвольное расстояние по ординате между полосами в компоненте с известным показателем преломления n_0 ; N_0 – число полос, заключенное в y_0 .

Алгоритм расчета $\phi(x)$ состоит из следующих последовательных операций: сплайновая интерполяция таблично заданной функции $n_i \phi_i$ [5, 6]; нахождение абсцисс $\phi_i^1, \phi_i^2, \dots, \phi_i^k$ всех точек пересечения полученной после интерполяции функции $n_i(\phi_i)$ с прямой линией $n_i = \text{const}$; выбор из числа найденных значений концентраций $\phi_i^1, \phi_i^2, \dots, \phi_i^k$ такой $\phi_i(n_i)$, которая является ближайшей к $\phi_{i-1}(n_{i-1})$, полученной в предыдущей расчетной (либо начальной) точке. Правильный выбор определяется достаточной густотой точек в местах отклонения от линейного поведения зависимости $n(\phi)$. Возможность использования при расчете произвольного количества статистически обеспеченных точек должна повышать надежность и точность результатов. При расчете $D_v(\phi)$ с помощью метода Матано – Больцмана [1, 7, 8] алгоритм предусматривает сглаживание рассчитанной кривой $\phi(x)$. Необходимость подобной операции диктуется наличием в расчетной формуле определения $D_v(\phi)$

$$D_v(\phi) = \frac{1}{2t} \left(\frac{d\phi}{dx} \right)^{-1} \int_{\phi}^{\phi} (x_m - x) d\phi.$$

(x_m – плоскость Матано) производной концентрации $d\phi/dx$, на точность расчета которой оказывают большое влияние случайные ошибки. В настоящем алгоритме сглаживание проводилось с помощью сплайнов от двух переменных (бисплайнов), в результате чего получали концентрацию как функцию двух переменных x и t . Проведены две реализации алгоритма на ПЛ/1 ОС ЕС и ФОРТРАНЕ ОС ЕС.

Ниже приведены данные по оценке влияния величины возможной погрешности, вносимой приближенным аппроксимированием зависимости $n(\phi)$ линейной функцией при расчете $\phi(x)$.

Исследование взаимодиффузии проводили при 25° на модельной системе сополимер метилметакрилата с метакриловой кислотой (ММА – МАК) – 1,2-дихлорэтан (ДХЭ). Пленки сополимера толщиной ~100 мкм получали формированием из 5%-ного ацетонового раствора с последующим удалением растворителя на воздухе и сушкой до постоянного веса в вакууме (1 мм рт. ст. при 40°). Сополимер содержал 5,45% МАК, $M_v=0,87 \cdot 10^6$. ДХЭ очищали по методике [9] промыванием 5%-ным водным раствором едкого натра с водой с последующими сушкой и перегонкой. Измерение показателей преломления компонентов и их растворов проводили на рефрактометре ИРФ-22. Диффузионные измерения проводили на интерференционном диффузиометре [1].

На рисунке показана зависимость $n(\phi)$ для системы MMA – МАК – ДХЭ и рассчитанные по описанной выше методике зависимости $\phi(x)$ и $D_v(\phi)$ для случаев линейной и нелинейной аппроксимации функции $n(\phi)$. Видно, что способ аппроксимации оказывает существенное влияние на характер изменения $\phi(x)$ и $D_v(\phi)$ в зоне взаимодиффузии. Разница в концентрациях на межфазных границах достигает 30%.

Таким образом, очевидно, что расчет кривых распределения концентраций и коэффициентов диффузии без учета возможного отклонения от аддитивности функции $n(\phi)$ может приводить к значительным ошибкам, тем большим, чем больше отклонение показателей преломления от аддитивности в той или иной области концентраций полимерного раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979.
2. Robinson C. Proc. Royal Soc. A, 1950, v. 204, № 1078, p. 339.
3. Crank J., Robinson C. Proc. Royal Soc. A, 1950, v. 204, № 1078, p. 549.
4. Crank J., Park G. S. Diffusion in Polymers. L.—N. Y.: Acad. Press, 1968.
5. Марчук Г. И. Методы вычислительной математики. М.: Наука, 1977.
6. Математические проблемы фазовых равновесий/Под ред. Коковина Г. А., Воронина Г. Ф. Новосибирск: Наука, 1983.
7. Боровский И. Б., Гуров К. П., Марчукова И. Д., Угасте Ю. Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973.
8. Гуров К. П., Карташкин Б. А., Угасте Ю. Э. Взаимная диффузия в многофазных металлических системах. М.: Наука, 1981.
9. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Изд-во иностр. лит., 1958.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
16.I.1986

УДК 541.64:543.422.4

ИНФРАКРАСНЫЕ СПЕКТРЫ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Красовский А. Н., Барапов В. Г., Эдилян Э. С.

Для изучения ориентационной вытяжки и кристаллизации полиэтилена весьма эффективны методы колебательной спектроскопии [1–4]. Например, в случае ПЭВП, полученного кристаллизацией под давлением в капиллярном вискозиметре [3], методом комбинационного рассеяния показано, что в области малых деформаций (степень одноосной вытяжки $v < 7$) аморфная фаза составлена из плоских транс- и свернутых конформаций макроцепи и практически полностью неориентирована. Орторомбическая монокристаллическая фаза ПЭВП практически полностью ори-