

УДК 541.64:532.72

**УСКОРЕННЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ
КОНСТАНТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ
В ИЗОТРОПНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ**

Миркин М. А.

При определении коэффициентов диффузии, водопроницаемости и растворимости можно воспользоваться начальным участком кривой кинетики сорбции, а равновесные величины водопоглощения достаточно найти лишь для больших значений давлений паров. Получены расчетные выражения с учетом температуры, гидростатического и парциального давлений.

Среди большого разнообразия экспериментальных методов определения диффузионных констант можно выделить две основные группы [1–4]. К первой, определяющей проницаемость материалов, относятся методы, основанные на измерении скорости установления стационарного потока паров через полимерную мембрану. Вторая группа включает методы определения сорбционной способности полимеров. Для расчета диффузионных констант используется общая система уравнений Фика – Генри [5]

$$I = -P \operatorname{grad} p \quad (1)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c \quad (2)$$

$$\frac{\partial c}{\partial p} = h(p), \quad (3)$$

где I – плотность потока диффундирующего вещества; c – концентрация паров; p – парциальное давление; P, D, h – коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости.

Из уравнения стационарной диффузии Фика при мембранным методе можно определить константу проницаемости

$$P = qd/Spt, \quad (4)$$

где q – количество вещества, прошедшего за время t через мембрану площадью S и толщиной d ; p – разность парциальных давлений по разные стороны образца.

Решение нестационарного уравнения Фика при постоянных начальных и граничных условиях приводит к выражению для коэффициента диффузии, включающему время запаздывания (установления стационарного потока) в случае мембранных методов, или время полунасыщения при сорбционном методе. Наибольшее распространение получила формула для расчета коэффициента диффузии вида

$$D = 0,05 \frac{d^2}{\tau_{1/2}}, \quad (5)$$

где $\tau_{1/2}$ – время достижения половины равновесного значения q_p .

Эксперименты по определению диффузионных характеристик полимерных материалов очень длительны, особенно при низких температурах и высоких гидростатических давлениях. Они составляют порой до нескольких месяцев [6]. Поэтому воспользуемся методом, ускоряющим процесс

определения диффузионных констант и являющимся комбинацией мембранных и сорбционного их нахождения.

Для расчета диффузионных констант воспользуемся выражением (4) и формулой, следующей из уравнений (1) – (3)

$$h = q_p / V_p, \quad (6)$$

где V – объем образца. Тогда коэффициент диффузии можно рассчитать по формуле

$$D = P / h \quad (7)$$

В случае сорбционного метода, взятого за основу экспериментального определения диффузионных характеристик, можно воспользоваться начальным участком кривой кинетики сорбции и выражением, характеризующим проницаемость образцов в виде мембраны в 2 раза меньшей толщины. Тогда формула (4) примет вид

$$P = \frac{q(\tau) d/2}{S t p}, \quad (8)$$

где τ – фиксированный момент времени, $q(\tau)$ – привес образца за время τ .

Величина $q(\tau)$ составляет лишь часть от равновесного значения q_p . Обозначим это отношение через α .

$$\alpha = \frac{q(\tau)}{q_p} \quad (9)$$

Значение q_p можно определить при повышенной температуре ~ 373 К, например, путем кипячения в течение небольшого отрезка времени.

Изменение также следует внести и в выражение (6) в связи с тем, что за небольшой отрезок времени равновесное состояние установится лишь в поверхностных слоях образцов, составляющих часть объема, пропорциональную α . Такую же часть составит и парциальное давление. Поэтому для расчета коэффициента растворимости воспользуемся выражением

$$h = \alpha^{-2} \frac{q(\tau)}{V_p} \quad (10)$$

Используя выражения (7), (8) и (10), получим формулу для расчета коэффициента диффузии, содержащую время τ кратковременной выдержки образцов в диффундирующем среде,

$$D = 0,5 \alpha^2 \frac{d^2}{\tau} \quad (11)$$

В качестве примера определения и расчета диффузионных характеристик рассмотрим случай проникновения воды в изотактический ПП. На рис. 1 приведена зависимость водопоглощения образцов ПП от времени в полулогарифмических координатах. Форма образцов представляла круглую мембрану, толщиной 0,2 см, площадью 50 см². Расчет по формуле (5) дает значение коэффициента диффузии, равное $6 \cdot 10^{-6}$ см²/ч при 313 К и времени полунасыщения порядка 300 ч. При использовании выражения (11) достаточно взять $\tau = 8-10$ ч. При этом, как видно из рис. 1, $q(\tau)$ составит всего 0,1%. Определив значение $q_p = 2\%$ за 10 ч пребывания в воде при 373 К, найдем из формулы (9) значение $\alpha = 0,05$. Подставляя найденные величины в выражение (11), получим значение коэффициента диффузии $5,8 \cdot 10^{-8}$ см²/ч, значительно сократив при этом время экспериментов.

Для решения прикладных задач, связанных с использованием полимерных материалов, часто необходимо знать зависимость диффузионных констант от температуры и гидростатического давления. Такие эксперименты бывают обычно очень длительными и проводятся при нескольких значениях параметров среды. Найденные отношения величин коэффициентов используют в форме уравнения Аррениуса. Аналогичные зависимости можно получить методами температурно-временной и напряженно-временной аналогий.

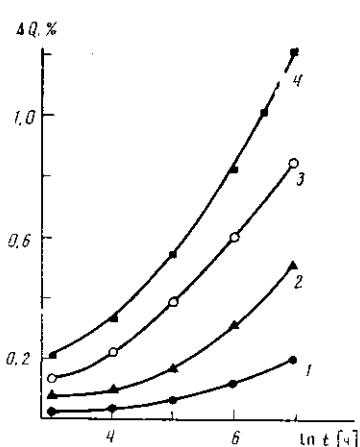


Рис. 1

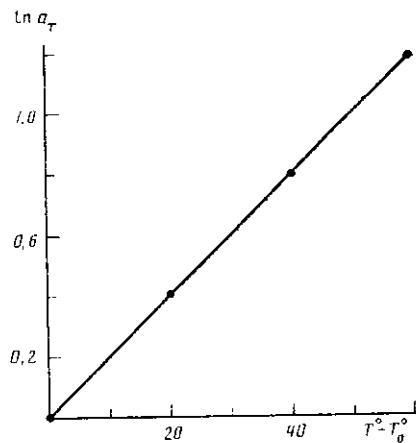


Рис. 2

Рис. 1. Кривые кинетики сорбции воды изотактическим ПП при 293 (1), 313 (2), 333 (3) и 353 К (4). Степень кристалличности ПП 45%, $M=2 \cdot 10^5$, размер кристаллитов 140 ± 5 Å

Рис. 2. Температурно-временной коэффициент при сорбции воды ПП: точки – эксперимент, прямая – расчет по формуле (13)

Применение метода аналогий позволяет расширить диапазон исследований процессов водопроницаемости и сорбции на несколько порядков и получить простые расчетные формулы. Для описания температурной зависимости коэффициента диффузии воспользуемся формулой Вильямса – Ландела – Ферри вида

$$\ln a_t = b_t (T - T_0),$$

где b_t – параметр, a_t – температурная функция сдвига, T_0 – температура приведения. Под коэффициентом a_t в теории Вильямса – Ландела – Ферри понимается отношение времен релаксации при двух соответствующих температурах, одна из которых является температурой приведения.

Проводя аналогию с выражением a_t через время релаксации, можно выразить его отношением соответствующих коэффициентов диффузии (5). В этом случае справедливо соотношение

$$D\tau_{t_2} = D_0\tau_{t_0}, \quad (12)$$

где D_0 – коэффициент диффузии при температуре приведения, позволяющее получить выражение $\ln a_t = \ln D/D_0$ и температурную зависимость диффузионных параметров

$$\ln D/D_0 = b_t (T - T_0) \quad (13)$$

На рис. 2 приведена зависимость коэффициента a_t от температуры. Для ее построения использованы экспериментальные данные, представленные на рис. 1. Как видно, она вполне соответствует прямой линии с угловым коэффициентом $b_t = 0,02$ К⁻¹. Более точную температурную зависимость можно получить, если учесть давление паров воды.

Часто для анализа и характеристик процессов диффузии пользуются энергией активации, входящей в качестве параметра в уравнение Арренсиуса. Температурную зависимость коэффициента диффузии в этом случае обычно представляют в следующем виде:

$$D = D_0 \exp(-E_D/RT),$$

где E_D – энергия активации суммарного процесса диффузии, D_0 – коэффициент, R – универсальная газовая постоянная.

Для расчета значения E_D достаточно располагать теми же данными, что и при вычислении b_t . Действительно,

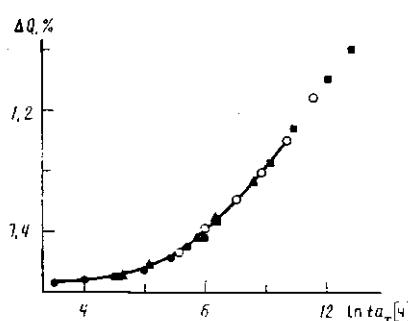


Рис. 3

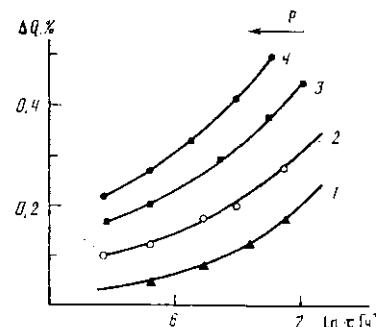


Рис. 4

Рис. 3. Обобщенная кривая кинетики сорбции воды ПП при $T_0=293$ К. Точки разных типов относятся к различным температурам

Рис. 4. Кривые кинетики сорбции ПП при $P=60$ (1), 40 (2), 20 (3) и 0,1 МПа (4)

$$E_D = \frac{RT_1T_2}{T_2-T_1} \ln D_2/D_1$$

Если сопоставить эти параметры, можно вывести простое соотношение

$$E_D = RT_1T_2 b_T$$

Температурная зависимость диффузионных параметров позволяет построить обобщенную кривую кинетики сорбции. В соответствии с методом аналогий все экспериментальные кривые, расположенные во временном интервале базисного периода (рис. 1), сдвигаются вдоль временной шкалы. Новое трансформированное время находится из соотношения

$$\ln(tD/D_0) = \ln t + \ln D/D_0$$

При сдвиге кривых они совмещаются в одну обобщенную характеристику, которая совпадает в интервале базисного периода с экспериментальной кривой (рис. 3), полученной при базовой температуре приведения $T_0=293$ К. Расхождение между обобщенной кривой и наиболее вероятной опытной невелико; максимальное среднеквадратичное отклонение между значениями с обеспеченностью 0,95 не превышает 12%.

Для прогнозирования поведения полимерных материалов в воде при повышенном гидростатическом давлении воспользуемся методом напряженно-временной аналогии. Методика построения обобщенных кривых кинетики сорбции связана с построением напряженно-временной функции сдвига. При построении обобщенной кривой достаточно провести кратковременные эксперименты. Опытные данные по кратковременной выдержке ПП в воде под давлением при базовом значении температуры $T_0=293$ К изображены на рис. 4. Кривые кинетики сорбции приведены для четырех значений давления: 0,1, 20, 40 и 60 мПа. Эти экспериментальные данные позволяют определить зависимость коэффициента напряженно-временной редукции $a_p=D/D_0$ от гидростатического давления при $P_0=0,1$ МПа и построить обобщенную кривую (рис. 5).

Кинетика процесса сорбции и его анализ существенно усложняются при повышенных температурах и давлениях в связи с тем, что значительно увеличивается градиент давления паров воды. Степень его влияния на скорость процесса водопоглощения мала лишь при низких температурах и повышенных гидростатических давлениях. Поэтому ее не учитывали в ранних работах, содержащих значительное количество противоречивых результатов, зависящих от соотношения между временем релаксации напряжений в материалах и временем выдержки в воде.

На рис. 6 приведена зависимость коэффициента напряженно-временной редукции от гидростатического давления для ПП при различных температурах и относительно небольших (при низких температурах, не пре-

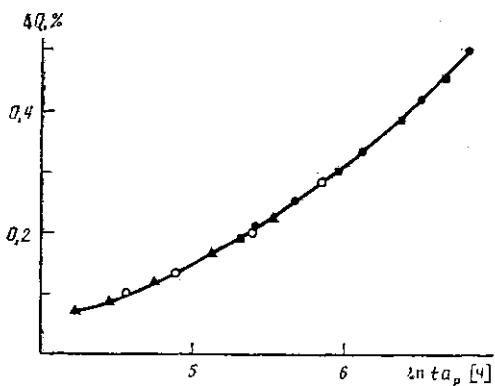


Рис. 5

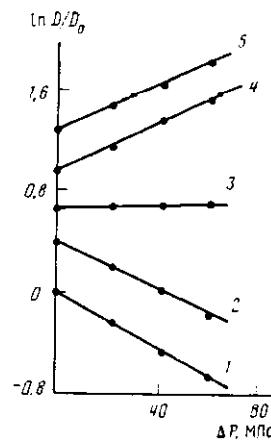


Рис. 6

Рис. 5. Обобщенная кривая кинетики сорбции воды ПП при $P_0=0,1$ МПа. Точки разных типов относятся к различным давлениям

Рис. 6. Зависимость коэффициента напряженно-временной редукции ПП от гидростатического давления и температуры при температурах 293 (1), 313 (2), 323 (3), 333 (4) и 353 К (5)

вышающих время релаксации напряжений) временах выдержки. Как видно из рисунка, повышенное гидростатическое давление замедляет скорость процесса водопоглощения при 293 К. В этом случае даже при давлении 60 МПа соответствующая ему дополнительная величина градиента давления паров воды не превышает 10 мм рт. ст.¹.

С повышением температуры замедляющее влияние гидростатического давления на скорость процесса водопоглощения становится менее заметным и при определенной температуре ~ 323 К практически исчезает. В то же время давление паров воды, ускоряющее процесс сорбции, становится уже значительным и составляет ≈ 100 мм рт. ст. При дальнейшем увеличении температуры, гидростатического и парциального давлений наблюдается ускорение процесса сорбции. Это вызвано прежде всего тем, что при 353 К и гидростатическом давлении 60 МПа давление паров воды возрастает до ~ 500 мм рт. ст.

Для выражения зависимости коэффициента диффузии от параметров среды воспользуемся выражением вида (13), представляющим суммарное воздействие температуры, гидростатического и парциального давлений на полимерные материалы

$$\sum_{i,j=1}^3 b_{ij}(X_{ij}-X_{ij}(0))=L_j, \quad (14)$$

где коэффициенты пропорциональности $b_{1j}=b_t$; $b_{2j}=b_P$; $b_{3j}=b_p$, параметры среды $X_{1j}=T$; $X_{2j}=P$; $X_{3j}=p$; $X_{ij}(0)$ — параметры приведения, $L_j=\ln D_j/D_0$.

Чтобы рассчитать значения коэффициентов b_t , b_P и b_p , необходимо решить систему уравнений (14) для нескольких заданных значений коэффициентов диффузии, гидростатических и парциальных давлений. Используя данные, представленные на рис. 6, были получены следующие расчетные значения коэффициентов: $b_t=0,01\text{ K}^{-1}$, $b_P=-0,012\text{ MPa}^{-1}$, $b_p=-0,004\text{ (мм рт. ст.)}^{-1}$. Тогда различные значения коэффициентов диффузии ПП в зависимости от параметров среды можно рассчитать из простого выражения

$$\ln D/D_0=0,01(T-T_0)-0,012(P-P_0)+0,004(p-p_0)$$

¹ Давление выражено в мм рт. ст., а не в Па, для отличия от гидростатического давления.

Подставляя в это выражение значения $T-T_0=60$ К, $P-P_0=60$ МПа, $p-p_0=500$ мм рт. ст. и $D_0=4 \cdot 10^{-6}$ см²/ч, получим, что соответствующее значение $D=27,5 \cdot 10^{-6}$ см²/ч вполне согласуется с величиной $\approx 28 \cdot 10^{-6}$ см²/ч, найденной экспериментально.

Как видно из рис. 6, при ~ 323 К для ПП выполняется соотношение, позволяющее сравнить влияние давлений

$$0,012(P-P_0)=0,004(p-p_0)$$

Данное соотношение свидетельствует о том, что 1 мм рт. ст. давления паров воды оказывает такое же по величине влияние на скорость процесса сорбции и напряженное состояние материала, как 0,36 МПа гидростатического давления. Такое сильное влияние парциального давления может приводить при длительных временах выдержки полимерных материалов в воде или атмосфере с повышенной влажностью к различного вида аномалиям кинетики сорбции: S-образный характер (при низких температурах и высоких давлениях); двустадийная сорбция (при средних величинах); псевдонармальная (при высоких температурах). В этих случаях классические методы расчета зависимости диффузионных коэффициентов от параметров среды, а также построение обобщенных кривых кинетики сорбции требуют существенного уточнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бэррер Р. Диффузия в твердых телах. М., 1948. 504 с.
2. Михайлов М. М. Влагопроницаемость органических диэлектриков. М.; Л., 1960. 164 с.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. 304 с.
4. Манин В. Н. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 194. № 6. С. 1361.
5. Миркин М. А., Чебанов В. М. // Механика полимеров. 1973. № 2. С. 343.
6. Миркин М. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 3. С. 197.

Ленинградский государственный
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию
4.VIII.1987

ACCELERATED METHOD OF DETERMINATION OF DIFFUSIONAL CONSTANTS OF LOW-MOLECULAR COMPOUNDS IN ISOTROPIC POLYMER MATERIALS

Mirkin M. A.

Summary

To determine the coefficients of diffusion, water-permeability and solubility one can use the initial part of the sorption kinetics curve and find the equilibrium values of water-permeability only for high values of vapor pressures. The calculation expressions have been derived taking into account temperature, hydrostatic and partial pressures.