

УДК 541.64:539.2

КИНЕТИКА МАССОПЕРЕНОСА В ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛАХ СО СЛОЖНОЙ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРОЙ

© 1995 г. Л. И. Кузуб, В. И. Иржак

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 26.05.94 г.

Проанализирована кинетика сорбции, протекающая по механизму параллельной диффузии. Предполагается, что этот механизм позволяет моделировать процесс массопереноса в полимере со сложной надмолекулярной структурой, где каждому структурному образованию соответствует свое значение коэффициента диффузии. Эффективный коэффициент диффузии в этом случае является функцией времени $D(t)$. По начальной скорости процесса и $D(t=0)$ можно определить средние значения коэффициента диффузии и предельной концентрации сорбата, различающиеся по характеру усреднения. Эти значения позволяют связать отклонение кинетики сорбции от закона Фика с наличием неоднородностей в структуре полимера или с иными причинами (например, с релаксацией системы).

Гетерогенность надмолекулярной структуры полимерных тел может различным образом проявляться в процессах переноса. В простейшем случае один или несколько типов структурных элементов (например, наполнитель в наполненной системе или кристаллическая фаза в полукристаллическом полимере) являются недоступными для сорбата и транспорт осуществляется в ограниченном пространстве аморфной части [1 - 3]. Учет гетерогенности производится путем поправки коэффициента диффузии на объемную долю доступного пространства и извилистость пути. Подробный обзор результатов, полученных с помощью такого подхода, приведен в работах [1, 2]. Как правило при этом кинетика процесса описывается уравнением Фика. Однако, если степень "запретов" велика, то есть система находится вблизи порога протекания, кинетические закономерности могут измениться, так как в этом случае коэффициент диффузии оказывается функцией времени [4, 5]

$$D = D_0 t^{-n},$$

где D_0 – коэффициент пропорциональности, $n = 3 - d_f$, d_f – фрактальная размерность критического кластера.

Закон Фика не соблюдается также в том случае, когда структурная неоднородность связана с наличием нескольких типов сорбционного равновесия, например описываемых законами Генри и Ленгмюра. Этот вид гетерогенности учитывается в моделях двойной сорбции [6, 7].

Вместе с тем очевидно, что наличие в полимерном теле надмолекулярных структур различного типа должно в первую очередь приводить к появлению набора значений коэффициента диффузии вследствие его зависимости от плотности (доли свободного объема) [1, 8]. При значитель-

ном различии плотностей (аморфная–кристаллическая области) можно считать, что диффузия осуществляется только в аморфной части. Однако локальные плотности структурных элементов могут быть достаточно близкими. В этом случае транспорт сорбата в полимере будет осуществляться одновременно по нескольким структурным образованиям. В качестве примера можно привести данные [1, 9] по диффузии воды в эпоксидных полимерах, где коэффициенты диффузии в глобулярном и межглобулярном пространстве разнятся не более чем на 1 - 1.5 порядка.

При наличии набора коэффициентов диффузии спектр времен релаксации диффузационного процесса $\tau_i = r^2/D_i$ уширяется. Следовательно, кинетика процесса должна описываться более сложной зависимостью, чем уравнение Фика. Уже само распределение структурных образований по размерам приводит к появлению спектра времен релаксации даже без учета наличия спектра коэффициентов диффузии $\tau_i = r_i^2/D_i$. Примером этому могут служить бипористые сорбенты [10, 11].

В настоящей работе выполнен анализ кинетических закономерностей процесса сорбции в случае параллельного протекания диффузии по нескольким каналам.

МОДЕЛЬ ПАРАЛЛЕЛЬНОЙ ДИФФУЗИИ

Модель параллельной диффузии в терминологии работы [3] описывает диффузию в среде с изолированными каналами в направлении потока. Это наиболее простая модель, представляющая общий диффузионный поток как сумму парциальных потоков с разными коэффициентами диффузии. В полимерных телах с развитой

надмолекулярной структурой модель параллельной диффузии может быть использована, если коэффициенты диффузии в структурных элементах существенно различаются. При этом нужно учитывать, что при наличии градиентной структуры, например в полимерных волокнах, имеет место также последовательная [12 - 14], или параллельно-последовательная диффузия. В этом случае характер процесса определяется его лимитирующей стадией. Кроме того, следует иметь в виду и возможность обмена сорбатом между каналами диффузии, что, естественно, усложняет ситуацию. Тем не менее использование модели параллельной диффузии позволяет довольно наглядно установить соответствие между "истинными" коэффициентами диффузии и их эффективными значениями, полученными экспериментально.

Если полимерную среду можно охарактеризовать несколькими типами структурных элементов, каждому из которых соответствует свое значение коэффициента диффузии, то в рамках предлагаемой модели сопоставление средних значений коэффициентов диффузии, определенных в стационарном и нестационарном режимах процесса, позволяет сделать выводы относительно структурной гетерогенности среды.

Действительно, для стационарного состояния уравнение одномерной диффузии имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \sum_i D_i \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0,$$

и определяемый в условиях этого состояния эффективный коэффициент диффузии является среднеарифметическим, т.е.

$$\langle D \rangle = \sum \omega_i D_i. \quad (1)$$

Здесь ω_i – доля структурных элементов, процесс диффузии в которых описывается коэффициентом диффузии D_i . Вместе с тем величину коэффициента диффузии часто оценивают по времени τ выхода на стационар (метод time-lag [12]). В рамках механизма параллельной диффузии величина τ связана с функцией распределения коэффициента диффузии $\omega_i(D_i)$ более сложным образом. Действительно, решение уравнения диффузии для плоскости [12] приводит к следующему результату:

$$\tau = \frac{l^2}{6} \frac{\sum D_i^{-1} \omega_i M_i}{\sum \omega_i M_i}, \quad (2)$$

где M_i – предельная концентрация сорбата для i -го процесса, l – толщина образца.

Таким образом, нестационарный режим дает другую величину среднего коэффициента диффузии: согласно выражению (2), величина τ определяется наименьшим значением D_i .

Если коэффициент диффузии определяется только в стационарном режиме или только по величине τ , то сделать вывод о характере надмоле-

кулярной структуры полимера и механизме процесса не представляется возможным. Однако сопоставление результатов, полученных этими двумя способами, позволяет судить о степени гетерогенности полимерной среды.

Значительную большую информацию о механизме диффузии можно получить, исследуя процесс в нестационарном режиме. Наглядным примером этого являются результаты исследования кинетики капиллярного поднятия в пористых полимерных телах [15]. Наличие цилиндрических пор разных радиусов искажает линейную зависимость количества поглощенного сорбата от корня квадратного из времени. Двойное дифференцирование кинетической кривой, полученной для образцов с ограниченной высотой, т.е. в нестационарном режиме, позволяет помимо среднего значения радиуса капилляров получить функцию их распределения по размерам. Стого говоря, этим методом определяется функция распределения времени переколонии – времени заполнения каждого из капилляров, которое определенным образом связано как с величиной радиуса, так и с параметрами взаимодействия жидкости с поверхностью капилляра. Таким образом, анализ кинетики нестационарного процесса позволяет определить спектр времен переколонии, который в свою очередь служит характеристикой структуры системы.

Использование такого же подхода для оценки функции распределения коэффициента диффузии вряд ли возможно вследствие сложности кинетического закона сорбции, хотя связь между величиной коэффициента диффузии и временем переколонии τ_i очевидна: $D_i \tau_i = r^2$, где r – размер образца. По этой причине в настоящей работе проводили прямой модельный расчет эффективного коэффициента диффузии в зависимости от соотношения величин D_i и ω_i .

Заметим, что при описании кинетики параллельных процессов предпочтительно пользоваться величинами их скоростей, имея в виду, что общая скорость процесса равна сумме его составляющих. Кроме того, в настоящее время разработаны экспериментальные методы, позволяющие непосредственно измерять скорость сорбционных процессов с достаточной степенью точности, в частности, использующие изотермическую калориметрию [14, 16 - 18]. При этом удается избежать ошибок, связанных с дифференцированием интегральной кривой поглощения.

Уравнение для скорости диффузии w имеет вид

$$w = 2MD/l^2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-D(2n+1)^2 \pi^2 t / 4l^2} \quad (3)$$

для плоскости (полуплоскости) и

$$w = 4MD/R^2 \sum_{n=1}^{\infty} e^{-D/R^2 \alpha_n^2 t} \quad (4)$$

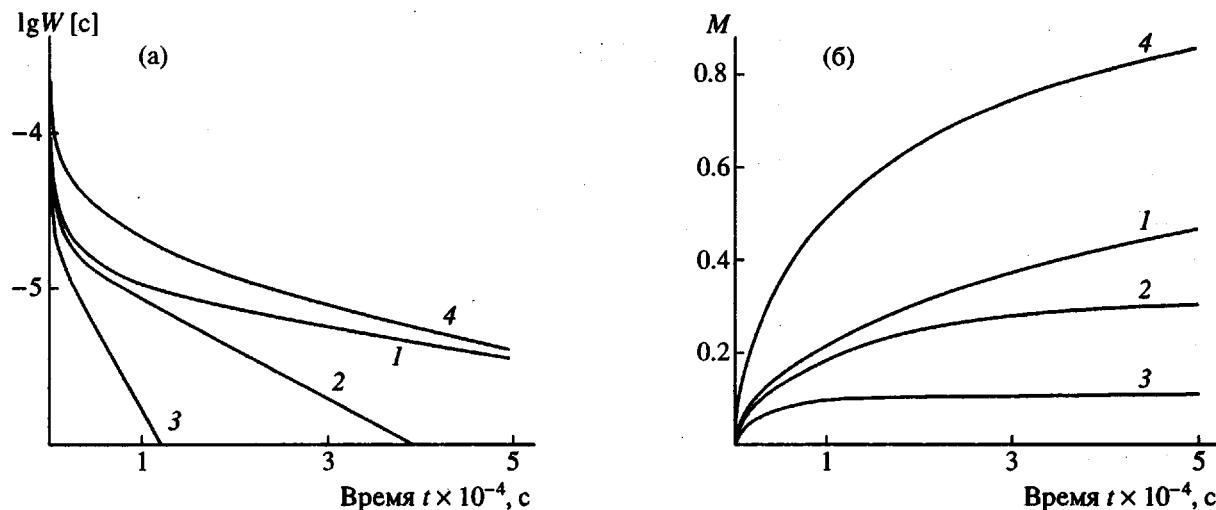


Рис. 1. Кинетические кривые сорбции, рассчитанные для плоскости: а – зависимость скорости от времени; б – интегральная кривая. $D_i/l^2 \times 10^5, \text{с}^{-1}$: 1 (1); 3 (2) и 10 (3); $\omega_i = 0.6$ (1); 0.3 (2) и 0.1 (3). 1 – 3 – кривые для параллельных процессов, 4 – суммарный процесс.

для цилиндра. Здесь M – предельная концентрация сорбата, l – полутолщина пластины, R – радиус цилиндра, α_n – известные коэффициенты [12]. Выражения для скорости процесса получали путем суммирования парциальных скоростей w_i , взятых со статистическим весом ω_i . Величины w_i зависят от параметров D_i и M_i , согласно уравнениям (3) и (4).

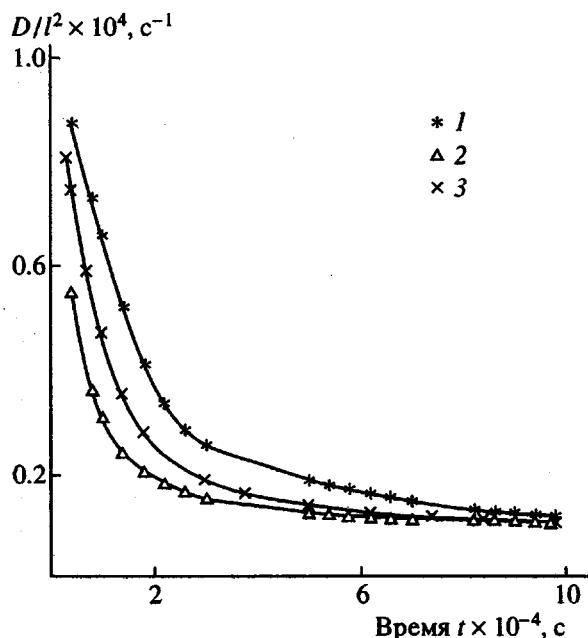


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии от времени. Коэффициенты диффузии параллельных процессов: $D_1/l^2 = 1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $D_2/l^2 = 3 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, $D_3/l^2 = 10 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; 1: $\omega_1 = 0.6$, $\omega_2 = 0.3$, $\omega_3 = 0.1$; 2: $\omega_1 = 0.34$, $\omega_2 = 0.33$, $\omega_3 = 0.33$; 3: $\omega_1 = 0.1$, $\omega_2 = 0.3$, $\omega_3 = 0.6$.

АНАЛИЗ КИНЕТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СОРБЦИИ

Кинетические кривые сорбции, рассчитанные для плоскости, представлены на рис. 1. Видно, что при наличии набора коэффициентов диффузии суммарная кривая не описывается уравнением Фика. На рис. 2 и 3 приведены зависимости эффективного коэффициента диффузии $D(t)$ и величины предельной концентрации сорбата $M(t)$ от времени. Расчет проводили по методу, описанному в работах [14, 17, 18]. Как видно, $D(t)$ уменьшается со временем, кривая $M(t)$ меняется немонотонно, обе эти зависимости отражают по существу усложнение кинетического закона диффузии. Таким образом, факт падения величины D во времени может служить свидетельством параллельного протекания диффузии в структурных областях с различающимися значениями коэффициента диффузии.

Математическая зависимость $D(t)$ получается как результат усреднения по скоростям

$$D(t) = \sum D_i \omega_i w_i / \sum \omega_i w_i. \quad (5)$$

Физический смысл уменьшения $D(t)$ во времени заключается в том, что каждый из параллельных процессов заканчивается тем раньше, чем большая величина соответствующего коэффициента диффузии; каждому из процессов соответствует свое время переколяции (время завершения процесса). Поэтому в данный момент времени среднее значение коэффициента диффузии зависит от степени завершенности каждого из процессов. Вначале все они вносят свой вклад в соответствии со своим статистическим весом, с течением времени вклад медленных процессов увеличивается.

Этот вывод иллюстрируется данными рис. 2, на котором показаны зависимости эффективного коэффициента диффузии от времени для различных наборов статистических весов ω_i и одного и того же набора коэффициентов диффузии D_i . Как видно, начальные участки кривых различны, зависят от набора величин ω_i , тогда как к концу процесса $D(t) \rightarrow D_{\min}$ во всех случаях.

Таким образом, функция $D(t)$ содержит в себе всю информацию о механизме процесса диффузии и в этом смысле аналогична зависимости количества сорбированной жидкости от времени в процессе капиллярного поднятия [15]. Однако из-за более сложного характера связи между скоростью процесса и временем в данном случае ограничимся анализом средних значений кинетических параметров.

Экстраполируя кривую $D(t)$ к $t = 0$, удается получить среднее значение коэффициента диффузии, отражающее характер надмолекулярной структуры полимера. Для этого воспользуемся тем, что на начальных этапах диффузии разложение по корням квадратным из времени хорошо описывает кинетику процесса [12]. В случае плоскости

$$w = M \sqrt{D / (l^2 \pi^2 t)} + \dots \quad (6)$$

и с учетом уравнения (5) имеем

$$D(0) = \langle D \rangle_t = \frac{\sum \omega_i M_i D_i^{3/2}}{\sum \omega_i M_i D_i^{1/2}}. \quad (7)$$

Выражение (7) показывает, что средние значения коэффициентов диффузии в стационарном и в нестационарном процессах различны: в стационарном случае получаем среднее арифметическое значение (1), в нестационарном – усреднение более высокого порядка. Таким образом, сопоставление величин $\langle D \rangle$ при стационарном и при нестационарном режимах позволяет судить о механизме процесса диффузии: если они одинаковы, процесс протекает в однородной среде. В противном случае есть основания считать, что система негомогенна.

Зависимости величин предельной концентрации $M(t)$ и коэффициента диффузии $D(t)$ от времени имеют один и тот же математический и физический смысл. Однако $M(t)$ имеет более сложный вид. На рис. 3 приведена зависимость $M(t)$ для тех же условий, что на рис. 2. Как и в предыдущем случае, на начальной стадии кривые отражают сложную структуру суммарного процесса; с течением времени $M(t) \rightarrow \omega_{\min} M_{\min}$, т.е. к значению, характеризующему процесс с наименьшим коэф-

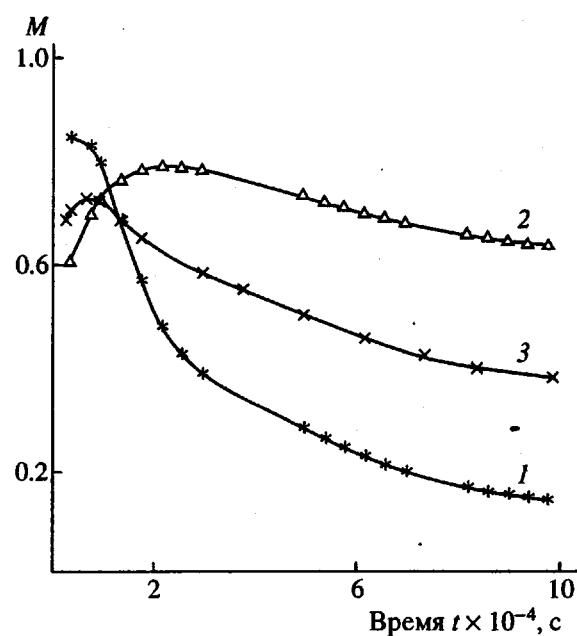


Рис. 3. Зависимость предельной концентрации от времени. Обозначения те же, что и на рис. 2.

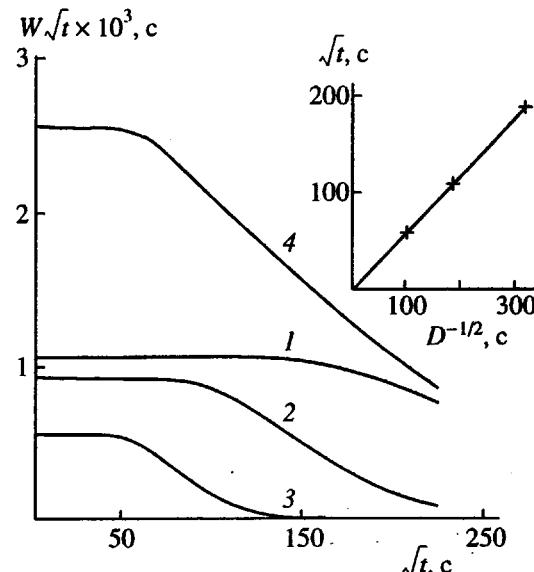


Рис. 4. Кинетическая кривая сорбции. Обозначения те же, что и на рис. 1. На вставке показана зависимость протяженности плато от величины коэффициента диффузии.

фициентом диффузии. Легко показать, что с учетом разложения (6)

$$M(0) = \langle M \rangle_t = \frac{\sum M_i^2 \omega_i D_i^{1/2}}{\sum M_i \omega_i D_i^{1/2}}. \quad (8)$$

Разложение (6) дает возможность удобного анализа зависимости скорости процесса от времени. Действительно, из выражения (6) следует, что в течение начального периода произведение

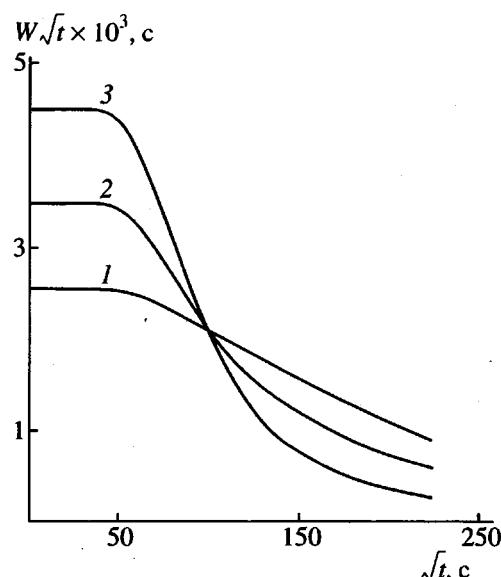


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции. Обозначения те же, что и на рис. 2.

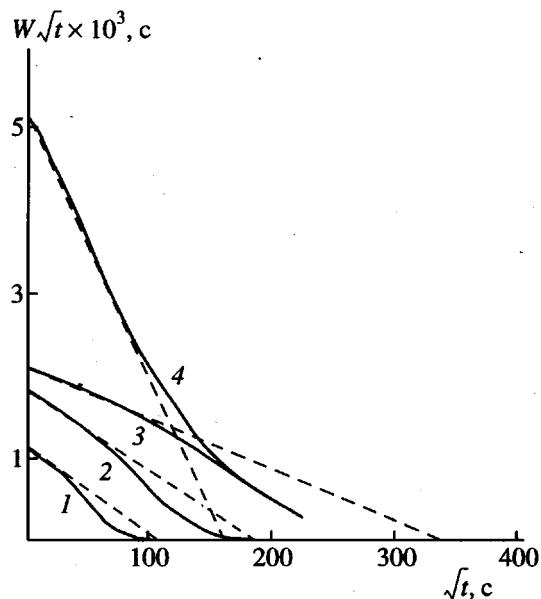


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции, рассчитанные для цилиндра. $D_i/l^2 \times 10^5 \text{ c}^{-1}$ = 1 (1); 3 (2) и 10 (3); $\omega_i = 0.6$ (1); 0.3 (2) и 0.1 (3). 1 - 3 - кривые для параллельных процессов, 4 - суммарный процесс. Штриховые линии - касательные к начальным участкам кривых.

скорости на корень квадратный из времени должно быть постоянным. Как видно на рис. 4 и 5, начальные участки кинетических кривых представляют собой плато с постоянным значением $w\sqrt{t}$. Анализ кинетических кривых, соответствующих единственному значению $D_i = D$ (рис. 4, кривые 1 - 3) показывает, что протяженность плато обратно пропорциональна \sqrt{D} , так что $\sqrt{Dt} \approx 0.5$. Для

сложных процессов (рис. 4 и кривая 4 на рис. 3) протяженность плато определяется максимальным значением коэффициента диффузии. Таким образом, из зависимости $w\sqrt{t}$ от \sqrt{t} в случае сложного процесса можно оценить максимальное значение коэффициента диффузии. Сравнение D_{\max} со средними значениями, полученными из стационарного и нестационарного режимов, дает еще один способ оценки неоднородности среды.

Само значение величины $w\sqrt{t}$ на начальном участке кинетической кривой связано со средним значением коэффициента диффузии

$$w\sqrt{t} \rightarrow \sum \omega_i M_i D_i^{1/2} = M \langle D^{1/2} \rangle, \quad (9)$$

где $M = \sum \omega_i M_i$.

Отсюда

$$\langle D \rangle_w = \left\{ \frac{\sum \omega_i M_i D_i^{1/2}}{M} \right\}^2. \quad (10)$$

Вместо величины M можно использовать ее среднее значение $\langle M \rangle_t$, определяемое, согласно формуле (8). Тогда выражение (10) примет вид

$$\langle D \rangle_w = \left\{ \frac{(\sum \omega_i M_i D_i^{1/2})^2}{\sum M_i^2 \omega_i D_i^{1/2}} \right\}. \quad (10a)$$

Сравнение значений $\langle D \rangle_t$ и $\langle D \rangle_w$ также позволяет сделать вывод о степени гетерогенности среды. Отношение $\langle D \rangle_t / \langle D \rangle_w$ может служить мерой ширины распределения коэффициента диффузии.

Если полимерное тело, в котором осуществляется процесс диффузии, имеет форму сплошного цилиндра с радиусом R , выражение для скорости диффузии при малых временах и единственном коэффициенте диффузии имеет вид

$$w = M (2(D/\pi R^2 t)^{1/2} - D/R^2 - 1/2(D/\pi^3 R^2)^{3/2} t^{1/2} - \dots) \quad (11)$$

и плато на кинетической кривой в координатах $w\sqrt{t} - \sqrt{t}$, характерное для плоскости, вырождается в точку на оси ординат при $t \rightarrow 0$. Касательная к кривой на ее начальном участке (рис. 6) отсекает на оси абсцисс отрезок, величина которого в соответствии с соотношением (11) связана с некоторым средним значением D

$$\sqrt{t} \langle D^{1/2} \rangle = \frac{\sum M_i \omega_i D_i}{\sum M_i \omega_i D_i^{1/2}} \sqrt{t} = 2/\sqrt{\pi}. \quad (12)$$

Длина отрезка, отсекаемого этой же касательной на оси ординат, определяется выражением

$$w\sqrt{t} \rightarrow \frac{2}{\pi^{1/2}} \sum M_i \omega_i D_i^{1/2}. \quad (13)$$

Как видно, равенства (12) и (13) дают средние значения корня квадратного из коэффициента

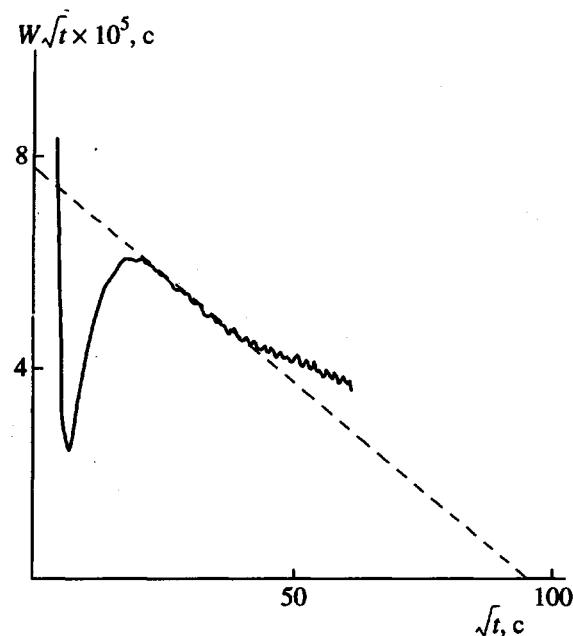


Рис. 7. Кинетическая кривая сорбции паров воды волокном терлон при 30°C по данным работы [14].

диффузии, однако усреднение происходит по разным моментам распределения по величинам D_i , и эти значения, вообще говоря, не будут равны друг другу. Таким образом, и в случае цилиндрических образцов анализ начальных участков кинетических кривых позволяет оценить однородность исследуемого сорбента.

Отметим, что начальный участок кинетической кривой диффузии для сферы описывается уравнениями, аналогичными (12) и (13), с той лишь разницей, что вместо коэффициента 2 стоит 3.

Таблица 1. Кинетические параметры диффузии (s^{-1}) при сорбции водяного пара арамидными волокнами

Волокно	$T, ^\circ C$	$\langle D \rangle_t \times 10^6$	$\langle M \rangle_t \times 10^6$	$\langle D \rangle_w^* \times 10^6$	$\langle D \rangle^* \times 10^6$	$\langle D \rangle_t / \langle D \rangle_w$
Терлон	20	12	25	7.9	96	1.5
	30	10	24	4.9	100	2.1
Армос	20	11	23	4.3	21	2.6
	30	10	20	4.0	10	2.5
СВМ	20	9	20	3.1	90	2.9
	30	8	19	3.1	115	2.6

Примечание. $\langle D \rangle_t$, $\langle M \rangle_t$, $\langle D \rangle_w$ и $\langle D \rangle^*$ получены из выражений (7), (8), (10a) и (12) соответственно.

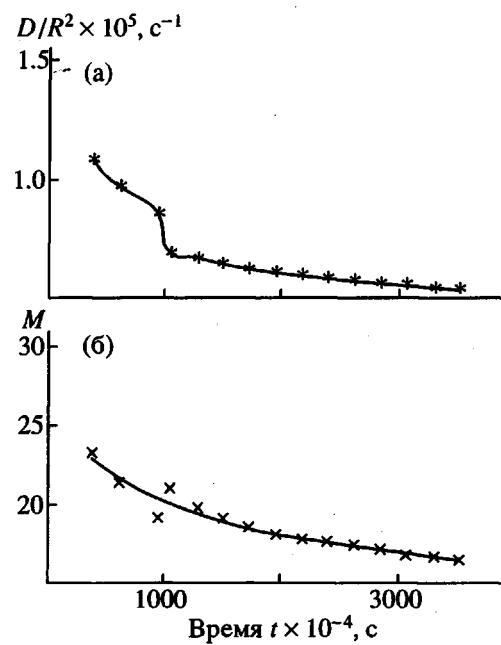


Рис. 8. Зависимость коэффициента диффузии (а) и предельной концентрации сорбата (б) от времени при сорбции паров воды волокном терлон при 30°C по данным работы [14].

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Принимая во внимание сложную надмолекулярную структуру арамидных волокон, рассмотрим с изложенными выше позиций данные по кинетике сорбции, полученные нами в работах [14, 17, 18]. Мы полагали, что обнаруженное падение коэффициента диффузии во времени свидетельствует о наличии в исследованных волокнах фрактальной структуры. Однако результаты настоящей работы показывают, что другой причиной зависимости D от t может явиться наличие спектра времен переколяции, другими словами, распределение коэффициента диффузии. Сделать выбор между этими двумя механизмами позволяет сопоставление различных средних значений $\langle D \rangle$, полученных из экспериментальных зависимостей $w\sqrt{t}$, D и M от времени (равенства (7), (8), (12), (13)).

На рис. 7 приведена зависимость скорости сорбции паров воды волокном терлон [14] в координатах уравнения (11). Как видно, кривая имеет прямолинейный участок, экстраполяция которого к осям ординат и абсцисс позволяет получить искомые средние коэффициенты диффузии. Отметим, что немонотонный характер начального участка кривой связан с наличием градиентной структуры скин-слоя волокна [14]. На рис. 8 представлены зависимости коэффициента диффузии и предельной концентрации от времени для той же системы. Экстраполяция кривых к $t = 0$ позволяет найти $\langle D \rangle_t$ и $\langle M \rangle_t$. Результаты расчета параметров

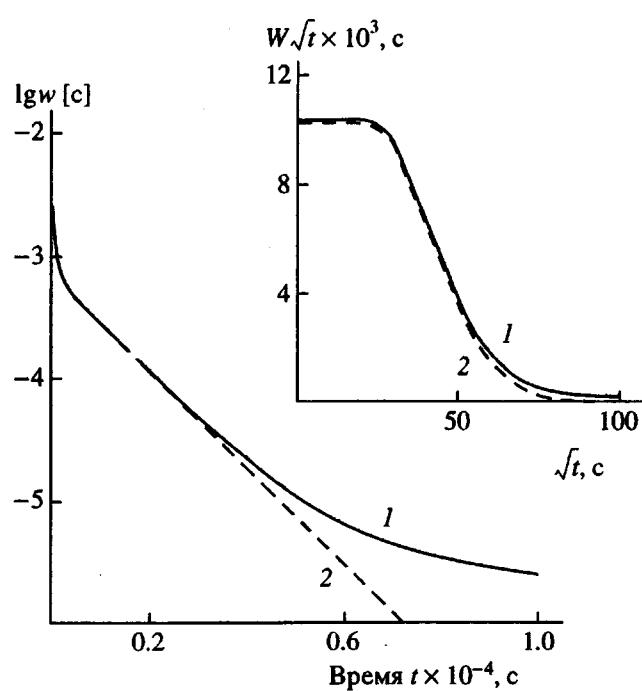


Рис. 9. Кинетическая кривая сорбции паров воды полиакрилэфирэфиркетоном по данным работы [19] в полулогарифмических координатах и в координатах $w\sqrt{t} - \sqrt{t}$. Штриховыми линиями обозначены кривые, соответствующие уравнению Фика.

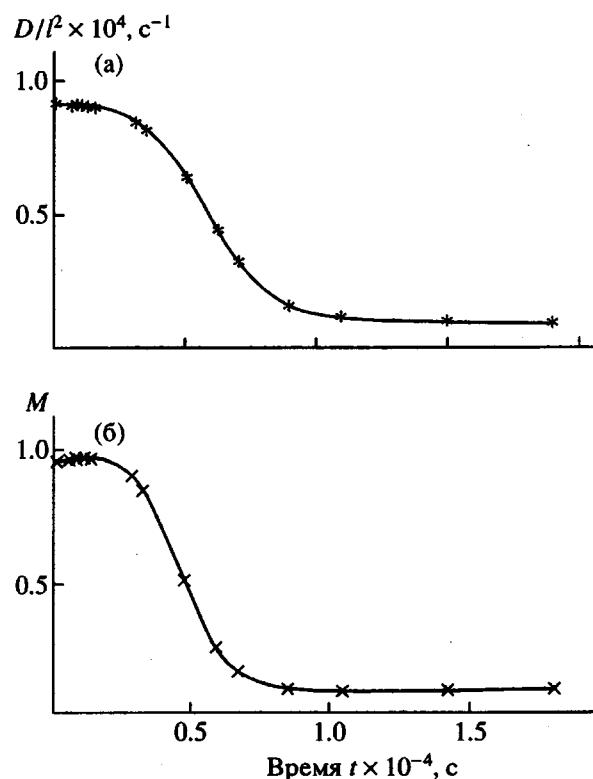


Рис. 10. Зависимость коэффициента диффузии (а) и предельной концентрации сорбата (б) от времени при сорбции паров воды полиакрилэфирэфиркетоном по данным работы [19].

диффузии для исследованных в работе [14] волокон (табл. 1), показывают, что различающиеся по типу усреднения средние коэффициенты диффузии являются разными по величине. Это свидетельствует в пользу предположения о наличии спектра коэффициентов диффузии в указанных полимерных волокнах.

Для сравнения обратимся к экспериментальным данным по кинетике сорбции паров воды в аморфный полимер полиакрилэфирэфиркетон [19]. Авторы считают систему однородной, а наблюдаемое отклонение от закона Фика приписывают протеканию релаксационного процесса.

На рис. 9 и 10 представлены зависимости скорости, D и M от времени. Действительно, наблю-

дается отклонение кинетической кривой от закона Фика (пунктирная кривая), а D и M падают во времени. В соответствии с изложенной выше схемой рассчитаны средние значения коэффициентов диффузии для двух систем, в которых, по данным работы [19], проявляется релаксационное замедление процесса сорбции. Как показано в табл. 2, величины D^0 , $\langle D \rangle_t$ и $\langle D \rangle_w$ практически совпадают. Следовательно, выводы авторов [19] об однородности исследуемого полимера и роли релаксационного процесса представляются вполне обоснованными.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный в настоящей работе метод анализа кинетических закономерностей сорбции (не-стационарного режима диффузии) позволяет судить о механизме процесса, об однородности среды, что имеет, на наш взгляд, важное значение при исследовании полимерных тел, в частности мембранны. Несомненно, что предлагаемый подход может быть применен к более широкому кругу сорбентов.

Предлагаемый анализ кинетики сорбции дает возможность получить параметры процесса

Таблица 2. Средние коэффициенты диффузии (c^{-1}), полученные из кинетических кривых сорбции (по данным работы [19])

Образец	$D^0 \times 10^5$	$\langle D \rangle_t \times 10^5$	$\langle D \rangle_w \times 10^5$
1	9.3	9.2	10.0
2	9.3	9.2	11.8

Примечание. Величина D^0 взята из работы [19], $\langle D \rangle_t$ и $\langle D \rangle_w$ рассчитаны по выражениям (7) и (10a) соответственно.

(коэффициент диффузии и предельную концентрацию сорбата) из начальных участков кинетических кривых. Преимущество такого подхода очевидно. Он позволяет характеризовать начальное состояние сорбента, его структуру, не измененную в результате взаимодействия с сорбатом. Прямое сравнение значений предельной концентрации, полученных таким образом и из данных по предельному насыщению, дает возможность оценить характер и степень влияния сорбата на структуру сорбента.

Вместе с тем остается неясным, в какой мере механизм параллельной диффузии отвечает реальным процессам, протекающим в гетерогенных системах. Это требует дополнительного тщательного анализа. Однако при всех возможных поправках и уточнениях остается справедливым вывод о том, что при обработке кинетических кривых всегда получаются усредненные характеристики процесса, а тип усреднения зависит от того, на каких данных оно базируется.

Зависимость коэффициента диффузии от времени в неоднородной среде физически обусловлена тем, что, как и другие физические характеристики тела (модуль упругости, вязкость и т.п.), коэффициент диффузии имеет релаксационную природу и зависит от спектра времен релаксации (в данном случае, перколоции). Так, время выхода на стационар τ , определяемое методом time-lag, очевидным образом связано с функцией распределения по временам перколоции: $\tau = \sum \omega_i \tau_i$. Соотношение между τ_i и соответствующим коэффициентом диффузии определяется из выражения (2): $\tau_i \approx D_i^{-1}$.

На это обстоятельство до сих пор не обращалось достаточного внимания. Между тем, известная зависимость $D \approx t^{-n}$ для фрактальных структур несет в себе по существу именно этот смысл [20].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.

- Чалых А.Е., Злобин В.Б. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 903.
- Бекман И.Н., Романовский И.П. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 944.
- Stauffer D. // Introduction to Percolation Theory. London; Philadelphia: Taylor and Francis, 1985.
- Соколов И.М. // Успехи физ. наук. 1986. Т. 150. № 2. С. 221.
- Koros W.J. // Macromolecules. 1993. V. 26. № 7. P. 1493.
- Petropoulos J.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1989. V. 27. № 3. P. 603.
- Дургарьян С.Г., Ямпольский Ю.П., Платэ Н.А. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 974.
- Чалых А.Е., Ненахов С.А., Салманов В.А., Михайлова С.С., Толстая С.Н., Ходан А.Н. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 7. С. 1488.
- Золотарев П.П., Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 7. С. 1648.
- Улин В.И. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. № 7. С. 1653.
- Crank J. The Mathematics of Diffusion. London: Oxford Univ. Press, 1957.
- Домашнева Г.С., Кузуб Л.И., Никитина О.В., Распопова Е.Н., Иржак В.И. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 1001.
- Кузуб Л.И., Пилигин В.В., Крицкая Д.А., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 1. С. 75.
- Ефремова А.И., Иржак В.И. // Докл. РАН. 1993. Т. 332. № 5. С. 590.
- Пилигин В.В., Крицкая Д.А., Пономарев А.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 12. С. 907.
- Иржак В.И., Кузуб Л.И. // Механика композит. материалов. 1993. Т. 29. № 1. С. 10.
- Никитина О.В., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 6. С. 554.
- Mensitieri G., Apicela A., Kenny J.M., Nicolais L. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 381.
- Nigmatullin R.R. // Phys. Stat. Sol. (b). 1986. V. 133. № 3. P. 425.

Kinetics of Mass Transfer in Polymers with Complex Supermolecular Structure

L. I. Kuzub and V. I. Irzhak

Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia

Abstract – The kinetics of sorption, proceeding according to the mechanism of parallel diffusion, is investigated. This mechanism is supposed to account for mass transfer in polymers with complex supermolecular structure, where each particular structural unit is described by an intrinsic diffusion coefficient. The apparent diffusion coefficient is function of time $D(t)$. By means of the initial absorption rate and the initial value of the diffusion coefficient $D(0)$, one can determine the average diffusion coefficient and the ultimate concentration of the sorbate, which differ depending on the type of averaging. These averages make it possible to refer the deviations in sorption kinetics from Fick's law to inhomogeneities present in the supermolecular structure of the polymer or to other causes (e.g., to relaxation of the system).