

Gåden om diffusion i plast – diffusionsligningen duer

Det har været en gåde, hvorfor Ficks 2. lov tilsyneladende ikke beskrev diffusion af mindre molekyler som opløsningsmidler, olier og aromastoffer i plast. Læs her hvorfor diffusionsligningen holder.

Af Charles M. Hansen

Ficks 1. lov siger, at massetransporten, F , er lig diffusionskoefficienten gange koncentrationsgradienten. Hvis man begrænser diskussionen til transport i x -retningen i en plan film, fås:

$$F = -D_0(\partial c/\partial x) = -D_0(dc/dx)$$

De foretrukne enheder er: diffusionskoefficienten, D_0 , cm^2/s , koncentrationen, c , g/cm^3 og afstanden, x , cm . F er således i $\text{g}/(\text{cm}^2 \times \text{s})$. Diffusionsligningen, som beskriver koncentrationsændringen med tid, t (Ficks 2. lov), er:

$$\partial c/\partial t = \partial/\partial x(D_0 \partial c/\partial x) = d/dx(D_0 dc/dx)$$

Det er normalt at indføre dimensionsløse størrelser i generaliserede løsninger, hvor både den relative tykkelse og den relative koncentration varierer fra 0 til 1 [1].

$$T = D_0 t/L^2 \quad X = x/L \quad C = (c - c_0)/(c_\infty - c_0)$$

L er den frie films tykkelse i cm . Enheden for tiden, t , er sekunder. c_∞ er ligevægtskoncentrationen og c_0 er udgangskoncentrationen, som normalt er nul. T anvendes ofte til at bestemme konstante diffusionskoefficienter. Når det halve af ligevægtsmassen er optaget i absorption, eller tabt i desorption, findes $T = 0,049$, når diffusionsligningen løses med en konstant diffusionskoefficient, D_0 . Herfra kan man bestemme D_0 , når man kender L og halveringstiden, $t_{1/2}$.

$$D_0 = 0,049L^2/t_{1/2}$$

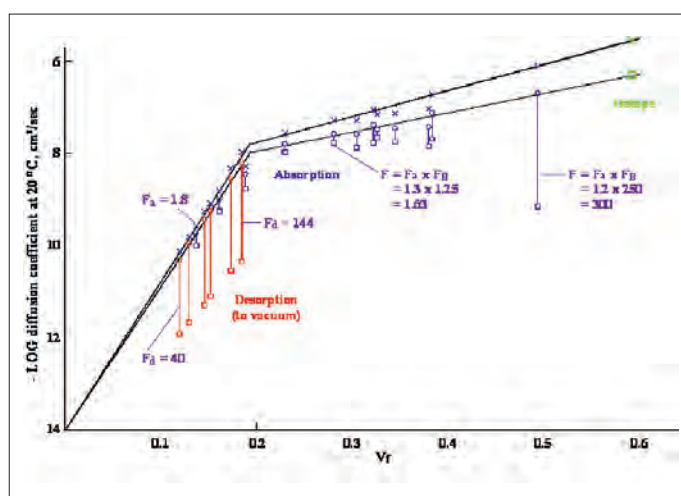
Ekspontielle diffusionskoefficienter

Diffusionskoefficienten varierer eksponentielt med koncentration for mindre molekyler i polymerer. De kan måles korrekt [1-7]. Cranks integrationsmetode [1] er noget mere besværlig end den metode, der er diskuteret i de andre henvisninger. Begge metoder giver samme resultat.

$$D = D_0 e^{kc}$$

Stigningen skyldes den forhøjede blødgørende effekt, som følger med stigende koncentrationer af mindre molekyler. Diffusionen begrænses af polymersegmenter, og med mere fri volumen kan disse nemmere bevæge sig, hvilket tillader det diffunderende stof at bevæge sig hurtigere.

Figur 1 illustrerer den eksponentiale afhængighed [7]. Her ses diffusionskoefficienter for chlorbenzen i poly(vinylacetat)



Figur 1. Diffusionskoefficienter for chlorbenzen i poly(vinylacetat) ved 23°C målt ved absorption og desorption i et kvartsfederapparat suppleret med isotopmålinger. v_f er volumenfraktionen [6,7].

fra koncentrationen nul (D_0) til 0,6 volumenfraktion [2-7]. Den nederste kurve er relateret til tykkelsen af en tør film og den øverste til tykkelsen af en våd film. Den sidste kan ekstrapoleres til koefficienten for chlorbensens selvdiffusion. De målte resultater er fortolket ud fra løsninger til diffusionsligningen for en eksponentiel D , sammenlignet med løsninger for en konstant. Forskellen i halveringstiden er F_a for absorption. For desorption bruges F_d . F_d er transporttiden for 25% af massen. En halvering af massen vil tage måneder/år. F_b er en justering baseret på løsninger til diffusionsligningen, hvor overfladeeffekter har betydning. Disse faktorer er meget større for desorption end for absorption.

De fleste eksperimenter finder sted ved koncentrationer, der er lavere end dem, der tilskrives forsøgene. To områder i figuren deles ved volumenfraktionen, v_f , lig 0,2. Filmen er fast ved lavere koncentrationer. Ved højere koncentrationer bliver den først gummiagtig (en elastomer), for at blive en polymer opløst i væsketilstand.

Massetransport gennem overfladerne

For absorption antages normalt, at overfladekoncentrationen, c_s , straks stiger til ligevægtskoncentrationen c_∞ . Når D er konstant, fås en ret linje for absorptionen, afbildet mod kvadratroden af t . Det kaldes normalt "Fickian diffusion", mens andre absorptionsforløb kaldes "non-Fickian" eller "anomalous". Alle forløbene beskrives af diffusionsligningen med en randbetingelse, som beskriver massetransporten gennem overfladerne [8]. Massen, ►

der transporteres gennem overfladen, F_s , er både lig den som diffunderer ind i filmen, og den som passerer overfladen udefra:

$$-D(dc/dx) = h(c_\infty - c_s) = F_s$$

Massetransportkoefficienten, h i cm/s, omfatter disse overfladeeffekter, uanset årsag. Den dimensionsløse størrelse, B , beskriver betydningen af disse effekter.

$$B = \text{diffusionsmodstand/overflademodstand} = (L/D_0)/(1/h) = hL/D_0$$

h bestemmes ved en ekstrapolation af F til tiden nul:

$$h = [F/(c_\infty - c_s)]_{t=0}$$

Det er muligt at bestemme h ved tilpassede løsninger til diffusionsligningen (curve fitting). Der anvendes et program, som modellerer diffusionen [9]. Resultater vises i de efterfølgende figurer. Figurene er konstruerede ved at vælge målte eller rimelige værdier for de indgående parametre. Alle koefficienter kan måles og har fysisk betydning. De valgte D 'er ses øverst til højre. Koncentrationsgradienterne ses nederst til venstre, og absorptionskurven er nederst til højre.

Hvad skyldes en signifikant overflademodstand?

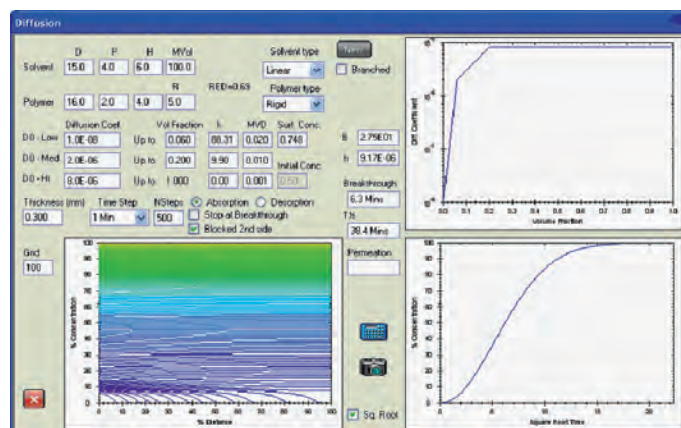
Flere faktorer kan være årsag til en signifikant overfladeeffekt. En er transport til overfladen i absorption, en anden fra overfladen i desorption. Det omfatter diffusion i luft, et stillestående grænselag, vindhastighed, osv. Varmetransport er vigtig i både absorption, hvor kondensationen opvarmer filmen, og i desorption, hvor varmen tilføres, for at fordampningen finder sted. Hvis ikke filmen holder en konstant temperatur bliver transportprocessen forsinket. Disse faktorer er årsagen til S-kurven (figur 2). Den beregnede absorptionskurve stemmer med data for absorption af vand i poly(vinylalkohol) under de samme forhold, som gives i figuren [10]. Her findes der en tilsyneladende tidsforsinkel. De samme faktorer er måske på spil ved forholdene i figur 3, hvor h er lavere end i figur 2, og man finder absorption, som er lineær med lineartid (Case II). Figur 4 viser et stof, der optages lineært med tiden, efterfulgt af en pludselig stigning i optagelseshastigheden (Super Case II). Det skyldes en markant lavere h -værdi pga. af indgangsmodstanden (entry resistance) [8]. Den er vist for en COC-polymer (Topas 6013 fra Ticona). Nogle opløsningsmidler kan ikke absorberes, selvom andre med sammenlignelige (Hansen) opløselighedsparametre kan, omend med S-curve absorptionsforløb [7,12]. De afviste opløsningsmidler har benzenringe eller anden sterisk hindring, ift. de lineære og mindre molekyler. Det diskuteres i [7,12]. For hver polymer findes molekyler, som har svært ved at finde en velegnet plads i overfladen. De diffunderer senere gennem overfladen og ind i polymeren.

En polymer kan med besvær diffundere i sig selv, men mindre molekyler har ingen problemer. Imellem disse to scenarier er der molekyler, som kun kan absorberes med en vis forsinkelse.

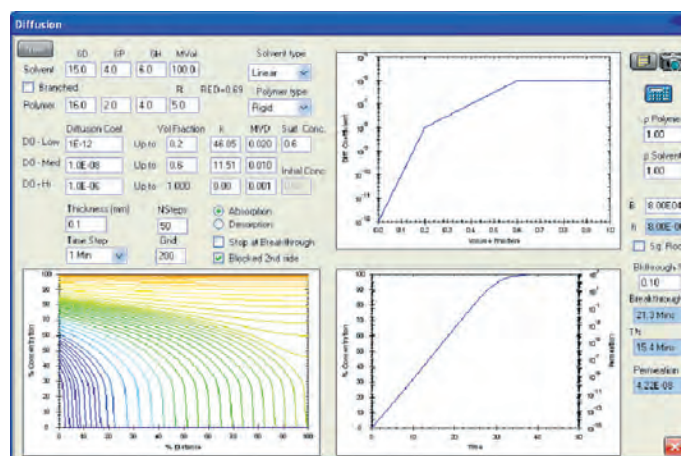
Diskussion

Med et rimeligt valg af målelige parametre beskriver diffusionsligningen forhold, der betragtes som anomalier i absorptionsforløbet. Der er to hovedtyper af løsninger. Nogle tilføjer et led til diffusionsligningen, fordi der opstår en kant af det diffunderende stof, når D 'erne varierer over mange dekader. Det kaldes tidsafhængig diffusion eller tidsafhængig opløselighed. Denne ide støttes af mange [13].

I den anden store gruppe af forklaringer anvendes stress

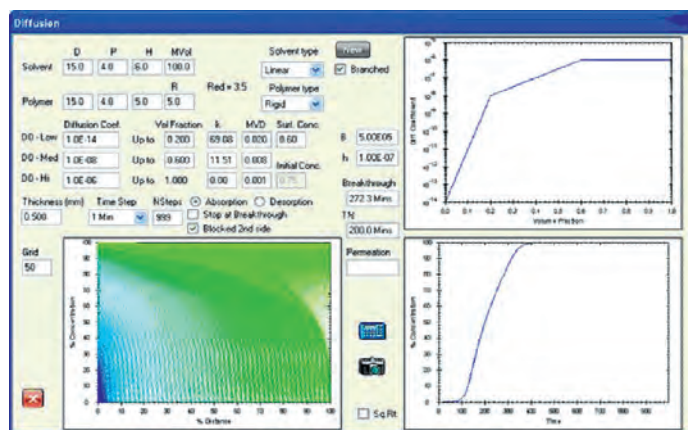


Figur 2. Simulering af vandabsorption i ubehandlet poly(vinylalkohol)-film. Kurven nederst til højre reproducerer data i [10], og der konstateres en $h = 9.2(10)^{-6}$ cm/s, som er tilpas lav til at være meget signifikant, og som antageligt stammer fra transport til filmens overflade i forsøgsapparatet. Der er kun signifikant diffusionsmodstand for koncentrationer mindre end ca. 0.1 v, som det kan ses af koncentrationsgradienterne nederst til venstre.



Figur 3. Simulering af Case II-diffusion. Absorptionskurven er en ret linje som funktion af tid. Det er typisk for Case II-absorption. Massetransportskoefficienten, $h = 8(10)^{-6}$ cm/s, er rimelig, og diffusionskoefficienterne er de samme som i figur 1. Halen skyldes overfladeeffekter, som det kan ses af koncentrationsgradienterne nederst til venstre. Koncentrationen i overfladen når kun langsomt ligevægtsværdien.

relaxation, tidsafhængig stress relaxation, og lignende udtryk [14-16]. Disse meget matematiske argumentationer har ikke påvist D 'er, som er eksponentielt afhængige af koncentrationen. Der findes rapporter for ligevægtspermeation, hvor overfladekoncentrationen ikke når ligevægtskoncentrationen pga. en signifikant overflademodstand for relativt tykke film. Samtidig, når der måles en koncentrationsprofil i tværsnit, findes en eksponentiel afhængighed af D på koncentrationen [17,18]. Ingen af teorierne forklarer anomalierne. Konklusionen er, at diffusionsligningen giver svarene. Den beskriver polymerfilmdannelse, når opløsningsmidler fordampes [19]. Her har man en signifikant overfladeeffekt med betydelige mængder af opløsningsmiddel i overfladen i en første fase, som efterhånden bliver uden betydning, når overfladen tørrer. Diffusionen ved de meget lave koncentrationer, specielt i nærheden af overfladen, dominerer det videre tørringsforløb i en anden fase. Her kan der ikke være tale om stress relaxation eller tidsafhængige D 'er, fordi koncentrationerne går i den gale retning.



Figur 4. Simulering af Super Case II-absorption. En meget signifikant overflademodstand, sammen med eksponentielle diffusionskoefficienter (de samme som i figur 1), fører til Super Case II-absorption. Her stiger optagelsen hurtigere end lineært med tiden. Se nederst til højre. Denne overraskende adfærd tilskrives en indgangs- eller overfladepassage modstand, som nærmer sig en udelukkelse. $h = 1(10)^{-7}$ cm/s er valgt. Det kan dog være en kombination af flere overfladefaktorer, der har den samme matematiske effekt.

Modelleringsprogrammet, [9], finder diffusionskoefficienterne for flere opløsningsmidler i gængse typer af beskyttelseshandsker. Permeationsdata fra litteraturen fandt koncentrationsafhængigheden i alle tilfælde. Det kræver ligevægtspermeationshastighed, filmtykkelse, ligevægtsoptag og gennembrudstid [9]. I et tilfælde med acetonitril i Viton-handsker var der en signifikant overfladeeffekt. Uden hensyntagen til dette kunne det hele ikke stemme. En tommelfingerregel for elastomere er, at D stiger en faktor 10 i det gummiagtige (elastomere) område, for hver 0,15 volumenfraktion-stigning i opløsningsmiddelkoncentrationen. Dette er omtrent samme stigning, som vist i figur 1 for v_f mellem 0,2 og 0,6. Mellem nul og 0,2 v_f findes en stigning på en faktor 10, for hver 0,03 stigning i v_f .

Konklusion

Diffusionsligningen beskriver alle "anomalier" i absorption, når bare massetransporten til/fra og igennem overfladen tages i betragtning. Diffusionsligningen beskriver også filmdannelsen ved fordampning af opløsningsmidler, både den initiale fase med opløsningsmiddel i overfladen, og den langvarige anden fase kontrolleret af diffusionen gennem polymerfilmen.

E-mail-adresse

Charles M. Hansen: charles.hansen@get2net.dk
www.hansen-solubility.com

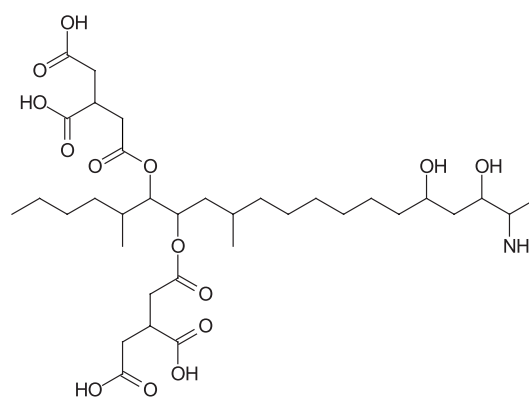
Referencer

1. Crank, J., *The Mathematics of Diffusion*, Oxford University Press, Oxford, 1956.
2. Hansen, C.M., Doctordisputats, *The Three Dimensional Solubility Parameter and Solvent Diffusion Coefficient: Their Importance in Surface Coating Formulation*, Danish Technical Press, Copenhagen, 1967. Denne findes på www.hansen-solubility.com.
3. Hansen, C. M., "The measurement of concentration-dependent diffusion coefficients – the exponential case", *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, Vol.6, No. 4, 609-614 (1967).
4. Hansen, C.M., "Diffusion in polymers", *Polym. Eng. Sci.*, Vol.20, No.4, 252-258 (1980).
5. Hansen C.M., "Diffusion coefficient measurements by solvent absorption in concentrated polymer solutions", *J. Appl. Poly. Sci.*, Vol. 26, 3311-3315 (1981).
6. Hansen, C.M., "Aspects of solubility, surfaces, and diffusion in polymers" *Prog. Org. Coatings*, Vol. 51, No.1, 55-66 (2004).
7. Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameters: A User's Handbook*, 2nd Ed., CRC Press, Boca Raton FL, 2007, Chapter 16.
8. Hansen, C.M., "The significance of the surface condition in solutions to the diffusion equation: explaining "anomalous" sigmoidal, Case II, and Super Case II absorption behavior", *Eur. Polym. J.*, Vol. 46, 651-662 (2010).
9. Abbott, S., Hansen, C.M., and Yamamoto, H., *Hansen Solubility Parameters in Practice*, 3rd Ed., 2010. www.hansen-solubility.com.
10. Hasimi A., Stavropoulou, K.G., Papadokostaki, M., and Sanopoulou, M., "Transport of water in polyvinyl alcohol films: Effect of thermal treatment and chemical crosslinking" *Eur. Polym. J.*, Vol.44, 4098-4107 (2008).
11. Jacques, C.H.M., Hopfenberg, H.B., og Stannett, V. i *Permeability of Plastic Films and Coatings*. Hopfenberg, H.B., Ed., New York: Plenum Press; 1974, p.73.
12. Nielsen, T.B., and Hansen, C.M., "Significance of surface resistance in absorption by polymers", *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 44, No. 11, 3959-3965 (2005).
13. Petropoulos, J.H., "Interpretation of anomalous diffusion sorption kinetics in polymer-penetrant systems in terms of a time-dependent solubility coefficient" *J. Poly. Sci. Polym. Phys. Ed.*, Vol. 22, 1885-1900 (1984).
14. Petropoulos, J.H., and Rousis, P.P., "Anomalous diffusion of good and poor solvents or swelling agents in amorphous polymers" *J. Polym. Sci. Part C*, Vol. 22, 917-26 (1969).
15. Petropoulos, J.H., "Application of the transverse differential swelling stress model to the interpretation of Case II kinetics" *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, Vol.22, 183-189 (1984).
16. Sanopoulou, M. and Petropoulos, J.H., "Systematic analysis and model interpretation of micromolecular non-Fickian sorption kinetics in polymer films" *Macromolecules*, Vol. 34, 1400-1410 (2001).
17. Kim, S.N., and Kammermeyer, K., "Actual concentration profiles in membrane permeation" *Separation Sci.*, Vol. 5, 679-697 (1970).
18. Hwang, S.T., and Kammermeyer K., "Effect of thickness on permeability" in *Permeability of Plastic Films and Coatings*, Hopfenberg, H.B. Ed., Plenum Press, New York, 1974, 197-205.
19. Hansen C.M., "A mathematical description of film drying by solvent evaporation" *J. Oil. Colour Chemists' Assn.*, Vol.51, No. 1, 27-43 (1968).

Nyt om "Muggen vin" med mycotoxiner i

Mycotoxiner som aflatoxin og ochratoxin har i mange år været kendt i talrige levnedsmidler som figer, jordnødder, druer og kaffe, fordi der har været svampe på de oprindelige planter, de har også været påvist i vin. En gruppe fra Center for Mikrobiel Bioteknologi på DTU har nu påvist en anden gruppe mycotoxiner, fumonisiner, som stammer fra svampen *Aspergillus niger*, der har været på druerne. Fumonisinerne er vist at kunne give lever- og nyreskader hos dyr. Man har fundet fumonisiner ikke blot i billige vine; men også i dyrere. Toppen af de undersøgte vine er en californisk Zinfandel fra 1998 med 25 µg/L efterfulgt af en rumænsk Pinot Noir fra 2006 med 20 µg/L ellers indeholder de fleste 1-7 µg/L.

Carl Th.



Fumonisin B₂

Widespread occurrence of the Mycotoxin Fumonisin B₂ in Wine, *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 2010, DOI:10.1021/jf904520t