

拐点法计算气体在分子中的扩散系数*

于同隐 杜强国 杨勇
(复旦大学材料科学研究所,上海)

摘 要

根据 Fick 扩散的基本假定, 推导了从微分渗透曲线上的拐点值计算气体在分子薄膜中扩散系数的公式。此法不需要达到稳态扩散, 因此, 可成倍地缩短实验时间。

用气体色谱仪测定丙烯气体在聚酰胺 1010 和聚酰胺 1010/聚乙烯/聚乙烯与马来酸酐接枝共聚物的共混物的扩散系数, 由本法计算的结果与滞后时间法、 $t_{1/2}$ 法相一致, 也符合实验值。

关键词 气体扩散系数、聚酰胺 1010、聚酰胺 1010/聚乙烯共混物

滞后时间 (time-lag)^[1]、 $t_{1/2}$ ^[2] 和曲线拟合^[3]等方法常用于渗透实验的扩散系数计算。由于这些方法都需要扩散达到稳态才能进行计算, 因此对一些要几天甚至几个星期才能达到稳态的慢扩散过程, 测定时间很长, 实验较难进行。Rogers 等人曾提出了一个不需要达到稳态的近似计算方法^[4], 但满足这一方法的曲线近似拟合的时间区域可能太小而不十分适用^[5], 因而没有得到广泛使用。

本文提出一个从微分渗透曲线的拐点值计算扩散系数的方法——拐点法。该方法计算扩散系数不需要达到稳态, 可成倍地缩短实验时间。

1. 拐点法的数学推导

根据 Fick 第一扩散定律, 在各向同性介质中, 扩散物质通过单位截面积的迁移速率正比于垂直该面积的浓度梯度:

$$F = -D\partial C/\partial x \quad (1)$$

其中 F 为迁移速率, D 为扩散系数, C 为浓度。

如果考虑扩散过程中一小体积之内的质量守恒, 可得扩散的微分方程:

$$\partial C/\partial t = D(\partial^2 C/\partial x^2) \quad (2)$$

式(2)又称为 Fick 第二扩散定律。

用渗透实验测定气体在分子薄膜中的扩散系数, 如果实验满足的初始和边界条件为:

* 1987年3月7日收到。

$$\begin{cases} C = 0 & x = l & t \geq 0 \\ C = C_i & x = 0 & t = 0 \\ C = C_f & x = 0 & t > 0 \\ C = C_i(l-x)/l & 0 \leq x \leq l & t = 0 \\ C = C_f(l-x)/l & 0 \leq x \leq l & t > 0 \end{cases}$$

则 Fick 方程的解为^[6]:

$$\Delta F = \Delta F_{\infty} (4/\sqrt{\pi}) (l^2/4Dt)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-(2n+1)^2 l^2/4Dt\} \quad (3)$$

上式中 ΔF_{∞} 为实验开始达到稳态时迁移速率的变化, l 为膜厚. 若实验开始时薄膜样品中没有扩散物质存在, 即初始条件为 $C_i = 0$, $t = 0$, 则 $\Delta F = F$; $\Delta F_{\infty} = F_{\infty}$, 又令 $\tau = l^2/4D$, $y = t/\tau$, 式(3)简化为:

$$F/F_{\infty} = (4/\sqrt{\pi}) y^{-1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp\{-(2n+1)^2/y\} \quad (4)$$

F/F_{∞} 是 y 的函数. 在 $0 < y < \infty$ 区域内, 函数 F/F_{∞} 有一拐点, 函数 F/F_{∞} 的一阶、二阶导数函数为:

$$\begin{aligned} d(F/F_{\infty})/dy &= (1/\sqrt{\pi}) \left\{ -2y^{-3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] \right. \\ &\quad \left. + 4y^{-3/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] (2n+1)^2 \right\} \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} d^2(F/F_{\infty})/dy^2 &= (1/\sqrt{\pi}) \left\{ 3y^{-5/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] \right. \\ &\quad - 12y^{-7/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] (2n+1)^2 \\ &\quad \left. + 4y^{-9/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] (2n+1)^4 \right\} \quad (6) \end{aligned}$$

令 $d^2(F/F_{\infty})/dy^2 = 0$ 则:

$$\begin{aligned} 1/\sqrt{\pi} \left\{ 3y^{-5/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] - 12y^{-7/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] (2n+1)^2 \right. \\ \left. + 4y^{-9/2} \sum_{n=0}^{\infty} \exp[-(2n+1)^2/y] (2n+1)^4 \right\} = 0 \quad (7) \end{aligned}$$

式(7)为一超越方程, 其形式比较复杂, 无法求得精确解. 用计算机进行迭代计算得到一近似解: $y \approx 0.3666$. 由定义 $y = t/\tau$, $\tau = l^2/4D$, 可以得到拐点处的时间 t_f 与扩散系数的关系式:

$$D = 0.3666l^2/4t_f \quad (8)$$

这样, 由渗透微分曲线拐点处的时间 t_f 和膜厚 l 便可计算扩散系数. (8) 式的导出没有引进其它近似, 避免了 Rogers 方法的缺陷. 此外, 由(4)式可估算出, 当扩散速率达到稳态值的 99.8% (即 $F/F_{\infty} = 0.998$) 时, $t = 3\tau$. 而拐点处 $t = 0.3666\tau$, 大大缩短

了实验时间。

2. 实验方法与数据处理

采用气相色谱法测定气体在 高分子薄膜试样中的扩散系数。

待测薄膜试样装在自行设计的透气池中, 薄膜一侧(高压侧)通过阀门与渗透气连接, 另一侧(低压侧)经四通阀与色谱仪的载气连通。实验开始前先用载气洗涤透气池和气路, 使样品中扩散物质的初始浓度为零(即 $t = 0, C_i = 0$), 然后转换四通阀, 切断载气与低压侧的通道, 开启高压侧渗透气阀门, 高压侧设有放空通道, 渗透气进入高压侧扫除原有的空气后(约 2 秒), 关小放空通道, 保持一定压力, 扩散开始。每隔一定时间切换四通阀, 用载气将低压侧的渗透气体洗涤出来, 由色谱仪定量分析。取样分析时间尽可能短, 以满足低压侧渗透气体浓度接近零的边界条件(即 $x = l, c = 0$)。

薄膜材料是 PA 1010 (聚酰胺 1010)、HDPE (高密度聚乙烯) 和 PE-g-SA (聚乙烯和顺丁烯二酸酐的接枝共聚物) 的共混物。有机气体在这种材料中的扩散速率很小, 因此, 选用丙烯气体(聚合级)作渗透气。薄膜试样由熔融压制而得。压片前样品在 80°C 烘箱中烘 4 小时, 以除去吸收的水分。薄膜厚约 70 微米, 干燥器中放置 24 小时后进行扩散系数测试, 实验在室温下进行, 以氢气为载气。

间歇取样得到一组扩散速率与扩散时间的数据, 扩散速率对时间作图可得微分渗透曲线, 如图 1。

用割线法求微分渗透曲线斜率: $\Delta F_i / \Delta t_i = (F_i - F_{i-1}) / (t_i - t_{i-1})$ 。在斜率最大值 $(\Delta F_i / \Delta t_i)_{\max}$ 附近取一些数据: $(F_{i-n}, t_{i-n}), \dots, (F_{i+n}, t_{i+n})$, 对这些数据光滑, 解光滑曲线的二次导数函数方程, 求得 t_j 。

光滑曲线可采用多项式函数、样条函数。所有数据处理均在 Apple-II 微型计算机上进行。

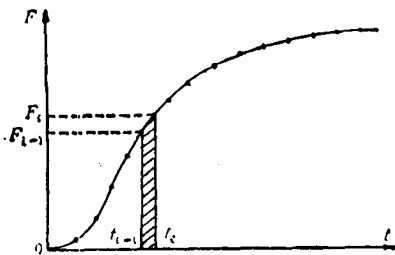


图 1 割线法求微分渗透曲线斜率

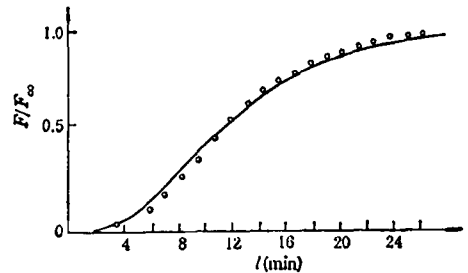


图 2 丙烯气体在 HDPE 中的微分渗透曲线
—计算值; ○○○实验值

3. 结果与讨论

表 1 列出了分别由滞后时间 (time-lag) 法、 $t_{1/2}$ 法和拐点法计算的丙烯气体在三个

表 1 三种不同方法计算的扩散系数值 $D \times 10^9 (\text{cm}^2/\text{s})$

试样组成 PA 1010/HDPE/PE-g-SA	拐点法	滞后时间法	$t_{1/2}$ 法
0/90/10	6.2	6.5	6.3
40/50/10	1.2	1.8	1.7
100/0/0	0.11	0.10	0.098

不同配比的共混物试样中的扩散系数。不需要达到稳态扩散的拐点法的计算结果与必须达到稳态才能计算的滞后时间法和 $t_{1/2}$ 法计算的结果较为一致。

将由拐点法计算得到的丙烯气体在 HDPE 中的扩散系数 D 代入式 (4) 计算微分渗透曲线, 计算的结果与实验数据较好地符合, 如图 2 所示。因此, 对 Fick 扩散过程, 可以从非稳态时的渗透行为推测稳态时的渗透行为。

参 考 文 献

- [1] Crank, J. and Park, G. S., "Diffusion in Polymers", Academic Press, New York, 1968.
- [2] Ziegel, K. P. and Fensdokoff, H. K., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1969, 17, 809.
- [3] Pasternak, R. A., Schimscheimer, J. F. and Heller, J., *J. Polym. Sci.*, A-2, 1970, 3, 467.
- [4] Rogers, W. A., Byritz, R. S. and Alpert, D., *J. Appl. Phys.*, 1954, 25, 868.
- [5] Felder, R. M., *J. Membr. Sci.*, 1978, 3, 5.
- [6] Crank, J., "The Mathematics of Diffusion", Clarendon Press, Oxford, 1975, 216.

CALCULATION OF GAS DIFFUSION COEFFICIENT IN POLYMER BY INFLECTION METHOD

YU Tongyin, DU Qiangguo and YANG Yong

(*Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai*)

ABSTRACT

On the basis of Fick's diffusion law, a method of calculation of gas diffusion coefficient in polymer from the value of inflection point on differential diffusion curve is derived, by which the attainment of steady state is not necessary, thus experimental time can be greatly reduced. This method was tested on nylon 1010 and nylon 1010/polyethylene/poly (ethylene-g-maleic anhydride) blends. The results calculated are in uniform with that from time-lag and $t_{1/2}$ methods, and accord with experimental values.

Key words Gas diffusion coefficient, Polyamide 1010, Polyamide 1010/polyethylene blends