

УДК 541.64:532.22:543.422.23

© 1989 Д. Ю. Артемов, А. А. Самойленко, А. Л. Иорданский

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ВОДЫ В ПОЛИАМИДЕ-6 МЕТОДОМ ИНТРАСКОПИИ ЯДЕРНОГО МАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА

Методом ЯМР-интраскопии исследованы процессы диффузии воды в ПА-6 при температурах 10–90°. В экспериментах измеряли проекцию функции, зависящей от времени релаксации ядер ^1H и их концентрации на направление диффузионного потока, что позволило визуализовать фронт диффузанта и определить коэффициенты диффузии. Измерено значение энергии активации процессов диффузии (54 кДж/моль); рассмотрена связь параметров отклика спин-системы с концентрацией диффузанта в полимерной матрице.

Перспективным методом исследования диффузии воды в полимерах может стать интраскопия ЯМР [1]. По-видимому, первой успешной демонстрацией возможности получения ЯМР томографических изображений в твердых телах является работа [2], основанная на методике, предложенной в работе [3]. Модельный эксперимент по изучению диффузии электролитов в ПА методом интраскопии ЯМР в твердых телах представлен в работе [4]. Предлагаемый материал является результатом дальнейших экспериментов в указанной области и посвящен количественному исследованию диффузии воды в ПА-6.

Изследовали образцы ПА-6, выполненные в виде блоков 10×10×2 мм, боковые грани которых, кроме двух противоположных, были на время эксперимента защищены слоем герметика, непроницаемого для воды (алюминиевая фольга). Высушенные до постоянного веса образцы выдерживали в воде при 10, 22, 40, 60 и 90°. В определенный для каждой температуры момент времени проводили одномерный томографический эксперимент, позволяющий измерить интенсивность сигнала ЯМР протонов от вырезаемого в образце плоского слоя, перпендикулярного направлению диффузионного потока [4]. Измерения проводили при комнатной температуре; время измерения составляло ~3 мин, что позволило пренебречь возмущением, вносимым в изотермическую диффузию. Сигналы ЯМР протонов наблюдали при помощи модифицированного спектрометра CXP-200 фирмы «Брукер». В эксперименте обеспечивалось пространственное разрешение не хуже 63 мкм.

Измеряемая интенсивность A складывается из сигналов протонов полимера, а также поглощенной воды и является сложной функцией от концентрации растворителя, времен релаксации полимера, а также от параметров импульсной последовательности. Для перехода от величины A к концентрации воды в полимерной матрице $c(x, t)$ необходим дополнительный калибровочный эксперимент.

Калибровку осуществляли измерением интенсивностей сигналов от образцов ПА-6 с известным содержанием сорбированной воды, которое достигалось вытеснением образцов в насыщенных парах растворов солей, имеющих при нормальных условиях относительные давления водяных паров в пределах 0,11–0,98.

Соль	LiCl	MgCl ₂	K ₂ CO ₃	NaBr	NaCl	KBr	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇
p/p_0	0,111	0,333	0,428	0,577	0,70	0,807	0,925	0,980

Для возбуждения спиновой системы в эксперименте использовали импульсную последовательность типа спин-локинг (MW-4), измеряли сумму амплитуд эхосигналов. Это приводит к тому, что величина измеряемого сигнала A оказывается пропорциональной эффективному времени релаксации T_{1e} в данной последовательности, определяемому выражением [5]

$$T_{1e} = M_2 \tau (1 - \tanh \alpha / \alpha), \quad (1)$$

где M_2 — второй момент спектра образца; τ — время корреляции движения спинов; $\alpha = \tau_p / \tau$; τ_p — задержка между радиочастотными импульсами.

Величина A также пропорциональна общему количеству резонирующих ядер. Последнее в процессе диффузии возрастает не более чем на 10%, в то время как A изменяется в несколько раз, что позволяет пренебречь этой зависимостью.

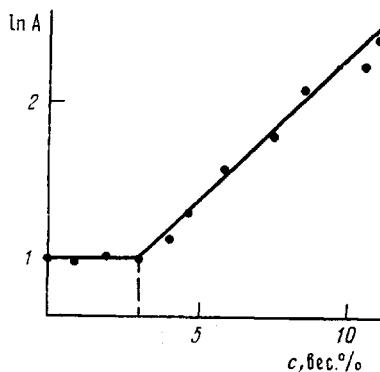


Рис. 1

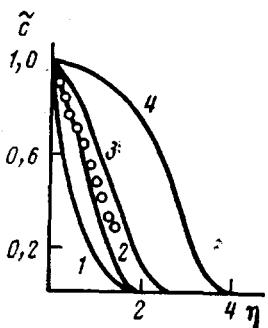


Рис. 2

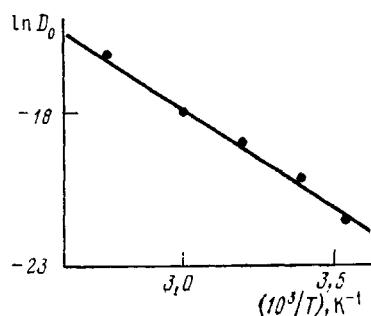


Рис. 3

Рис. 1. Калибровочная кривая для определения концентрации диффузанта в полимерной матрице

Рис. 2. Расчетные профили распределения концентрации растворителя при диффузии в полубесконечную среду. $\gamma=0$ (1), 10 (2), 24 (3) и 40 (4); точки – эксперимент

Рис. 3. Температурная зависимость коэффициента диффузии

На рис. 1 приведены логарифмы экспериментальных значений A для различных концентраций c воды в ПА-6. График состоит из двух участков: при $c < 3$ вес. % полимер остается застеклованным, величины M_2 и τ в выражении (1) не изменяются, и, следовательно, значение A остается постоянным. При $c = 3\%$ температура стеклования ПА-6 понижается до комнатной [6] (температура измерений), полимер расстеклевывается, и при дальнейшем повышении концентрации воды $\ln A$ возрастает линейно с увеличением c . Этот факт можно объяснить, используя экспоненциальный вид зависимости второго момента пластифицированного полимера от концентрации растворителя [7], а также формулу Гутовского – Пейка для систем с частично суженным молекулярным движением спектром [8].

Результаты калибровочного эксперимента могут быть использованы

Таблица 1

Распределение концентраций воды в ПА-6 при одномерной диффузии

T°	$t^{0,5} \cdot 10^{-2}$, с	с/с₀ при значениях $x \cdot 10^3$, мм									
		62,5	125	187,5	250	312,5	375	437,5	500	562,5	625
10	10,2	0,99	0,97	0,91	0,86	0,81	0,74	0,66	0,56	0,45	0,36
22	5,2	0,94	0,89	0,81	0,74	0,67	0,57	0,49	0,41	0,35	0,31
40	3,47	0,92	0,85	0,79	0,72	0,64	0,57	0,48	0,42	0,33	0,3
60	1,75	0,93	0,88	0,84	0,76	0,68	0,61	0,51	0,45	0,38	0,3
90	0,85	0,95	0,87	0,82	0,76	0,71	0,66	0,62	0,56	0,48	0,4

Таблица 2

Расчетные значения параметров в уравнении для коэффициента диффузии

T°	$D_0 \cdot 10^9, \text{ см}^2/\text{с}$	γ	δ	T°	$D_0 \cdot 10^9, \text{ см}^2/\text{с}$	γ	δ
10	0,68	12,6	2,6	60	15,9	11,9	2,4
22	1,76	12,6	2,3	90	105	14	2,6
40	3,84	11,9	2,3				

для перехода от A к c . Результаты пересчета амплитуд сигналов ЯМР A приведены в табл. 1 и представляют собой значения концентраций c , усредненные по слоям, параллельным границе раздела полимер — растворитель и имеющим толщину 0,625 мм. Для каждой температуры выбирали оптимальное время диффузии, после которого регистрировали фронт диффузанта. Оптимальность времени измерения определялась двумя условиями: достаточной протяженностью фронта для получения приемлемого количества экспериментальных точек (с разрешением 0,0625 мм); отсутствием перекрывания встречных потоков диффузанта, позволяющего повысить отношение сигнал/шум усреднением по двум независимым потокам и не усложняющего математического описания диффузионного процесса.

Определение концентрационной зависимости коэффициента диффузии D воды в ПА-б при различных температурах из полученных экспериментальных данных возможно несколькими способами. Наиболее распространено решение обратной задачи, т. е. расчет $D(c)$ из распределения концентрации диффузанта $c(x)$ в определенный момент времени. Классическим примером такого подхода является метод Матано — Больцмана [9]. В нашем случае его применение осложнено следующими причинами: повышенными требованиями к точности исходных данных $c(x)$, связанными с необходимостью вычисления dc/dx ; отсутствием информативных экспериментальных точек на хвосте зависимости $c(x)$ при $c < 3$ вес.%; сложностью интерполяции экспериментальных данных при обработке задачи нестационарной диффузии¹.

Другой подход состоит в задании из физических соображений характера зависимости $D(c)$ и подгонке параметров в ней с помощью решений прямой диффузионной задачи. Для диффузии воды в ПА-б можно использовать экспоненциальную зависимость [10]

$$D = D_0 e^{\gamma c}, \quad (2)$$

где D_0 — коэффициент диффузии при нулевой концентрации диффузанта; γ — безразмерный множитель; c — концентрация воды в весовых долях.

Для решения прямой задачи, т. е. для нахождения $c(x, t)$ из начальных условий и известной зависимости $D(c)$, применяли итерационный алгоритм, описанный в работе [9]. На рис. 2 приведены рассчитанные профили диффузии в полубесконечную среду с коэффициентом диффузии, определяемым уравнением (2) при различных γ , а также экспериментальные точки диффузионного профиля при 40° ; по осям отложены безразмерные координаты

$$\eta = \frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}, \quad \tilde{c} = c/c_0, \quad (3)$$

где x, t — текущие координата и время; c_0 — концентрация диффузанта на границе полубесконечной среды.

Подгонку осуществляли методом наименьших квадратов; результаты представлены в табл. 2; ошибку б определяли как сумму квадратов отклонений расчетных точек от экспериментальных. Зависимость логарифма

¹ Объективным алгоритмом, не вносящим априорных предпосылок в процесс обработки данных, является интерполяция кубическими сплайнами, однако применение его к нашим данным, содержащим относительно небольшое количество экспериментальных точек, даже при введении дополнительного сглаживания приводит к сильным переколебаниям решения $D(c)$.

коэффициента диффузии при нулевой концентрации воды от обратной температуры приведена на рис. 3. Она близка к линейной, что позволяет рассматривать диффузионный процесс как активационный, удовлетворяющий уравнению Аррениуса

$$D_0 = D_0^0 e^{-E_a/RT}, \quad (4)$$

где R — газовая постоянная; T — абсолютная температура, энергия активации $E_a = 54,3 \pm 1,3$ кДж/моль.

Исследования процессов проникновения воды в ПА-6 показали, что скорость диффузии определяется коэффициентом D , зависящим для данного образца при данной температуре в пределах экспериментальной точки только от концентрации воды в полимерной матрице. Температурная зависимость D_0 во всем изученном интервале температур удовлетворительно описывается активационной теорией. Численные значения E_a и D находятся в согласии с данными, полученными сорбционной методикой [11]: $E_a = 54 \pm 3$ кДж/моль.

На основании результатов настоящей работы можно сделать вывод о том, что интраскопия ЯМР в твердых телах представляет возможность количественного изучения процессов диффузии в полимерах путем визуализации фронта движения растворителя без разрушения исследуемого образца.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Mansfield P., Morris P. G. NMR Imaging in Biomedicine. N. Y., 1982.
2. Самойленко А. А., Артемов Д. Ю., Сибелльдина Л. А. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 11. С. 3082.
3. Самойленко А. А., Артемов Д. Ю., Сибелльдина Л. А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 7. С. 348.
4. Артемов Д. Ю., Самойленко А. А., Иорданский А. Л., Сибелльдина Л. А., Косенко Р. Ю. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 158.
5. Gründer W. // Karl-Marx-Univ. Leipzig. 1974. В. 33. S. 466.
6. Старквазер Х. // Вода в полимерах. М., 1984. С. 412.
7. Слоним И. Я., Любимов А. Н. Ядерный магнитный резонанс в полимерах. М., 1966. С. 255.
8. Gutovskiy H. S., Pake C. E. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. P. 162.
9. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford. 1976.
10. Лебедева В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МТИЛП, 1980.
11. Чалых А. Е., Краков В. Э. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 4357.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21.06.88

D. Yu. Artemov, A. A. Samoilenco, A. L. Iordanskii

STUDY OF DIFFUSION OF WATER IN POLYAMIDE-6 BY NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE INTRASCOPY METHOD

Summary

Diffusion of water in PA-6 at 10-90° has been studied by NMR-intrascopy method. The projection of the function dependent on the relaxation times of ^1H nuclei and their concentration on the diffusional flow direction was experimentally measured, this permitted to visualize the diffusate front and to determine the coefficients of diffusion. The value of the activation energy being equal to 54 kJ/mol was found. The relation of the response parameters of the spin-system with the diffusate concentration in a polymer matrix was considered.