

СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССАХ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Бачинский В.В., Закорчемный Ю.О. (Одесская государственная строительная академия)

Рассмотрены вопросы, связанные с механизмом процесса диффузии в полимерных материалах и описан процесс массопереноса в полимерном материале, протекающий с дисперсией активационных параметров диффузии.

Механизм процесса молекулярной диффузии в конденсированных средах описывается на основе молекулярно-киннитических представлений об элементарном акте трансляционного перемещения диффундирующей молекулы [1]. В настоящее время общепринятой точкой зрения является вакансионный (дырочный) механизм диффузии. Согласно которой, для осуществления элементарного акта диффузии необходимо наличие «дырки» соответствующего размера вблизи диффундирующей молекулы. В рамках вакансионного механизма существуют два равнораспространенных подхода: модель активированной диффузии модель свободного объема. Согласно первому подходу для осуществления элементарного акта диффузии, диффундирующая молекула должна преодолеть энергетический барьер величиной E , называемой энергией активации диффузии. Величина E складывается из энергии образования вакансии (E_1) и энергии диссоциации межмолекулярных связей ближайшего окружения диффундирующей молекулы (E_2)

$$E = E_1 + E_2 \quad (1)$$

Зависимость коэффициента диффузии (D) от температуры в рамках первой модели дается обычно арриениссовской зависимостью.

$$D = D_0 \exp(-E/RT) \quad (2)$$

где D_0 – предэкспоненциальный множитель;

R – газовая постоянная;

T – абсолютная температура.

Развитие модели активированной диффузии связано с получением зависимостей для E и D_0 .

$$E = \Delta H + RT \quad (3)$$

где ΔH – энтальпия активации диффузии.

$$D_o = \frac{\lambda^2 RT}{H} \exp(\Delta S / R) \quad (4)$$

где λ – длина элементарного диффузионного «скачка»;

H – постоянная планка;

ΔS – энтропия активации диффузии.

Существует и ряд других зависимостей для E и D_o , но все эти зависимости имеют общие недостатки: выражения достаточно сложны, а входящие в них параметры имеют неопределенное значение[2].

В рамках модели активированной диффузии основные усилия исследователей сосредоточены на экспериментальном определении E и D_o для различных систем и построении корреляционных зависимостей: от размера молекул, их массы, формы, а также от макроскопических характеристик диффузионной среды: степени кристалличности, надмолекулярной структуры полимера, молекулярной массы полимерных молекул, их молекулярно-массового распределения.

В основе модели свободного объема лежит положение о том, что появление вакансии вблизи диффундирующей молекулы не связано с энергетическими затратами, а является следствием флуктуации свободного объема, присущего каждой конденсированной среде.

$$D^* = A \exp\left(-\gamma \frac{V_{кр}}{V_{св}}\right), \quad (5)$$

где A , γ – постоянные величины; $V_{кр}$ – критический объем вакансии, необходимый для осуществления элементарного акта диффузии.

При этом свободный объем среды при постоянной температуре ($V_{св, T}$) есть

$$V_{св, T} = V_{п, T} - V_{о, T}, \quad (6)$$

где $V_{п, T}$ – действительный объем среды; $V_{о, T}$ – занятый объем среды.

При диффузии в полимерах выражение (5) примет вид:

$$D^* \approx A \exp\left(-\frac{B}{f}\right), \quad (7)$$

где

$$B = \gamma \frac{V_{\text{кр, Г}}}{V_{\text{св, Г}}}; \quad (8)$$

f – доля свободного объема

$$f = \frac{V_{\text{п, Г}} - V_{\text{о, Г}}}{V_{\text{о, Г}}}. \quad (9)$$

Так как значения A и B неизвестны, то вводится стандартное состояние среды (S). Тогда,

$$D_s^* \approx A \exp\left(-\frac{B}{f_s}\right). \quad (10)$$

В предположении, что A и B при переходе от системы к системе не меняются или меняются незначительно, имеем:

$$\ln \frac{D^*}{D_s^*} = B \left(\frac{1}{f_s} - \frac{1}{f} \right). \quad (11)$$

Основная проблема в модели свободного объема это выбор стандартного состояния системы. В зависимости от того, что изучается в каждом конкретном случае – выбор различен. Так, если изучается температурная зависимость коэффициента диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах, то в качестве стандартного состояния, обычно, выбирается состояние полимера при температуре стеклования (T_c) и т.д.

Для описаний макроскопических диффузионных процессов (десорбция, сорбция для пленочных материалов, проницаемость мембран) обычно пользуются 2-м уравнением Фика для одномерной диффузии

$$\frac{\partial C(X, t)}{\partial t} = \frac{\partial D \frac{\partial C(X, t)}{\partial X}}{\partial X}, \quad (12)$$

где C – концентрация диффундирующего вещества; D – коэффициент диффузии; X и t – соответственно координата и время.

Коэффициент диффузии может зависеть от концентрации, причем необходимо отметить, что концентрационная зависимость коэффициента диффузии есть следствие проявления взаимодействия молекул диффузанта с диффузионной средой и другими молекулами диффузанта (кластерообразование)[3].

Для описания сорбции паров полимерами надо также учитывать взаимодействие молекул диффузанта с активными центрами полимерных молекул. В результате такого взаимодействия молекула диффузанта находится вблизи активного центра намного большее время, чем требуется для осуществления элементарного акта диффузии при данной температуре.

Такие молекулы с точки зрения трансляционного диффузионного перемещения являются "связанными", т.е. не участвуют в процессе диффузии. Ответственными за диффузионный перенос являются молекулы, не связанные или слабо связанные с активными центрами. Было показано, что «связывание» приводит к концентрационной зависимости коэффициента диффузии. Действительно,

$$C_{\text{своб}} = k(C) \quad (13)$$

где C – текущая общая концентрация паров в полимере; $C_{\text{своб}}$ – «свободная» концентрация.

Тогда,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial D}{\partial X} \frac{\partial k(C)}{\partial X} = \frac{\partial D}{\partial X} \frac{\partial k(C)}{\partial C} \frac{\partial C}{\partial X}, \quad (14)$$

$$D(C) = D \frac{\partial k(C)}{\partial C} \text{ – коэффициент диффузии, зависящий от}$$

концентрации.

Таким образом, концентрационная зависимость коэффициента диффузии определяется характером взаимодействия диффузанта и диффузионной среды, а энергия связывания для каждого контакта сорбат-полимер может быть различной.

Полимеры при температурах ниже температуры стеклования часто проявляют аномальный нефиковский характер сорбции и

диффузии, в особенности, если полимер при этом сильно набухает. Необходимо отметить, что подобные аномалии наблюдаются и для жестких полимеров, полимеров с большой внутренней вязкостью, при температурах немного больших температуры стеклования.

Большое влияние на процессы сорбции и диффузии оказывают напряжения, возникающие при сорбции и диффузии, при этом происходит структурная перестройка полимерной матрицы, протекающая с конечной скоростью. Для полимеров характерен широкий спектр времен релаксации. Характер сорбции и диффузии будет определяться конкуренцией релаксационных и диффузионных процессов. Так, например, время протекания структурных изменений в эластомерах выше температуры стеклования сравнимо со скоростью диффузии, поэтому в этих системах, как правило, аномальных процессов сорбции и диффузии не наблюдается. При понижении температуры спектр времен релаксации сдвигается в сторону больших значений и лимитировать процесс сорбции будет уже скорость структурных изменений.

Для процесса сорбции газов и низкомолекулярных жидкостей настоящее время существует 4 типа кинетических кривых (рис. 1): нормальный тип; псевдонормальный; S-образный; двухстадийный.

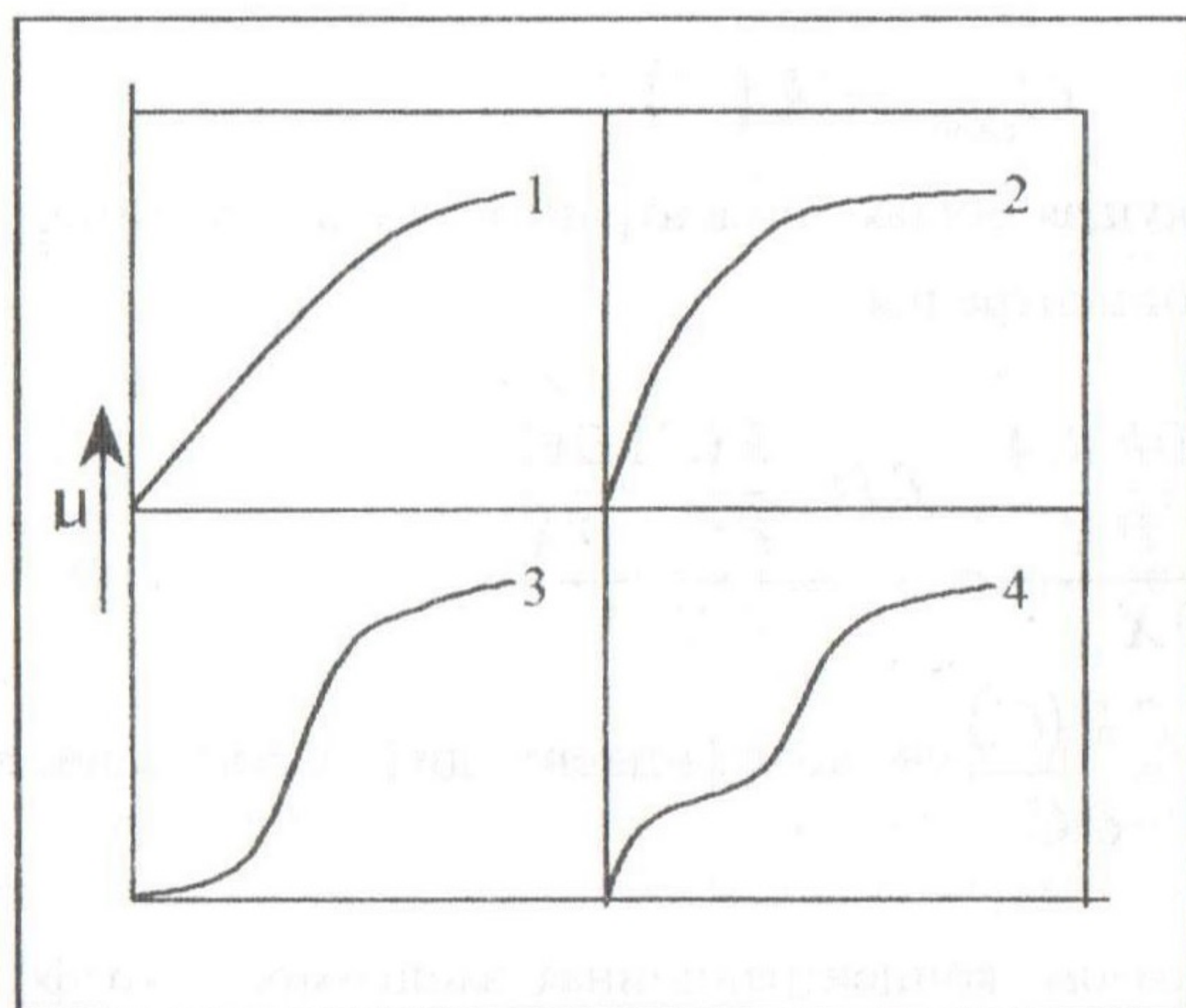


Рис. 1 – Типы кинетических кривых сорбции газов и низкомолекулярных жидкостей:

1 – нормальный; 2 – псевдонормальный;

3 – S-образный; 4 – двухстадийный

Необходимо отметить, что для некоторых систем, например, ацетат целлюлозы–хлористый метилен, полистирол–хлористый метилен наблюдалось влияние толщины пленки на сорбционный процесс, более тонкие пленки в начальный период могут сорбировать большее количество пара, чем толстые.

Кривые нормального типа полностью соответствуют фиковской модели, кривые псевдонормального типа объясняются концентрационной зависимостью коэффициента диффузии, кривые S-образного и двухстадийного типа объяснить только концентрационной зависимостью невозможно. Считается, что отклонения в этом случае объясняются:

зависимостью коэффициента диффузии не только от концентрации, но и от времени, пространственных координат и предыстории образца;

граничные условия зависят от времени, приложенного напряжения;

суммарный процесс осложнен одновременной конвекцией или более чем одним процессом активированной диффузии, причем вклады каждого механизма могут меняться со временем и концентрацией.

Можно говорить о том, что в настоящее время не предложено модели процесса сорбции, которая бы объясняла все 4 типа сорбции, невозможно полностью предсказать вид кинетической кривой при переходе от одной системы к другой. Хотя были сделаны попытки для различных по структуре полимеров (аморфных, частично кристаллических) предсказать поведение кинетических кривых.

Все существующие на настоящее время модели сорбции и диффузии не учитывают микронеоднородности диффузионной среды (различного рода дефекты, сложные надмолекулярные образования полимерных молекул). В работах, появившихся в 70–80-х годах, выполненных в основном в ИХФ и ОИХФ АН СССР было показано, что различного рода микронеоднородности среды могут приводить к дисперсии констант скоростей твердофазных диффузионно контролируемых бимолекулярных реакций (реакции рекомбинации свободных радикалов, окисление макрорадикалов $R + O_2 \rightarrow RO_2$).

Дисперсии констант скоростей приводит к такому явлению как "кинетическая остановка", т.е. при определенной глубине превращения скорость реакции практически равна нулю, дальнейшее возобновление реакции возможно только при повышении

температуры. Причем, было показано, что глубина превращения, при которой наблюдается "кинетическая остановка" реакции является функцией только температуры. Явление "кинетической остановки" наблюдалось и для макродиффузионных процессов, десорбция O_2 , N_2 , Ar из полистирола в интервале температур 110 – 350° К.

Эти явления объясняются тем, что в случае окисления макрорадикалов ($R + O_2 \rightarrow RO_2$) лимитирует процесс окисления диффузия O_2 в "клетку", в которой находится радикал, "клетки" по своей "жесткости" и степени доступности отличаются друг от друга, поэтому процесс диффузии описывается не одной константой скорости, а функцией распределения по константам скоростей.

В случае десорбции газов (O_2 , N_2) из полистирола молекулы газа находятся в различных по "жесткости" участках полимерной матрицы, поэтому система газ-полимер будет описываться не одним значением энергии активации, а функцией распределения молекул газа по энергиям активации. Наличие функции распределения по активационным параметрам диффузии обусловлено структурной микронеоднородностью полимерной среды.

Процессы, протекающие с дисперсией активационных параметров, были названы полихроматическими. Этот термин прочно закрепился в научной среде и часто используется в литературе.

Описанные выше идеи могут быть применены для описания процессов массопереноса в системе полимерный материал-агрессивная среда.

Литература.

1. Туницкий Н.Н. О диффузии в неоднородных средах // Диффузионные явления в полимерах: Тез. докл.-Рига, 1977. С. 145-148.
2. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах.-М.: Химия, 1980.-232 с.
3. Волобуев П.В. Термохимический анализ диффузионного массопереноса в дефектных средах // Журн. физ. химия.-1992.-№9.-С. 2359-2364.