

TARTU ÜLIKOOL
Füüsika – keemiateaduskond
Keemilise Füüsika Instituut

MARJU KLEEMANN

**OPTILISTE POLÜMEERKILEDE NIISKUSREAKTSIOONI
UURIMINE**

Magistritöö
füüsikalise ja analüütilise keemia erialal

Juhendajad: TÜ professor, f.-m. kand. Jaak Kikas
TÜFI vanemteadur, f.–m. kand. Artur Suisalu

Tartu 2006

SISUKORD

1.	SISSEJUHATUS	4
2.	ÜLEVAADE ÕHU NIISKUSEGA SEOTUD PÕHIMÕISTETEST	6
2.1	Õhu niiskusega seotud põhimõisted	6
2.2	Ainete vee aktiivsus	9
2.3	Niiskuse etalonid	10
3.	VÄRVAINETE KROMISM	11
3.1	Sissejuhatus värvainete kromismi	11
3.2	Solvatokromism	11
3.3	Solvatokromismi erinevus vedelas ja tahkes faasis	13
4.	GAASIDE TRANSPORT MATERJALIDES	14
4.1	Põhiseosed gaaside transpordikineetikast	14
4.1.1	Difusioon	14
4.1.2	Difusioon polümeerides	15
4.1.3	Gaaside sorptsioon polümeerides	16
4.1.4	Difusioonikoefitsient	17
4.1.5	Läbilaskvustegur	18
4.1.6	Lahustuvus	18
4.1.7	Vee sisaldus polümetüülmetakrülaadis (PMMA) sõltuvalt keskkonna niiskusest	19
5.	VÄRVAINEGA LEGEERITUD POLÜMEERKILEDE VALMISTAMINE	21
5.1	Töös kasutatavad kemikaalid	21
5.2	Polümeeri valik ja omadused	22
5.2.1	Polümetüülmetakrülaat	22
5.2.2	Polüvinüülakrülaad	22
5.3	Kasutatavad värvained	23
5.3.1	Reichardt'i värvaine	23
5.3.2	Reichardt'i värvaine derivaat RD2	24
5.3.3	4-dimetüülamino-4'-nitrostilbeen	24
5.4	Polümeerkilede valmistamine	25
5.4.1	Reichardt'i värvainega E _T (30) legeeritud polümeerkiled	25
5.4.1.1	E _T (30)/PMMA klaasalusele valmistatud kiled	25
5.4.1.2	E _T (30)/PMMA Petrie tassile valmistatud vabalt seisvad kiled	26

5.4.2 Reichardt'i värvainega RD2 legeeritud polümeerkiled	26
5.4.3 4-dimetüülamino-4'-nitrostilbeeniga legeeritud polümeerkiled	26
6. SPEKTROSKOOPILISED MÕÕTMISED	27
6.1 Neeldumisspektrite mõõtmine	27
6.2 Lahuste neeldumisspektrid	28
6.3 Vee mõju polümeeri kapseldatud värvaine neeldumisspektritele	30
6.3.1 E _T (30)/PMMA kile neeldumisspektrite mõõtmine etüleenglükooli ja vee suhte varieerumisel	30
6.3.2 E _T (30) värvainega legeeritud PMMA neeldumisspektrite mõõtmine niiskuse sisalduse muutmisel küllastatud soolalahustega.	32
6.3.3 Värvainega legeeritud polümeerkilede niiskusreaktsiooni uurimine isobaarilise eksperimendiga.	33
6.3.3.1 E _T (30)/PMMA kiles	34
6.3.3.2 RD2/PMMA kiles	35
6.3.3.3 RD2/PVAc kiles	37
6.3.3.4 Termoeefekti uurimine	38
6.4 DMAN/PMMA kile luminesentsspektrite mõõtmine	40
6.5 Difusioonikineetika uurimine	42
6.5.1 Difusioonikineetika uurimiseks kasutatud optilise mõõtmise aparatuur	42
6.5.2 Polümeerkile niiskusreaktsiooni analüüs	42
6.5.3 Värvainega legeeritud kilede difusioonikineetika	43
7. KOKKUVÕTE	46
8. KASUTATUD KIRJANDUS	48
9. SUMMARY	50
LISA 1	52

TABELITE SISUKORD

Tabel 1. Magnus'e valemi parameetrid	7
Tabel 2. Erinevate ainete vee aktiivsusi	10
Tabel 3. Greenspan'i kalibratsioonitabel viie enamlevinud soolalahuse jaoks	10
Tabel 4. Interaktsioonide klassifikatsioon värvaine molekuli ja lahusti molekulide vahel	13
Tabel 5. Kasutatavad kemikaalid ja nende lühendid	21

1. SISSEJUHATUS

Niiskus on mingis aines (gaasis) sisalduv vesi (veeaur), mis avaldab mõju erinevatele füüsikalistele, keemilistele ja bioloogilistele protsessidele, mistõttu on oluline seda osata mõõta ja kontrollida vältimaks mitte soovitud protsesside toimumist. Toon välja mõned olulisemad põhjused:

- Erinevates tööstusharudes sõltub tihti lõpp-produkti kvaliteet ümbritseva keskkonna niiskuse tasemest,
 - Inimese tervisele on soodsaim suhtelise õhuniiskuse vahemik 40-60 %,
 - Elektriõhtuse seisukohast tuleb õhuniiskust hoida madalamal teatud tasemest.
- Kuid ka väga madal õhuniiskus pole kasulik, sest staatilise elektri tekkimine võib rikkuda kallist elektroonikaseadet.

Niiskustundlikud seadmed peavad vastama teatud kriteeriumitele, et nad leiaksid praktilist kasutust – näiteks (suur) tundlikkus laias (suhtelise) niiskuse vahemikus, väike temperatuuriefekt laias temperatuuripiirkonnas, lühike reaktsiooniaeg null hüstereesiga (ideaalselt), võimalikult pikk kasutusiga, millest lähtuvalt ka madalad „jooksvad“ kulud, vastupidavus saastele.

Optiliste sidevahendite järjest laiem kasutamine on soodustanud ka optilist sensorikat. Optilised fiibrid tagavad suhteliselt odava ja töökindla valgustrakti mõõtmisobjekti ja vastuvõtja vahel, omades järgmisi eeliseid: immuunsus elektromagnetilise taustmüra suhtes, mõõtmine ohtlikes keskkondades (spektromeetrilise mõõtmise saab viia mõõtmiskohast kaugemale), valgusfiibrите miniatuurisus. Põhimõtteliselt on võimalik ühe valguskiu kaudu jälgida mitut sensorelementi, seega mõõta mitut signaali korraga. Optilisel meetodil, kus signaal saadakse teatud protsessi jälgivast luminescentskiirgusest, on põhimõtteliselt piiramatult tundlikkus.

Optilised niiskusandurid pole täna veel kasutusel, kuid põhimõtteline arendustegevus antud valdkonnas käib. On välja pakutud mitmeid ideid, mis põhinevad teatud värvainete luminescentsi või neeldumise intensiivsuse vee tundlikkusel, ka murdumisnäitaja muutumisel vee fusio- või kemisorptsioonil fiibri pinnale. Tegemist on sekundaarsete anduritega, mis mõõdavad vee hulka mitte otseselt ümbritsevas keskkonnas, vaid tasakaalulist vett (polümeer)membraanis. Sensorelemendina on kasutatud polümeermaatriksisse legeritult mitmesuguseid luminesceeruvaid ionokroomseid värvaineid nagu fluorestseini, umbelliferoon, rodamiinid B ja G, kuid ka mitteluminesceeruvaid solvatokroomseid

värvaineid. Üks esimesi teada olevaid niiskustundlikke värvaineid on CoCl_2 , mis muudab silmnähtavalt oma värvi sinisest – roosaks sõltuvalt mitu kristallvett ta endaga seob.

Käesoleva uurimistö eesmärgiks ei ole valmistada optilise niiskusanduri prototüüpi, vaid karakteriseerida spektraalselt ja ajaliselt erinevate värvainetega legeritud polümeerkilede niiskusreaktsioone leidmaks tundlikkuse ja stabiilsuse poolest optimaalset materjali võimaliku optilise niiskusanduri jaoks. Töös on kasutatud erinevaid polümeere, legeritud polümeermaatrikse erinevate värvainetega, optimeeritud polümeeri ja värvaine kontsentratsiooni. Valmistatud polümeerkilede niiskusreaktsioone on uuritud nii isobaarilistes kui isotermilistes eksperimentides.

Magistritöö on üles ehitatud järgnevalt: esmalt käsitletakse niiskusega seotud mõisteid, teiseks kirjeldatakse värvainete solvatokromismi nähtust ning vaadeldakse vee sorptsiooni tahkesse polümeeri. Töö originaalsed tulemused on toodud peatükis 5 ja 6, kus kirjeldatakse õhukeste kilede valmistamise tehnoloogiat ja tuuakse niiskusreaktsiooni ajalis – spektraalsete mõõtmiste tulemused. Kokkuvõttes antakse hinnang saadud tulemustele.

2. ÜLEVAADE ÕHU NIISKUSEGA SEOTUD PÕHIMÕISTETEST

2.1 Õhu niiskusega seotud põhimõisted

Kuiv õhk koosneb erinevatest gaasikomponentidest, milledest kolm põhilist on lämmastik (78.03 %), hapnik (20.99 %) ja argoon (0.93 %). Normaalingimustel sarnanevad need gaasid oma omadustelt ideaalgaasiga, mistõttu võib arvestamata jätta osakeste vahelised vastasmõjud ja sisse tuua Daltoni seaduse, mis kehtib ideaalgaasi korral: mitme üksteisega keemiliselt mittereageeriva gaasisegu rõhk on iga gaasikomponendi osarõhkude summa,

$$P_{\text{kuivõhk}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar} + \dots \quad (1)$$

Vesi käitub gaasifaasis (veeauruna) õhu ideaalgaasi komponendina, mistõttu lisades vee aururõhu p Daltoni seadusesse saab leida summaarse õhurõhu:

$$P_{\text{õhk}} = P_{N_2} + P_{O_2} + P_{Ar} + \dots + p = P_{\text{kuivõhk}} + p \quad (2)$$

Tavaliselt on õhukomponentide partsiaalrõhud järgmised: $p_{N_2}=593$ Torr, $p_{O_2}=159$ Torr, $p_{Ar}=7.1$ Torr ja sõltuvalt õhuniiskusest $p=5 \div 50$ Torr (1 Torr = 1.333 mbar).

Niiskus (humidity) on aines või kehas sisalduv vesi või veeaur. Niiskuse mõiste alla ei kuulu keemiliselt seotud ja kristalliliste ainete koostisesse kuuluv vesi. Üldiselt põhineb niiskuse mõõtmine veearu hulgal, mida antud gaas sisaldab. Gaas võib olla kas puhas (süsinikdioksiid) või erinevate gaasiliste ainete segu (õhk). Teatavasti saab õhk endas sisaldada ainult piiratud koguses veeauru, mistõttu on teatud maksimaalne veeauru osarõhk, mis sõltub keskkonna temperatuurist, vastavalt temperatuuri kasvades piirkogus suureneb.

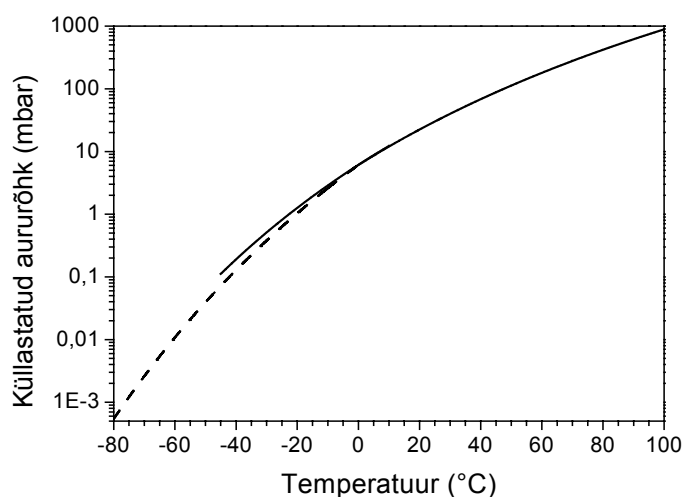
Õhus, milles tasakaalustunud aururõhk on maksimaalne antud temperatuuri juures, nimetatakse *küllastunud aururõhuks*. Aurustumisprotsess kestab, kuni tekib tasakaal suletud anum, mille korral vedelast faasist väljub sama palju molekule kui sinna tagasi tuleb gaasifaasist. Sellise tasakaalupunkti kohta öeldaksegi, et aur on küllastunud. Küllastuspunkt sõltub temperatuurist, sest kõrgemal temperatuuril on molekulaarne kineetiline energia suurem ja rohkem molekule on võimelised vedeliku pinnast väljuma. Kui vedelik ei ole suletud anum, siis vedeliku aururõhku vaadeldakse kui õhu komponentide osarõhku.

Küllastunud aururõhku jää või vee kohal saab piisava täpsusega arvutada kasutades Magnus'e valemit, kus parameetrite A , m , T_n väärtused on toodud Tabelis 1,

$$p_{küll}[mbar] = A \times \exp\left(\frac{m \times T}{T_n + T}\right). \quad (3)$$

Tabel 1. Magnus' e valemi parameetrid

Temperatuurivahemik $T[^\circ\text{C}]$	A	m	T_n
Jääkohal: $-80 \div 0.01$	6,112	22,46	272,62
Veekohal: $-45 \div 50$	6,112	17,62	243,12
Veekohal: $0 \div 100$	6,10780	17.08085	234,175

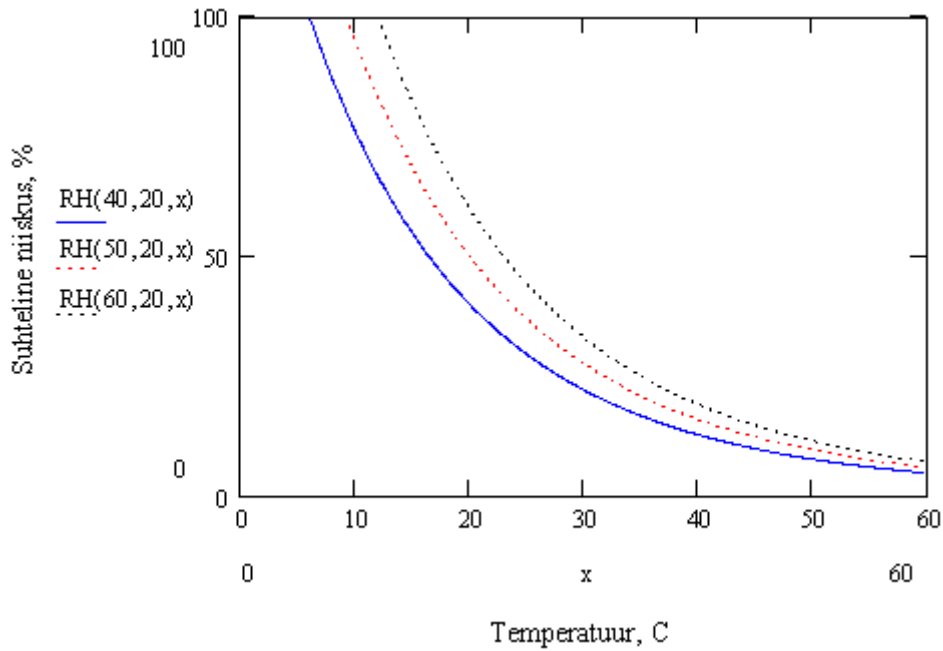


Joonis 1. Küllastunud veeauru temperatuurisõltuvused valemi (3) kohaselt jää (katkendlik joon) ja vee (pidev joon) kohal. Allpool vee kolmikpunkti ($T=0.01^\circ\text{C}$) kõverad lõhenevad kaheks jooneks.

Õhu suhteline e relatiivne niiskus (*relative humidity – RH*) näitab, kui palju veeauru sisaldub tegelikult õhus võrreldes selle piirkogusega antud temperatuuri juures ehk tegeliku veeauru osarõhu p suhe küllastunud aururõhku $p_{küll}$:

$$RH[\%] = \frac{p}{p_{küll}} \times 100. \quad (4)$$

Kuna veeauru osarõhk ei saa olla suurem küllastunud aururõhust, siis maksimaalne suhteline niiskus on 100%. Eelpool toodud Magnus' e valemist (3) on näha, et suhteline niiskus kasvab eksponentsiaalselt temperatuuri alanedes ja kui jahutada mingit keha etteantud RH -ga ruumis, siis lokaalselt antud keha pinnal hakkab RH kasvama (joonis 2), kuni tekib kondensatsioon.



Joonis 2. Lokaalse RH sõltuvus keha pinnal temperatuurist. Toatemperatuuriks on võetud 20°C ja ruumi suhteliseks niiskuseks 40 % (sinine joon), 50 % (punane joon) ja 60 % (must joon). Erinevate isobaaride lõikumine joonega $RH = 100\%$ annab kastepunkti kehal.

Absoluutne niiskus (absolute humidity – AH) on defineeritud kui vee(auru) kogus ühe massiühiku kuiva aine kohta väljendatult grammi kuupmeetris. AH on arvutatav temperatuuri $T[^{\circ}\text{C}]$ ja veeauru osarõhu $p[\text{mbar}]$ kaudu vastavalt valemile:

$$AH \left[\text{g} / \text{m}^3 \right] = 216.7 \left(\frac{p}{273.15 + T} \right). \quad (5)$$

Kastepunktiks (dew point – DP) nimetatakse temperatuuri, mille korral küllastunud aururõhk saab võrdseks tegeliku aururõhuga ($p = p_{\text{küll}}$) ehk keskkonna niiskus on saavutanud oma maksimaalse väärtuse. Kastepunkti T_{DP} saamiseks tuleb teatud niiskuse sisaldusega õhku jahutada konstantsel rõhul, et algaks kondensatsioon (vt joonis 2). T_{DP} saab arvutada temperatuuri $T[^{\circ}\text{C}]$ ja suhtelise niiskuse RH järgi kasutades Magnus' e valemit (3):

$$T_{DP} = T_n \frac{\ln\left(\frac{p}{A}\right)}{\left(m - \ln\left(\frac{p}{A}\right)\right)}. \quad (6)$$

Vastavalt sellele valemile võib öelda, et jahutades temperatuuri allapoole kastepunkti temperatuuri, ületab veeauru osarõhk küllastumise väärtuse, mistõttu kondensatsioon ilmneb kui tasakaal on uuesti taastunud.

Härmatispunktiks (frost point – FP) nimetatakse temperatuuri T_{FP} , milleni peab teatud niiskuse sisaldusega õhku jahutama, et algaks kristallisatsioon. Nii kaste – kui härmatispunkt on funktsioonid gaasi rõhust ega sõltu temperatuurist ja kehtib seos $T_{FP} > T_{DP}$.

Eelpool eeldati veeauru käitumist ideaalgaasina, kuid realselt tuleb arvesse võtta, et tegelikult veemolekulid siiski on vastastikusel interaktsioonis, mis suurendab veeauru küllastunud aururõhu väärtust õhu juuresolekul. Tuues sisse korrelatsioonikordaja, mis on funktsioon rõhust ja temperatuurist $f(p, T)$, on küllastunud aururõhk avaldatav:

$$p'_{küll} = p_{küll}(T) \times f(p, T) \quad (7)$$

Normaalrõhul korrelatsioonikordaja läheneb ühele, mistõttu võib viimase arvestamata jätta, mis viib järelduseni veeauru käitumisest kui ideaalgaas. Funktsiooni $f(p, T)$ väärtused on leitavad vastavate teatmeteoste tabelitest [1].

2.2 Ainete vee aktiivsus [2]

Vee aktiivsus (a_w) on hügroskoopes materjalis või kehas oleva tasakaalulist ja keemiliselt mitteseotud veehulka kajastav dimensioonitu suurus, kusjuures $a_w = 0$ vastab absoluutselt veevaba aine ja $a_w = 1$ vastab puhta vee aktiivsusele.

Vee aktiivsuse mõõtmine põhineb tasakaalulise õhuniiskuse mõõtmisel. Vee aktiivsus on tavaliselt defineeritud kui tasakaalulise veeauru osarõhu suhe proovi kohal tasakaalulisse veeaururõhku puhta vee kohal ($T = \text{const}$). Antud juhul on õhuniiskus määratud hügroskoopes materjalis oleva vaba vee hulgaga ja tasakaaluline õhuniiskus langeb kokku vee aktiivsusega.

Ainete vee aktiivsus vastab suhtelisele veekogusele materjalis, mis on saadaval materjali hüdratatsiooniks ehk a_w on efektiivne vee moolimurd ja arvutatakse järgmiselt:

$$a_w = \lambda_w \cdot x_w = \frac{p}{p_0}, \quad (8)$$

kus λ_w on vee aktiivsuskoeffitsient, x_w on vee moolimurd, p on vee osarõhk õhus materjali kohal, p_0 on veeauru osarõhk puhta vee kohal samal temperatuuril. Vee aktiivsuse mõistel põhinevad suhtelise niiskuse etalonid (vt p.2.3).

Vee aktiivsuse mõiste leiab rakendust eelkõige toiduainete tehnoloogias, kus mikroorganismide kasvu kiirust iseloomustatakse erinevate toiduainete vee aktiivsustega. Vee aktiivsuse alandamisega (toiduainete kuivatamine, soola ja suhkru lisamine) on võimalik aeglustada mikrobioloogilise kasvu kiirust ja ühtlasi pikendada toiduainete säilitamise aega.

Tabel 2. Erinevate ainete vee aktiivsusi

Aine	λ_w	x_w	a_w
Küllastunud LiCl vesilahus	0,19	0,57	0,11
Küllastunud MgCl ₂ vesilahus	0,83	0,40	0,33
Toores liha	-	60 ^a	0,98
Kuivatatud liha	-	-	0,7
Kuivatatud makaronid	-	12 ^a	0,5
Keedetud makaronid	-	72 ^a	0,97

^a Kaaluline vee sisaldus %-s.

2.3 Niiskuse etalonid [3]

Odav ja suhteliselt kiire viis niiskustundlikkuse uurimiseks on kasutada niiskuse etalone, mis garanteerivad väikses ruumis etteantud temperatuuril fikseeritud niiskuse. Etalonideks on teatud soolade küllastunud lahused, mis hoiavad kindlat niiskuse sisaldust (vt Tabel 3).

Tabel 3. Greenspan'i kalibratsioonitabel viie enamlevinud soolalahuse jaoks

Küllastatud sool	<i>RH</i> % ($T = 25^0\text{C}$)	<i>RH</i> % ($T = 20^0\text{C}$)
LiCl	11.3 (±0.3)	11.3 (±0.3)
MgCl₂	32.8 (±0.1)	33.1 (±0.2)
Mg(NO₃)₂	53.0 (±0.1)	55.0
NaCl	75.3 (±0.1)	75.5 (±0.1)
K₂SO₄	97.3 (±0.5)	97.6 (±0.5)

Antud töös kasutati niiskusreaktsiooni kalibreerimiseks tabelis 3 toodud soolade küllastatud lahuseid, spektrid registreeriti 20°C juures.

3. VÄRVAINETE KROMISM

3.1 Sissejuhatus värvainete kromismi [4]

Värvaineid defineeritakse kui looduslikke või sünteetilisi orgaanilisi ühendeid, mida kasutatakse mitmesugustele materjalidele (tekstiil, puit, plastmass) värvuse andmiseks, kusjuures värvus oleneb aines (ka pinnalt) hajunud (peegeldunud) või läbinud valguse spektraalkoostisest. Objekti värvuse muutust mingi välise mõjuri toimetel nimetatakse kromismiks, mida võib visuaalselt silmaga jälgida või spektromeetriga mõõta.

Värvainete kromismi on tüpiseeritud vastavalt sellele, milline tegur on kromisminähtuse põhjuseks:

- a) fotokromism – värvaine keemilise struktuuri ja koostise muutus valguse toimetel;
- b) termokromism – aine värvus sõltub temperatuurist;
- c) elektrokromism – elektroaktiivses materjalis toimub värvimuutus molekuli oksüdeerumisel või redutseerumisel;
- d) solvatokromism – värvaine lahuse neeldumis – ja kiirgusspektrite sõltuvus lahusti polaarsusest;
- e) ionokromism – ioonse värvaine molekulide ioontasakaalu muutus;
- f) tribokromism – kromismi põhjus seisneb mehhaanilisel hõõrdumisel;
- g) piesokromism – põhjus seisneb mehhaanilisel deformatsioonil, mille põhjustab objektile rakendatud surve.

Antud töö raames keskendutakse solvatokromismi fenomenile. Solvatokroomseid värvaineid kasutades püütakse leida sobivaid tingimusi niiskusetundliku kile valmistamiseks.

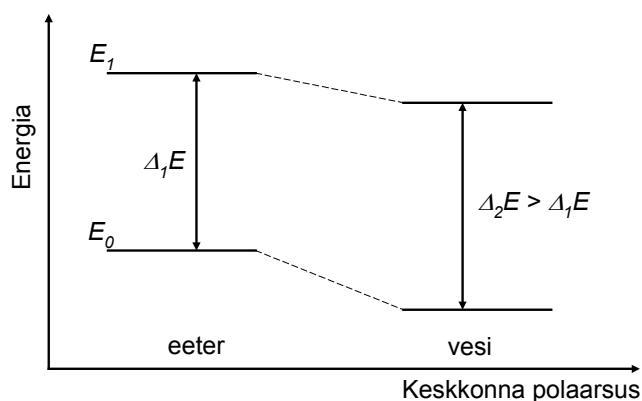
3.2 Solvatokromism

Solvatokromismi defineeritakse kui värvaine lahuse värvimuutust sõltuvalt lahustist (solvendist). Solvatokroomne nihe sõltub elektroonse ülemineku naturist, mistõttu antud mõistet kasutatakse tihti elektronülemineku ($n - \pi^*$, $\pi - \pi^*$ jne) määramiseks orgaanilistes molekulides.

Solvatokromismi efekti ehk neeldumisspektri (spektririba maksimumi) asukoha sõltuvust kirjeldatakse solvendi polaarsuse mõiste abil. Eristatakse negatiivset ja positiivset solvatokromismi, mida iseloomustab vastavalt hüpsokroomne (sinine) ja batokroomne (punane) nihe lahuse polaarsuse kasvamisel. Vastavalt esimesel juhul nihkub spektraalriba lühemate lainepikkuste (suuremate sageduste) poole ja punanihke korral vastupidi. Kõrvuti

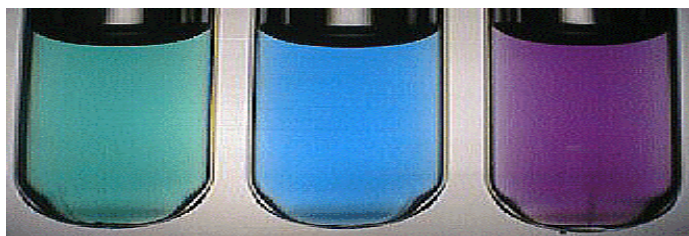
spektri nihkega võib kaasuda ka spektri intensiivsuse muutus, mida tuntakse kui hüperkroomse (intensiivsuse kasvamine) või hüpokroomse (intensiivsuse vähenemine) efektina.

Solvatokromismi seletatakse solvatatsioonienegiatega erinevusega põhi (E_0) ja ergastatud (E_1) seisundite vahel (joonis 3). On leitud, et batokroomne nihe (elektronsiirde energia väheneb) toimub solvendi polaarsuse suurenemisel, sest siis on ergastatud olek polaarsem. Suurema polaarsusega põhiolekule vastab hüpokroomne nihe.



Joonis 3. Solvatokromismi nihke lihtsustatud energiadiagramm, kus E_0 on põhiolek ja E_1 ergastatud olek. $\Delta_2E > \Delta_1E$ vastab hüpokroomsele nihkele, kus elektronsiirde energia suureneb polaarsuse kasvades.

Solvatokromismi nähtust võib lihtsalt demonstreerida lahustades väikse koguse solvatokroomset värvainet erineva polaarsusega värvitutes lahustites nagu on näha joonisel 4. Antud juhul on kasutatud üht tuntumat ja ka käesolevas töös kasutatud solvatokroomset värvainet – betaiin 2,6-difenüül-4-[(2,4,6-trifenüül)-1-püridiinium]-fenolaat (tuntud ka kui $E_T(30)$) (vt alapunkti 5.3.1), mille maksimaalne hüpokroomne nihe 9730 cm^{-1} saadakse selle värvaine vesilahuse korral [5]. Siit tuleneb võimalus värvaine kasutamiseks niiskustundlike materjalide valmistamiseks.



Joonis 4. $E_T(30)$ lahustatult erineva polaarsusega lahustites (polaarsuse suurenedes): roheline atsetoonis, sinine isoamüülalkoholis ja violetne etanoolis, lainepikkuste maksimumid on vastavalt 677 nm, 608 nm ja 550 nm [5].

3.3 Solvatokromismi erinevus vedelas ja tahkes faasis [6]

Kui värvaine molekul viia gaasilisest faasist mingi lahusti vedelasse või tahkesse keskkonda, siis tema neeldumisspektris on jälgitav kas bato- või hüpsokroomne nihe, mida üldiselt tuntakse solvendi nihkena. Spektrinihe on põhjustatud interaktsioonidest värvaine molekuli ja teda ümbritsevate lahusti molekulide vahel. Neid interaktsioone iseloomustavad kaks füüsikalist suurust: molekulide dipoolmoment μ ja polariseeritavus α ning molekulide vahelised interaktsioonid liigitatakse vastavalt tabelis 4 toodud klassifikatsioonile.

Tabel 4. Interaktsioonide klassifikatsioon värvaine molekuli ja lahusti molekulide vahel

Lahusti Värvaine	dipoolmoment μ	polariseeritavus α
dipoolmoment μ	dipool – dipool interaktsioon	dipool – indutseeritud dipool
Polariseeritavus α	lahusti Stark'i efekt	dispersioonijõud

On loodud mitmeid mikroskoopilisi ja ka fenomenoloogilisi mudeleid, mis käsitlevad solvatokromismi eelpooltoodud interaktsioonide põhiselt. Allpool käsitleme kvalitatiivselt solvendi nihet värvaine lahuse jahutamisel tahkesse faasi.

On teada, et lahusti on vedelas faasis polaarsem madalamatel temperatuuridel. Samuti on leitud, et hüppeline solvendinihe ilmneb vedela faasi klaasistumisel. Lahuse kokkutõmbumisel kasvab värvainele mõjuv lahusti Stark'i efekt kui ka dispersioonijõud kahel põhjusel: molekulidevahelised kaugused vähenevad ja lahusti molekulide dipoolmomentid osaliselt korrastuvad. Kui solvendi temperatuur alaneb alla klaasistumistemperatuuri, siis on ülekaalus lahusti dipoolide korrastumine lahuse viskoossuse järsu kasvamisega temperatuuride kitsas vahemikus.

Eelpool kirjeldatud solvatokroomse efekti suurenemine tahkes faasis on oluline mõistmaks olukorda, kus orgaanilisse polümeeri kapseldatud värvaine spektri nihe on jälgitav tingimustel, kus polümeeri veesisaldus on ainult mõni protsenti õhu maksimaalse suhtelise niiskuse juures.

4. GAASIDE TRANSPORT MATERJALIDES

4.1 Põhiseosed gaaside transpordikineetikast

Niiskustundliku kilematerjali analüüsimiseks on olulisel kohal teada gaaside (veeauru) sorptsiooni tahkisesse, sest see annab võimaluse määrata niiskustundliku kile (kui võimaliku niiskusanduri aktiivelemendi) reaktsiooniaega, hinnata polümeerkile omadusi. Difusiooniprotsessi olulisus tehnoloogias ilmneb materjalide valmistamisel, kuna paljud tahke keha reaktsioonid on difusiooni poolt limiteeritud.

4.1.1 Difusioon

Difusioon on aineosakeste soojusliikumisest tulenev protsess, mille tagajärjel füüsikalise segu komponendid jaotuvad tasakaaluliselt [7]. Eristatakse molekulaarset ja konvektiivset difusiooni, milledest vastavalt esimene toimub seisvas keskkonnas ja teises osakeste levimist soodustab keskkonna liikumine. Difundeeruda võivad nii aine enda osakesed kui aines lahustunud võõraine osakesed.

Makroskoopiliselt kirjeldavad osakeste difusiooni Fick'i seadused [8].

Fick'i I seadus: osakeste voo tihedus difusioonil on võrdeline osakeste kontsentratsiooni gradiendiga.

$$J = -D \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (9)$$

kus J – osakeste voo tihedus, mis näitab kui suur arv osakesi läbib antud ajavahemiku jooksul difusiooni suunaga ristuvat ühikulist pinda, $\partial C/\partial x$ – kontsentratsiooni gradient, mis näitab kui palju muutub antud osakeste kontsentratsioon vaadeldavas suunas pikkuse ühiku võrra, D – difusioonikoefitsient, mis on võrdeteguriks osakeste voo tiheduse ja kontsentratsiooni gradiendi vahel. Antud juht kirjeldab olukorda, kus difusiooniallikas on lõpmatu. Mida rohkem muutub mingisuguses suunas kontsentratsioon, seda rohkem osakesed liiguvad antud suunda.

Fick'i II seadus kirjeldab olukorda, kus difusiooniprotsess pole statsionaarne ajas,

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right). \quad (10)$$

Kuna antud uurimustöös on oluline difusioon polümeerides, siis võib öelda, et polümeerides vastab difusiooniprotsess Fick'i seadustele tingimusel, kui difundeeruvate molekulide difusioonikiirused on tunduvalt aeglasemad kui polümeeri ahela relaksatsiooniaeg.

4.1.2 Difusioon polümeerides [9]

Kuna polümeere kasutatakse erinevates tehnoloogia valdkondades – kontaktläätсед, kaitsekihid, andurid jne, siis oluline aspekt on teada gaaside sorptsiooni iseärasusi polümeerides.

Polümeerides vaadeldakse difusiooniprotsessi, mille käigus toimub väikeste molekulide (hapnik, vesi) ümberpaiknemine soojusliikumise toimetel. Viimastega on seotud näiteks polümeerkilede läbilaskvus, märgamine, pundumine ja lahustumine.

Amorfsetes polümeerides (nt PMMA) võib gaaside transpordikineetikas eristada kolme tüüpi seoseid difundeeruva osakese ja polümeerahela vahel.

a) kui difundeeruva osakese difusioonikiirus on tunduvalt aeglasem kui polümeerahela relaksatsioon, siis on iseloomulik Fick'i seadustele alluv difusioonikineetika,

b) kui difundeeruva osakese difusioonikiirus on suurem kui ahela relaksatsioon,

c) anomaalne või mitte Fick'i seadustele alluv difusioon, kui difusioonikiirus on võrdeline ahela relaksatsiooniga.

Et kindlaks teha, mis tüüpi difusiooniga on tegemist, tuleks analüüsida gaaside sorptsiooni kineetikat väikestel aegadel järgmise valemi abil:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = kt^\alpha, \quad (11)$$

kus M_t/M_∞ – normeeritud difusandi kontsentratsioon ajahetkel t , M_∞ - kontsentratsiooni tasakaaluline väärtus ja k , α – kineetikat iseloomustavad konstandid.

Kui $\alpha = 0.5$, on tegemist Fick'i difusiooniga (a), $\alpha = 1$ on tegu (b) tüüpi ja muudel juhtudel (c) tüüpi difusiooniga.

Gaaside sorptioonil polümeerides on oluline osa murdosalisel vabal ruumalal (*FFV* – *fractional free volume*), mida võib polümeermaatriksis vaadelda kui tühimikke, mis on tekkinud makromolekulide pakkimise ebaefektiivsusest või polümeerahela takistatud relaksatsioonist viskoosses keskkonnas. *FFV* võib ruumis jaotuda ümber polümeerahela soojusliikumise tõttu.

Osakeste difusioonil võib eristada difusiooni läbi pooride ja molekulaarset ülekannet segmentide ja külghelate liikumise vahendusel. Antud töös vaadeldakse veeauru

difusioonikineetikat polümeerkillesse, mida võib käsitleda kui kahest komponendist koosnevat süsteemi (polümeerkile ja vee molekulid). Difundeeruv osake (vee molekul) on väga väike, mistõttu võib difusiooni vaadelda lihtsustatult kui osakeste liikumist maatriksi püsivamate ja ajutiste pooride vahel, kuhu antud osake mahub.

Vaba ruumala ja transpordiomaduste ning makroskoopiliste tegurite vahel on amorfsetes polümeerides korrelatsioon. Kui vaba ruumala osakaal suureneb, siis läbilaskvus- ja difusioonikoefitsiendid kasvavad ning vastavad aktivatsioonienergiad kahanevad. Üldiselt kehtib seos, et mida väiksem on osake ja suuremad ning arvukamad on tühikud, seda suurem on difusioonikiirus. Temperatuuri tõstmisel kasvab difundeeruva aine läbimineku kiirus ainet. Osakeste liikumisvabadus sõltub ka interaktsioonist polümeeriga, mida võib lihtsustatult vaadelda kui liikumise hõõrdetakistust, kus tugevalt interakteeruvad osakesed difundeeruvad aeglasemalt.

4.1.3 Gaaside sorptsioon polümeerides

Gaasi tasakaaluline kontsentratsioon polümeeris on avaldatav seosega (eeldades ideaalset gaasi):

$$C = S \times f = S \times \varphi \times p \cong S \times p, \quad (12)$$

kus C – gaasi kontsentratsioon polümeeris, S – sorptsiooni- või lahustuvuskoefitsient, f – fugatiivsus, φ – fugatiivsuskoefitsient, p – gaasi rõhk polümeeri kohal. Ideaalgaasi korral on $\varphi = 1$, mistõttu gaasi tasakaaluline kontsentratsioon polümeeris on võrdne lahustuvuskoefitsiendi ja rõhu korrutisega.

Henry tüüpi sorptsioonil on gaasi tasakaaluline kontsentratsioon polümeeris avaldatav

$$C = k_D \cdot p, \quad (13)$$

kus k_D – Henry seaduse lahustuvuskoefitsient, p – aururõhk materjali pinnal.

Kui vastasmõju polümeeri ja gaasi molekulide vahel on nõrk võrreldes polümeeri makromolekulide vahelise vastasmõjuga, siis süsteem käitub ideaalselt ja allub Henry seadusele, mille korral kontsentratsioon on lineaarses sõltuvuses gaasi rõhust ja võrdetegur võrdub lahustuvusega ($k_D = S$).

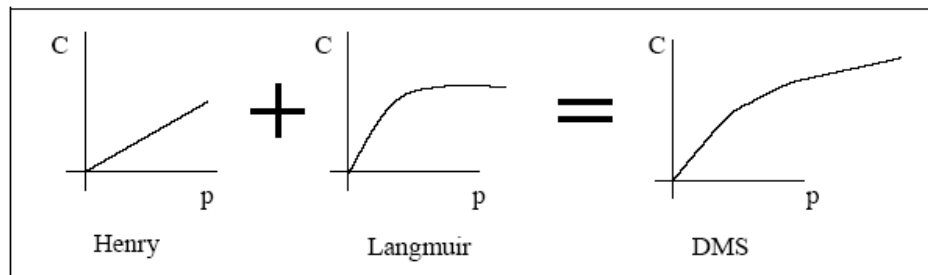
Langmuiri tüüpi sorptsioon: kui polümeer sisaldab teatud lisandeid (dispersseid poorseid osakesi, värvaineid jm), siis on võimalik Langmuiri tüüpi sorptsioon, mis arvestab tühiku täitmiseks vajalikku kompensatsioonitegurit

$$C = C_H \frac{bp}{1 + bp}, \quad (14)$$

kus C_H – tühiku küllastuskonstant, b – tühiku afiinsuskonstant, p – gaasirõhk polümeeri kohal.

Duaalne sorptsioon (DMS – Dual-Mode sorption) on kahe eelneva sorptsioonimudeli kombinatsioon (joonis 5):

$$C = k_D p + C_H \frac{bp}{1 + bp}. \quad (15)$$



Joonis 5. Gaaside sorptsiooni isoterimid polümeerides.

DMS mudel eeldab, et alati on tasakaalus kahte liiki vaba ruumala (või augud) – Henry (tihedalt pakitud alad) ja Langmuiri tüüp (üleliigse vaba ruumalaga mikroaugud).

4.1.4 Difusioonikoefitsient

Difusioonikoefitsient D [cm^2/s] on kineetiline parameeter, mis iseloomustab kui kiiresti difundeeruv osake transporditakse läbi membraani. Antud tegur näitab polümeerides gaasi molekulide mobiilsust.

Erinevate materjalide korral on D väärtused erinevad, sõltudes difundeeruvate osakeste ja materjali vahelistest interaktsioonidest. Üldiselt kehtivad seosed, et difundeeruva osakese suuruse kasvades D kahaneb (kummiliste polümeeride korral mitte nii drastiliselt), sfäärilise kujuga osakese difusioon ei ole nii kiire kui lineaarse või lameda kuju korral.

Difusioonikoefitsient on seotud nii polümeeri ahela mobiilsuse kui vaba ruumalaga ja seda kirjeldab järgmine võrrand:

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-B}{FFV}\right), \quad (16)$$

kus D_0 – konstant, mis on võrdne $D_0 = R \times T \times A_f$ (R – universaalne gaasikonstant, T – absoluutne temperatuur ja A_f – gaasi molekulile iseloomulik konstant, mis sõltub molekuli suurusest ja kujust), B on konstant, mis vastab gaasi molekuli ümberpaiknemiseks vajaliku minimaalsele ruumalale, FFV – murdosaline vaba ruumala.

Vaba ruumala on arvutatav kui

$$FFV = \frac{V - V_0}{V}, \quad (17)$$

kus $V - V_0$ on vaba ruumala, V – polümeeri ruumala antud temperatuuril, V_0 – polümeeri ruumala 0 K juures. Difusioonikoefitsient D kasvab vaba ruumala suurenedes.

Mitteplastifitseeruva süsteemi korral on difusioonikoefitsient sõltuv temperatuurist, mida kirjeldab Arrheniuse tüüpi võrrand

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right), \quad (18)$$

kus D_0 – difusioonifaktor, E_A – aktivatsioonienergia.

4.1.5 Läbilaskvustegur

Läbilaskvustegur P näitab, missugune osa polümeeri pinnale langevast gaasivoost tungib polümeerkilest läbi. Läbilaskvustegur P on võrdne difusiooni (D) ja lahustuvuse (S) koefitsientide korrutisega väljendatult barrierites [$\text{cm}^2\text{SSP}@\text{cm}^3\text{s}$],

$$P = D \times S. \quad (19)$$

Läbilaskvusteguri väärtus sõltub mitmesugustest mõjuritest nagu keskkonningimused (temperatuur, rõhk), (polümeer)materjalist, selle struktuurist jne. P ei sõltu rõhust gaaside korral nagu H_2 , He , N_2 , O_2 märkimisväärselt niikaua kui kehtib Henry seadus. Teiste gaaside korral, mis soodustavad polümeeride plastifitseerumist ja pundumist, kasvab läbilaskvus.

4.1.6 Lahustuvus

Lahustuvus S , mõnikord viidatud ka kui sorptsioonikoefitsient, näitab kui suur osa gaasist sorbeerub läbi membraani tasakaalu tekkimiseni antud rõhul ja temperatuuril. S on termodünaamiline parameeter, mis on seotud gaasi molekulide ja polümeeri vahelistest spetsiifilistest vastasmõjudest. S on sõltuv polümeeri vaba ruumala osakaalust, läbilaskvusest, polümeer – gaas interaktsioonist, elektrontiheduse jaotusest polümeermaatriksis. S on seda suurem, mida tugevamad on interaktsioonid funktsionaalse rühma ja gaasimolekuli vahel.

Lahustuvus kasvab temperatuuri suurenedes ja seda kirjeldab Van't Hoffi tüüpi seos:

$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{RT}\right), \quad \text{kus } \Delta H_S = \Delta H_{\text{kond}} + \Delta H_{\text{segu}} \quad (20), (21)$$

ΔH_S – sorptsioonientalpia või lahuse aurustumissoojus, ΔH_{kond} – gaasi kondensatsiooni entalpia (mis gaaside korral (H_2 , He, N_2 , O_2) on lähedane nullile, kui temperatuur on suurem gaaside kriitilisest temperatuurist), ΔH_{segu} – polümeeri ja gaasi segu aurustumissoojus, mis on positiivne suurus nõrgal interaktsioonil (iseloomulik gaas – polümeer vastasmõjule).

Seega ΔH_S on eelpool mainitud gaaside korral positiivne ja temperatuuri kasvades lahustuvus vastavalt valemile (20) suureneb. Samas kondenseeruvate gaaside (H_2O , CO_2 , NH_3) jaoks on kondensatsiooni entalpia negatiivne ja väärtuselt suurem segu aurustumissoojusest, millest lähtuvalt $\Delta H_S < 0$, seega temperatuuri suurenedes lahustuvus väheneb valemi (20) kohaselt.

S on sõltumatu gaasi rõhust kui kehtib Henry tüüpi lahustuvus.

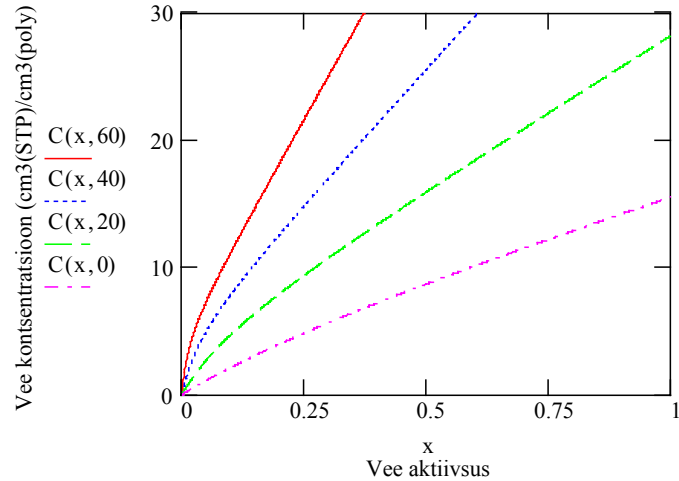
4.1.7 Vee sisaldus polümetüülmetakrülaadis (PMMA) sõltuvalt keskkonna niiskusest

Alljärnevalt arvutame vee sisaldust PMMA-s lähtudes DMS mudelist (valem (15)) ja töös [10] toodud andmetest, mis on saadud gravimeetrisel mõõtmisel temperatuuril $30^\circ C$. Vee kontsentratsiooni C mõõteühikuks on võetud polümeeris sorbeeritud veeauru ruumala standardtingimustel (STP) polümeeri ruumalühiku kohta ($cm^3(STP)/cm^3(poly)$).

Henry lahustuvuskoeffitsient PMMA-s on $k_D = 760 \text{ cm}^3(STP)/\text{cm}^3(poly)\text{atm}$, Langmuir'i afiinsuse parameeter $b = 0.5 \text{ Torr}^{-1}$ ja tühiku küllastusparameeter $C_H = 5 \text{ cm}^3(STP)/\text{cm}^3(poly)$. Eeldame, et polümeeri temperatuurist sõltub ainult Henry lahustuvuskoeffitsient k_D vastaval valemile (20), kusjuures vee sorptsioonientalpia polümetüülmetakrülaadis on saadud $\Delta H_S = -22 \text{ kJ/mol}^{[11]}$. Võrdluseks olgu toodud vee aurustumissoojus $\Delta H_{vap} = 40.8 \text{ kJ/mol}$ temperatuuril $100^\circ C$. Kuna kirjanduses puuduvad andmed Langmuir'i isotermi parameetrite temperatuurisõltuvuse kohta ja Langmuir'i komponendi panus vee sisalduses ei ületa $5 \text{ cm}^3(STP)/\text{cm}^3(poly)$, siis esimeses lähenduses selle temperatuurisõltuvusega ei arvestata.

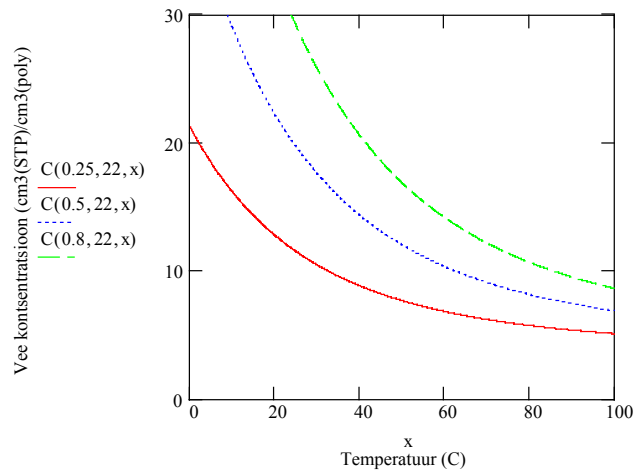
Veesisalduse arvutuste ülempiiriks võetakse vee kontsentratsioon $C = 30 \text{ cm}^3(STP)/\text{cm}^3(poly)$, mis vastab vee kaalulisele sisaldusele polümeeris ca 1.8 %. Teatavasti suurema veehulga korral hakkab PMMA punduma ja kasutatavad sorptsioonivalemid (15) ja (20) enam ei tööta.

Joonisel 6 on toodud vee sorptsiooni isotermid, kus traditsioonilise argumendi, veeauru partsiaalrõhu p_i , asemel on kasutatud vee aktiivsust a_w . On näha, et suuremal vee aktiivsusel kui 0.5 ja toatemperatuurist kõrgematel temperatuuridel võib PMMA hakata punduma, sest vee sisaldus polümeeris ületab juba kriitilise koguse.



Joonis 6. Vee sisaldus PMMAs sõltuvalt ümbritseva õhu vee aktiivsusest e suhtelisest niiskusest. Isothermid vastavad polümeeri temperatuuridele 0, 20, 40 ja 60°C.

Isobaarilist eksperimenti kirjeldavad arvutused on esitatud joonisel 7. Saadud sõltuvused on olemuselt lähedased joonisel 2 esitatud sõltuvustega, kusjuures üheks erinevuseks on nüüd asjaolu, et temperatuuri tõstes niiskuse sisaldus polümeeris läheneb Langmuir'i komponendi väärtusele. Nagu eeldatud, viimane sõltub ainult niiskuse partsiaalrõhust polümeeri ümbritsevas keskkonnas.



Joonis 7. Vee sisalduse isobaarid PMMAs, kui veeauru partsiaalrõhk on konstantne ja määratud toatemperatuuri (22°C) ning ruumi suhtelise niiskusega ($RH = 25\%$ (punane joon), $RH = 50\%$ (sinine joon) ja $RH = 80\%$ (roheline joon)).

Veesisalduse p, T -käitumised on võimalik arvutada ka polüvinüülaketaadi jaoks, mille lahustuvusparameetrite väärtused on lähedased PMMA väärtustele [10], $k_D = 840 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{poly})\text{atm}$, $b = 0.5 \text{ Torr}^{-1}$, $C_H = 5 \text{ cm}^3(\text{STP})/\text{cm}^3(\text{poly})$.

5. VÄRVAINEGA LEGEERITUD POLÜMEERKILEDE VALMISTAMINE

5.1 Töös kasutatavad kemikaalid

Niiskustundlike kilede valmistamiseks kasutatavad kemikaalid on koondatud allolevasse tabelisse 5. Tabelisse on lisatud ka töös kasutatavate kemikaalide lühendid.

Tabel 5. Kasutatavad kemikaalid ja nende lühendid

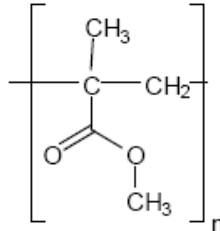
Aine nimetus	Struktuurvalem	Lühend	Molekulmass MW (g/mol)	Ostetud
2,6-difenüül-4-[(2,4,6-trifenüül)-1-püridiinium]-fenolaat	$C_{41}H_{29}NO$	ET(30)	551,69	Aldrich
4-[2,6-difenüül-4-(püridiin-4-üül)-püridiinium-1-üül]-2-6-bis(püridiin-3-üül) fenolaat	$C_{38}H_{26}N_4O$	RD2	554,66	Saadud prof. I.Leito käest
4-dimetüül-amino-4'-nitrostilbeen	$C_{16}H_{16}N_2O_2$	DANS	268,31	Aldrich
Atsetoon	C_3H_6O	-	58,08	Rathburn
1,2-dikloormetaan	CH_2Cl_2	DCM	84,93	Rathburn
Metanool	CH_3OH	-	32,04	Rathburn
Etüleenglükool	$HOCH_2CH_2OH$	EG	62,07	Aldrich
Polümetüülmetakrülaad	$[-CH_2C(CH_3)(CO_2CH_3)-]_n$	PMMA	15 000 19 600* 101 000	Aldrich
Polüvinüülatsetaat	$[-CH(OC(O)CH_3)CH_2-]_n$	PVAc	Medium	Aldrich

* saadud PMMA lehenä, mille MW pole täpselt teada

5.2 Polümeeri valik ja omadused

5.2.1 Polümetüülmetakrülaad

Niiskustundliku materjali põhinaena kasutati polü-(1-(metoksükarbonüül)-1-metüületüleen) (joonis 8), mille monomeeriks on metüülmetakrülaad.



Joonis 8. PMMA struktuurvalem.

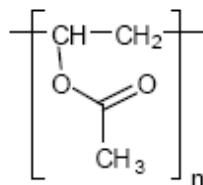
PMMA on akrülaatide klassi kuuluv amorfne läbipaistev kõva termoplast, mille klaasistumistemperatuur on $T_{kl} = 110 - 120^{\circ}\text{C}$ ja murdumisnäitaja vahemikus $n = 1.49 - 1.51$. PMMA levinuim molekulmass on 93 000 ja keskmine tihedus $\rho = 1.19 \text{ g/cm}^3$.

PMMA lahustub erinevates orgaanilistes lahustites, ei lahustu vees.

PMMA valiti niiskustundliku kile põhiaineks, sest ta on odav ja kättesaadav, laialt kasutatav plastikust fiibrite valmistamisel, lisaks väga hea läbipaistvuse ja ilmastiku-kindlusega. Väikese niiskusesisalduse tõttu pole vaja karta polümeeri pundumist. PMMA imab niiskust kuni 1% oma ruumalast. Kõrge klaasistumistemperatuur peaks tagama suhteliselt kõrge eksploatatsioonitemperatuuri (kuni 60°C).

5.2.2 Polüvinüülatsetaat

Polüvinüülatsetaati (joonis 9) saadakse vinüülatsetaadi polümerisatsioonil. PVAc korduva monomeeri molekulmass on 86.09 g/mol.



Joonis 9. PVAc struktuurvalem

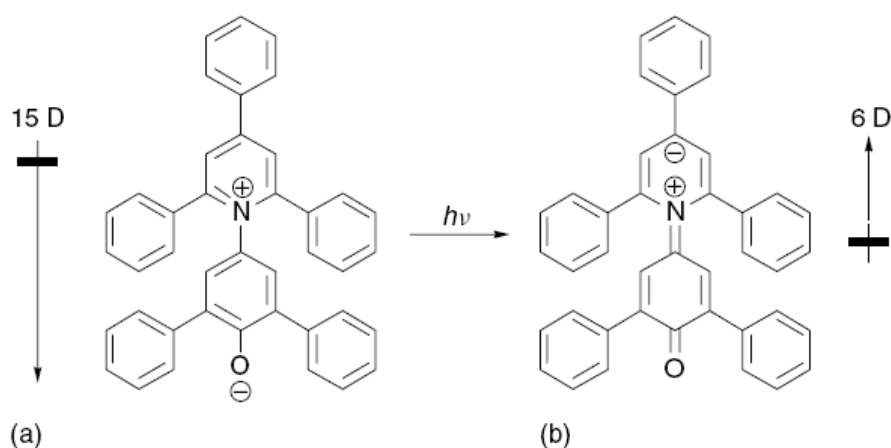
PVAc on läbipaistev graanulite või pulbri kujul müüdav polümeermaterjal, mille klaasistumistemperatuur $T_g = 28 - 30^{\circ}\text{C}$, sulamistemperatuur tüüpiliselt $T_m = 35^{\circ}\text{C}$ (sõltub molekulmassist), tihedus keskmiselt 1.19 g/cm^3 .

Käesolevas töös katsetati PVAc sobivust solvatokroomsete niiskustundlike kilede maatriksina. PVAc on hüdrofiilsem ja imab niiskust rohkem (kuni 2 % massist) kui PMMA.

5.3 Kasutatavad värvained

5.3.1 Reichardt'i värvaine

Üks tuntum negatiivsete solvatokroomsete omadusega molekul on Reichardt'i värvaine ($E_T(30)$), mille keemiline nimetus on betaiin 2,6-difenüül-4-[(2,4,6-trifenüül)-1-püridiinium]-fenolaat. $E_T(30)$ solvatokroomsetel omadustel põhineb ka solvendi polaarsuste skaala. $E_T(30)$ hüpsokroomne nihe on üks suurimaid, muutudes mittepolaarsest difenüüleeter keskkonnast ($\lambda_{\max} = 810 \text{ nm}$) polaarse vee keskkonnani ($\lambda_{\max} = 453 \text{ nm}$) 357 nm [12, 13].

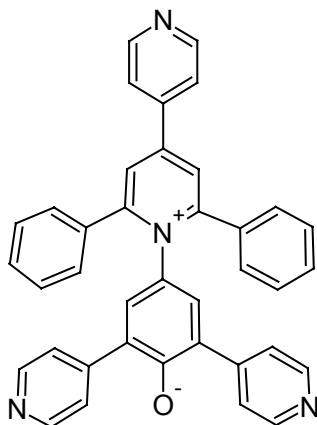


Joonis 10. $E_T(30)$ molekul põhiolekus (a), esimeses ergastatud olekus (b), kus dipoolmomentid on vastavalt 15D ja 6D.

Valguse neeldumisel toimub molekulis laengu ülekandumisega elektronsiire, kus hapniku aatomilt siirdub mitteseotud elektron lämmastiku aatomile. Seega elektronsiirdel kantakse elektronlaeng värvaine negatiivselt laetud poolelt positiivsema laenguga poolele, muutes ergastatud oleku vähem polaarsemaks kui põhiolek ja kuna polaarne lahusti stabiliseerib põhiolekut rohkem, siis energia muutus elektronsiirdel kasvab lahusti polaarsuse kasvades.

5.3.2 Reichardt'i värvaine derivaat RD2

Kuna $E_T(30)$ lahustuvus on mitmesugustes UV-VIS spektroskoopia jaoks olulistes keskkondades väike, siis on sellest sünteesitud paremini lahustuvaid derivaate. Üks nendest on 4-[2,6-difenüül-4-(püridiin-4-üül) püridiinium-1-üül]-2,6-bis(püridiin-3-üül)-fenolaat (RD2, joonis 11), kus molekulstruktuuris on kolm fenüülrühma asendatud püridiini molekulidega.

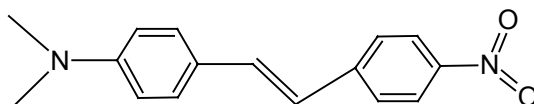


Joonis 11. Reichardt'i värvaine derivaadi (RD2) molekulstruktuur

RD2 värvaine lahuse keskkonna polaarsuse kasvades benseenist metanoolini muutub neeldumisriba maksimumi asukoht lainepikkuste vahemikus 824 nm kuni 514 nm (s.o. $\Delta\lambda = 310$ nm) [13].

5.3.3 4-dimetüülamino-4'-nitrostilbeen

4-dimetüülamino-4'-nitrostilbeen (DMAN) on fluorestseeruv solvatokroomne värvaine, mille molekulstruktuur näeb välja järgmine (joonis 12):



Joonis 12. DMAN molekulstruktuur

Antud värvaine on luminesitseeruv, mistõttu saaks niiskusreaktsiooni uurida luminescentskiirguse kaudu. Luminescentskiirguse registreerimisel põhineva andurelemendi tundlikkus on oluliselt suurem kui neeldumisel baseeraval, seega oleks sellest värvainest valmistataval sensorelemendil oluliselt suurem praktiline tähtsus.

5.4 Polümeerkilede valmistamine

Polümeerkilede valmistamiseks on vaja leida optimaalsed tingimused, et saadav kile oleks piisava optilise tihedusega, homogeenne, „paraja“ paksusega, sest sellest sõltuvad kile spektraalsed omadused, molekulide (antud juhul vesi) difusioonikiirus. Seega tuleb katseliselt leida sobiva viskoossuse ja kontsentratsiooniga polümeeri ja värvaine vahekord, mis täidaks eelnimetatud kriteeriumeid.

Polümeerkile valmistamise meetodikaid on mitmeid – peamised on värvilahuse pipeteerimine/valamine mingisugusele alusele (nt polümeer, klaas), sukelduspindamise meetod (*dip-coating*), vurr-katmine (*spin-coating*). Käesolevas töös on polümeerkiled valmistatud pipeteerimise teel klaasalusele, mis on kõige lihtsam kile valmistamise viise, ent annab täiesti rahuldava homogeensuse ja paksuse ning optilise tihedusega kiled antud uurimustöö jaoks. Aluselt on seejärel kile maha kooritud ja mõõdetud nn vabalt seisva (*free standing*) kile niiskusreaktsioone.

5.4.1 Reichardt'i värvainega E_T(30) legeritud polümeerkiled

Tavatingimustel E_T(30) ei lahustu mittepolaarsetes lahustites, seega värvaine jaoks sobiv lahusti peaks olema võimalikult vähepolaarne, kuid lahustama antud värvainet. Värvaine lahustati dikloormetaanis (DCM), kuid prooviti ka atsetooni. Esimene lahusti on vastavalt vähempolaarsem (dipoolmomendid 1,14 D ja 2,69 D) [14], kuid mõlemad lahustavad värvainet hästi. Saadud värvaine lahused olid tumerohelise värvusega, kirjanduse andmetel atsetoonis $\lambda_{\max} = 677$ nm [5], DCM-is $\lambda_{\max} = 700$ nm [15].

PMMA lahustati DCM-s, mis lahustab antud polümeeri kiiresti ja efektiivselt ning sellisel juhul on nii värvaine (lahustatult DCM-is) kui polümeer samas keskkonnas.

5.4.1.1 E_T(30)/PMMA klaasalusele valmistatud kiled

E_T(30) ja polümeermaatriksi omavahelist vahekorda varieeriti, et leida optimaalsed tingimused polümeerkile jaoks. Katsetati erineva molekulmassiga PMMA sobivust kile põhiainena – optimaalseim molekulmass on 101 000 g/mol, kuna madalama MW-ga kiled tulid klaasalusele valmistatult väga rabedad, mõranesid ja ei võimaldanud neeldumisspektrit mõõta (v.a Petrie tassile valmistatud kile (p.5.4.1.2)).

Töös toodud neeldumisspektrid on mõõdetud järgnevalt valmistatud kilega: ~ 0,1 g (täpsusega 0,1 mg) polümeeri ja 1 mg värvainet lahustati 1 ml DCM-is, segati hoolikalt. Kile valmistamine toimus mikropipetiga vajaliku koguse (~ 1 ml) lahuse kandmisega eelnevalt

pestud $1 \times 1 \text{ cm}^2$ klaasalusele, mis jäeti seejärel kuivama. Moodustunud rohelised kiled kuumutati 15 min 60°C juures, et kilest väljutada lahusti jääke ja õhust kogunenud niiskust. Saadud kiledega mõõdeti niiskusreaktsioone, mille tulemused on välja toodud peatükis 6. Vabalt seisva kile paksuseks mõõdeti digitaalse nihikuga $80 \text{ }\mu\text{m}$ (nihiku täpsus $10 \text{ }\mu\text{m}$).

5.4.1.2 $E_T(30)$ /PMMA Petrie tassile valmistatud vabalt seisvad kiled

2 ml DCM-s lahustati $\sim 30 \text{ mg}$ PMMA-d ($MW = 19\,600 \text{ g/mol}$) ja 2 mg $E_T(30)$ lahustati 1 ml atsetoonis. Kokku valatud lahuseid töödeldi 10 minuti jooksul ultrahelivannis värvaine jääkide lahustamiseks ja segu ühtlustamiseks. Eelpool toodud vahekorras valmistatud polümeeri – värvaine lahus valati Petrie tassile ja jäeti kuivama kaheks ööpäevaks. Solventide aurustumise järel kuumutati alust kilega 15 min 60°C juures ahjus, et kilest väljutada lahusti jääke ja õhust kogunenud niiskust.

Petrie tassilt eemaldati skalpelli abil $\sim 1 \text{ cm}$ küljelaiusega kile tükk spektroskoopilisteks mõõtmisteks. Digitaalse nihikuga mõõtes saadi kile paksuseks ca $20 \text{ }\mu\text{m}$. Saadud kile neeldumisspektrid on välja toodud töös [11], difusioonikineetika analüüsitulemused punktis (6.5).

5.4.2 Reichardt'i värvainega RD2 legeritud polümeerkiled

RD2 ja PMMA ($MW=101\,000 \text{ g/mol}$) lahustati mõlemad DCM-is, PVAc korral aga atsetoonis. Saadud värvaine lahused olid samuti tumerohelise värvusega. Kiled valmistati analoogselt punktis 5.4.1.1 tooduga klaasalusel, millelt seejärel kile maha kooriti.

RD2/PMMA kile niiskusreaktsioonid on mõõdetud kilega, mille polümeeri värvaine vahekord on sama (100:1), mis $E_T(30)$ /PMMA-ga ($\sim 0,3 \text{ g}$ polümeeri ja 3 mg värvainet lahustati 3 ml DCM-is), kile paksuseks mõõdeti digitaalse nihikuga $100 \text{ }\mu\text{m}$.

RD2/PVAc kile polümeeri värvaine vahekord on sama, mis eelpool toodud, ent lahustina kasutati atsetooni. Kile paksuseks mõõdeti $100 \text{ }\mu\text{m}$.

Saadud kiledega mõõdetud niiskusreaktsioonid on välja toodud peatükis 6.

5.4.3 4-dimetüülamino-4'-nitrostilbeeniga legeritud polümeerkiled

1 mg DMAN ja $\sim 0,1 \text{ g}$ PMMA-d lahustati DCM-is. Kiled valmistati analoogselt p.5.4.1.1. Saadud oranži kile paksuseks mõõdeti $90 \text{ }\mu\text{m}$. Antud polümeerkilega on mõõdetud stilbeeni neeldumisspektri ja luminesentsi intensiivsuse sõltuvus keskkonna suhtelisest niiskusest (tulemused eksperimentaalselt, punktis 6.4).

6. SPEKTROSKOOPILISED MÕÕTMISED

6.1 Neeldumisspektrite mõõtmine

Valguskiire läbimisel aines selle intensiivsus peamiselt neeldumine tõttu alati kahaneb vastavalt Beer-Lambert'i seadusele

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-kC}, \quad (22)$$

kus T on läbilaskvus, I_0 – pealelangeva valguse intensiivsus, I – läbinud valguse intensiivsus, C – kontsentratsioon (mol/L), k – konstant (antud juhul $k = \epsilon d$, kus ϵ on molaarne absorbeeritavus ($\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}\text{L}$)), d on ainekihi paksus (cm)). Neeldumine A on antud valemist lihtne tuletada:

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot d \cdot C. \quad (23)$$

Valmistatud objektide neeldumisspektrite mõõtmiseks kasutati firma Jasco spektrofotomeetrit, mudel V-570. Neeldumist mõõdeti vahemikus 350-850 nm, kiirtekimbu spektraalseks laiuseks valiti 2 nm, punkte registreeriti 1 nm järel ja registreerimiskiiruseks valiti 200 nm/min.

Joonis 13. Polümeerikilede neeldumisspektrite niiskustundlikkuse mõõtmine spektrofotomeetril V-570 (Jasco) ja kvartsküvett koos niiskuseanduriga HygroPalm.

Niiskusesisalduse kontrollimiseks kasutati firma Rotronic mahtuvuslikku niiskusandurit HygroPalm-1, mille mõõtepea otsa oli kinnitatud spektrofotomeetri küvett. Küvetis olev proovikile oli asetatud roostevaba plekist kilehoidjasse.

Suhtelist niiskust mõõteküvetis varieeriti kolmel viisil:

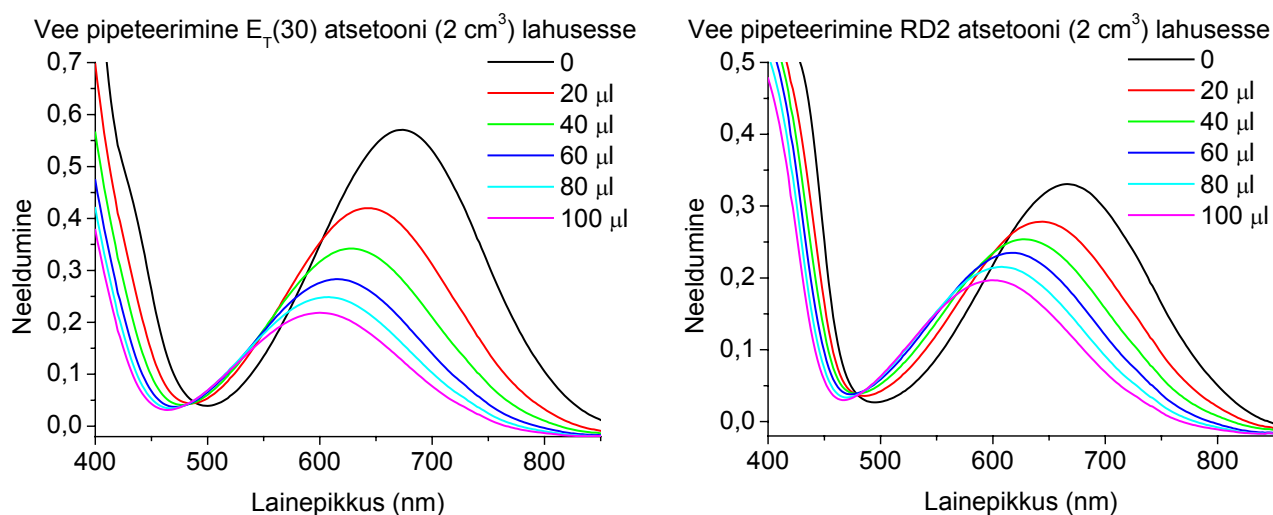
- küvetist lasti läbi vee – etüleenglükooli gaasifaasilist segu kindlas vahekorras e. isotermline eksperiment (eksperimentaalandmed alapunktis 6.3.1);
- küllastatud soolalahuste kasutamine e. konstantse suhtelise niiskusega eksperiment (tulemused alapunktis 6.3.2);
- temperatuuri muutmine konstantsel veeauru partsiaalrõhul e. isobaariline eksperiment (eksperimentaalandmed alapunktis 6.3.3).

6.2 Lahuste neeldumisspektrid

Solvatokroomsete värvainetega mõõdeti lahuste neeldumisspektrid atsetoonis. Atsetooni lahustele lisati seejärel vett teatud kontsentratsioonis, et vaadata, kuidas muutub solvatokroomsete värvainete neeldumisspekter sõltuvalt vee hulgast.

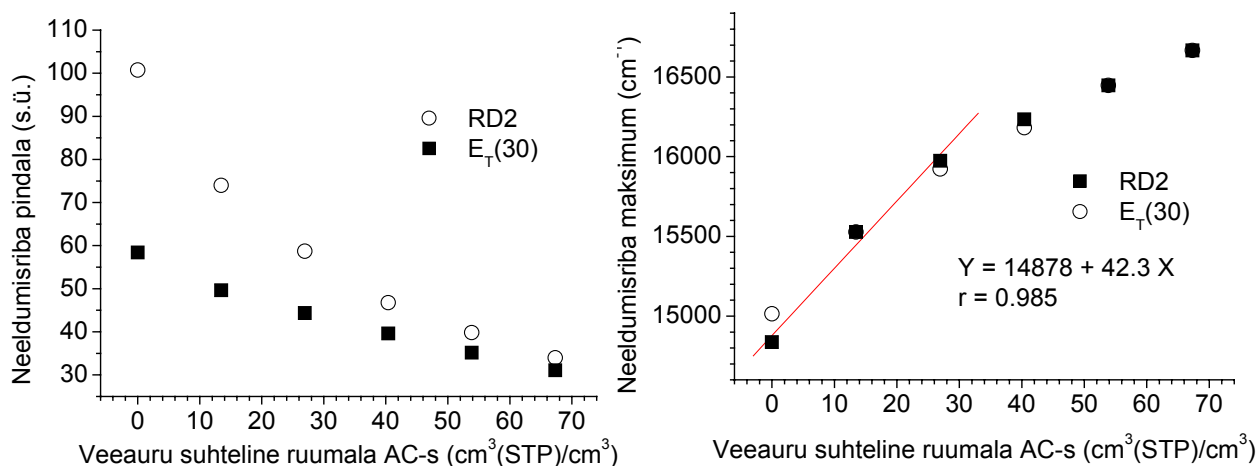
Värvaine ($E_T(30)$ ja RD2) lahustati mõlemad 2 mL atsetoonis. Mõõtmised sooritati 1 cm optilise teepikkusega küvetis. Spektrofotomeetriga registreeriti lainepikkuste vahemikus 400 – 850 nm $E_T(30)$ ja RD2 atsetooni lahuste neeldumisspekterid erineva vee kontsentratsiooni korral (vett lisati 20 μL kaupa). Maksimaalselt lisatud vee kogus oli 100 μL .

Joonisel (14) on välja toodud mõõtmistulemused, kus valguse tugevaim neeldumine vastab veevabale lahusele ja edasi suurendati vee kontsentratsiooni 1 % võrra.



Joonis 14. $E_T(30)$ neeldumisspektrid sõltuvalt vee kontsentratsioonist atsetooni lahuses

Kirjanduse andmetel 1 % vee lisamisel $E_T(30)$ värvainele atsetoonis nihkub spekter ~ 36 nm [16]. Antud töös on nihe võrreldav kirjanduse andmetega (31 nm). Joonisel (15) on välja toodud neeldumisriba pindala ja maksimumi sõltuvus vastavalt vee hulga atsetoonis.



Joonis 15. Hüpsokroomne efekt (vasakul) ja hüpsokroomne nihe (paremal) $E_T(30)$ ja RD2 neeldumisspektrites sõltuvalt vee kontsentratsioonist atsetooni (AC) lahuses

Vee hulk atsetooni lahuses on ümber arvatud veeauru suhtelisele ruumalale atsetoonis, arvestades 1 mooli veeauru ruumalaks 24.26 L (25°C juures), et saadud sõltuvused oleksid võrreldavad mõõtmistega polümeeris. Nimelt mõõdetakse polümeerides vee kontsentratsiooni veeuru ruumalana polümeeris (cm³(STP)/cm³(poly)).

Vee lisamisel värvaine lahusesse jälgiti neeldumisspektri integraalse intensiivsuse mittelineaarset vähenemist ja neeldumisriba mittelineaarset nihkumist lühemate lainepikkuste piirkonda (suurematele sagedustele). Leitud nihkekiirus on ca 42 cm⁻¹ ühikulise veeauru ruumala kohta atsetoonis.

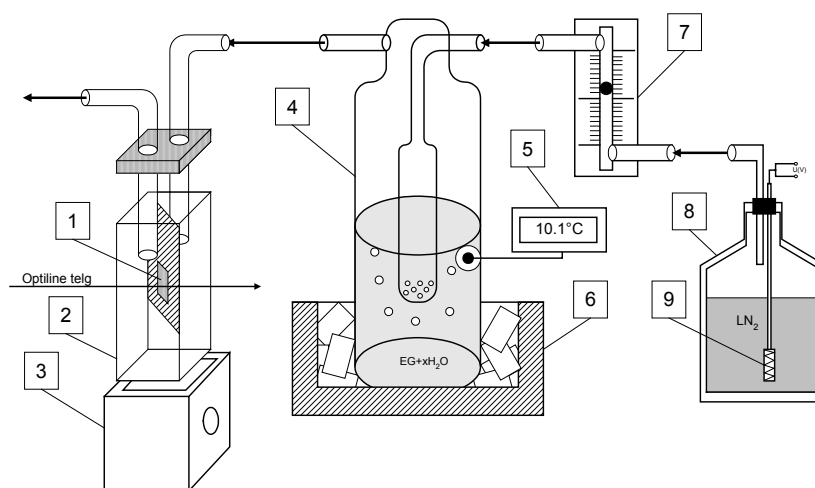
Kui vaadata nüüd mittelineaarset sõltuvust vee kontsentratsioonist neeldumisriba maksimumi järgi (joonis 15, paremal), on näha, et mõlema värvaine puhul on sõltuvus sarnane. Jooniselt võib välja tuua kaks lineaarset piirkonda (alla 30 ja üle 30 osa veeauru ruumalat atsetoonis). Esimeses piirkonnas (< 30 cm³STP/cm³(AC)) on graafiku nihkekiirus suurem, teises väiksem. See võib olla tingitud sellest, et värvaine molekulis tekivad vesiniksidemed ($E_T(30)$ puhul hapniku aatomi ja prootoni vahel, RD2 on lisaks püridiini lämmastikud vesiniksideme võimelised), mis viivad solvatokroomsele nihkele. Teises piirkonnas on värvaine molekulid vesiniksidemed moodustanud ja vee lisamine annab panust üldise keskkonna polaarsuse kasvuks, mistõttu on nihkekiirus väiksem.

Joonisel (15, vasakul) neeldumisriba pindala (inetsiivsus) kahaneb suhtelise niiskuse kasvades, sest värvaine molekulide dipoolmomentide erinevus põhi – ja ergastatud oleku vahel väheneb.

6.3 Vee mõju polümeeri kapseldatud värvaine neeldumisspektritele

6.3.1 $E_T(30)$ /PMMA kile neeldumisspektrite mõõtmine etüleenglükooli ja vee suhte varieerumisel

Suhtelist niiskust mõõterakus on võimalik varieerida muutes etüleenglükooli (EG) ja vee omavahelist vahekorda gaasifaasis isotermiliselt. Töös kasutatav seade on kujutatud alloleval joonisel (16), kus

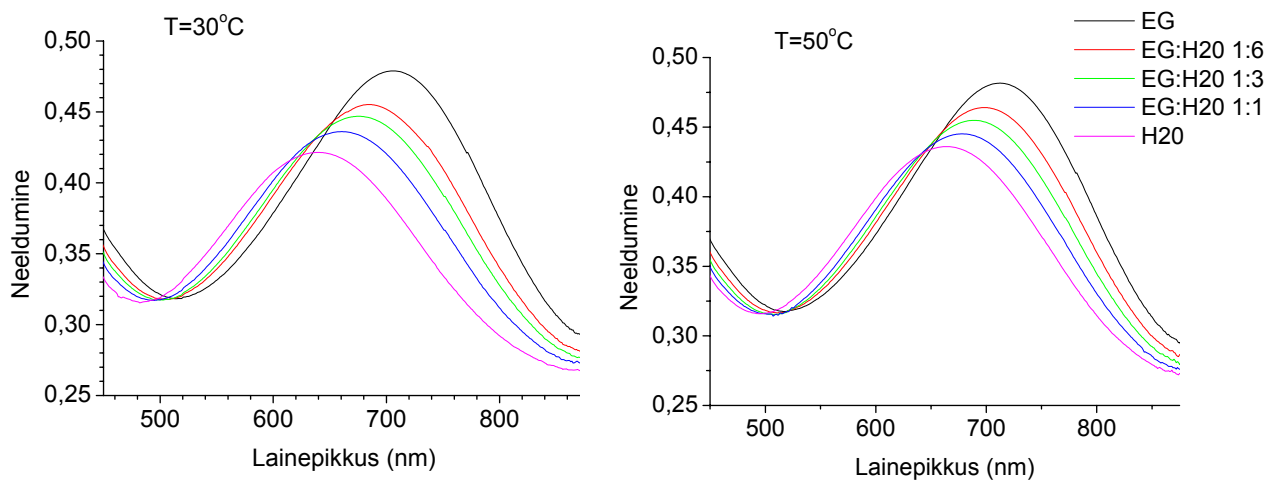


Joonis 16. Mõõteseade suhtelise niiskuse muutmiseks EG ja vee suhte muutmisel

- 1 – uuritav polümeerkile kilehoidjas
- 2 – kvartsküvett (optilise tee pikkusega 1 cm)
- 3 – Peltier' elemendiga termostaat
- 4 – gaasipesupudel (etüleenglükooli ja vee seguga)
- 5 – termomeeter (gaasipesupudelis oleva vedeliku temperatuuri mõõtmiseks)
- 6 – anum jääga
- 7 – N_2 voolukiiruse mõõtja (kuupjalga tunnis)
- 8 – vedela N_2 anum
- 9 – küttekeha.

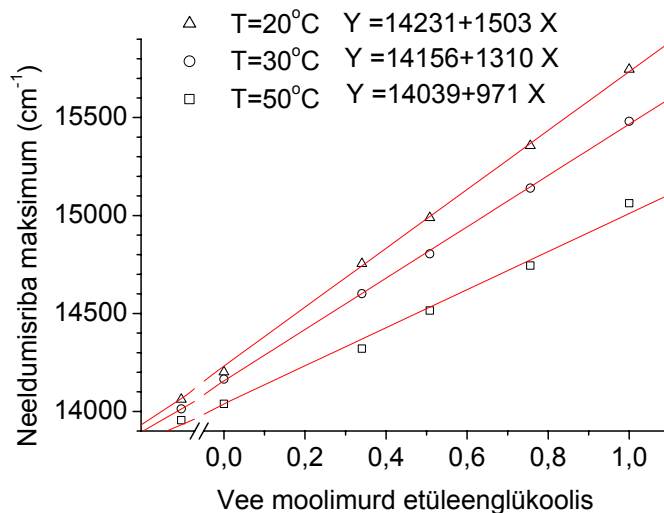
Alloleval joonisel (17) on $E_T(30)$ /PMMA kilega (vt 5.4.1.1) mõõdetud neeldumisspektri muutus erineva vee kontsentratsiooni korral EG-s. Mõõtmised sooritati konstantsel polümeerkile temperatuuril kolmel juhul (50°C , 30°C , 20°C). Esmalt mõõdeti neeldumisspekter ainult EG aurudes (vee moolimurd = 0), seejärel erineva vee hulgaga. Vett lisati

gaasipesupudelisse iga kord 25 ml (EG-i oli gaasipesupudelis 150 ml). Viimasena mõõdeti neeldumisspekter, kui gaasipesupudelisse oli pandud vesi (seega vee moolimurd = 1).



Joonis 17. Neeldumisspektrid vee kontsentratsiooni muutmisel EG-s 30°C (vasakul) ja 50°C (paremal) juures.

Lisatud vee hulk EG lahusesse arvutati ümber vee moolimurruks arvestades lahuste tihedusi (EG $\rho = 0.79 \text{ g/cm}^3$) ja molaarmasse. Joonisel (18) on välja toodud neeldumisriba maksimumi sõltuvus vee moolimurrust (hulgast) EG lahuses kolmel isotermilisel katsel.



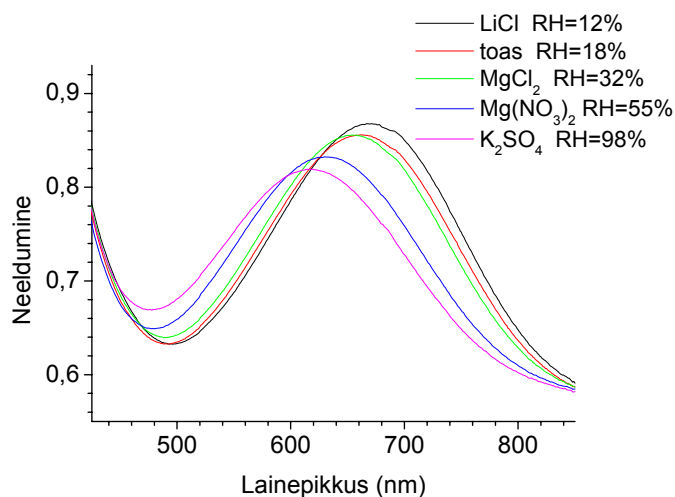
Joonis 18. Vee sorptsiooni isoterm: neeldumisriba maksimumi asukoha sõltuvus vee kontsentratsioonist erinevate temperatuuride juures (20°C, 30°C, 50°C).

Katsepunktid, mis joonisel 18 on kujutatud alla nulli vee moolimurruna EG-s, on mõõdetud N₂ aurudes, vaatamaks, kui palju esiteks mõjutab neeldumisspektrit EG ise ja teiseks hinnata temperatuuri mõju neeldumisspektritele. EG mõjul nihkub neeldumisspekter ~ 5 nm sinisesse, temperatuuri alanemisel 30°C võrra (50°C-lt 20°C-le) ~ 10 nm (temperatuuri mõju on analüüsitud lähemalt punktis 6.3.3.4).

Kuna saadud joonise (18) isoterm on lineaarne, siis võib sellest järeldada, et Langmuiri liige sorptsiooni mudelis 1) on tühine või 2) meie molekulid seda ei tunne. See viib puhtalt Henry tüüpi veemolekulide lahustuvusele polümeerikiles (vt valem 15). Edaspidistes arvutustes ongi arvesse võetud ainult Henry lahustuvust e neeldumisriba maksimumi nihke lineaarset sõltuvust vee hulgast polümeeris.

6.3.2 E_T(30) värvainega legeritud PMMA neeldumisspektrite mõõtmine niiskuse sisalduse muutmisel küllastatud soolalahustega.

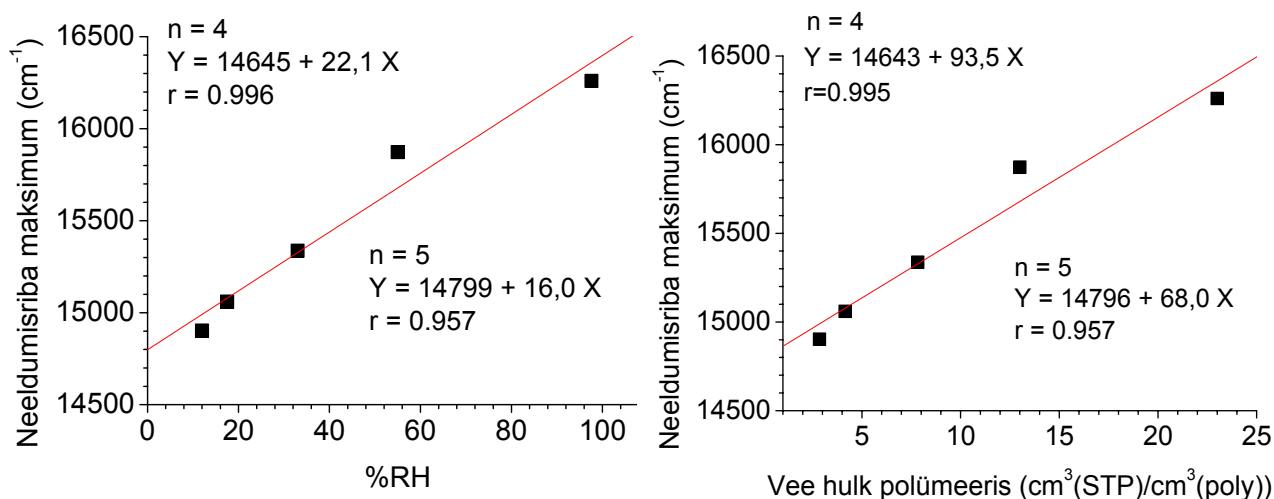
E_T(30) värvainega legeritud PMMA kilede neeldumisspektrite niiskuse tundlikkus mõõdeti küllastatud soolalahuste abil (vt p.2.3). Küveti põhja pipeteeriti ~ 1 ml küllastatud soolalahust ning neeldumisspektrid registreeriti 20°C juures peale tasakaalu saavutumist suletud küvetis (konstantsel suhtelisel niiskusel). Joonisel (19) on välja toodud E_T(30)/PMMA kile (5.4.1.1) neeldumisspektri muutus sõltuvalt keskkonna suhtelisest niiskusest.



Joonis 19. E_T(30)/PMMA kile neeldumisspektrite sõltuvus suhtelisest niiskusest (%RH) kasvades esineb hüpsokroomne nihe ja hüpokroomne efekt).

Suhtelise niiskuse muutumisel 12 – 98 RH% vahemikus toimub spektri nihe ~ 55 nm sinisesse (vastavalt suhtelise niiskuse suurenedes) ja neeldumise intensiivsuse vähenemine

(hüpokroomne efekt) 0,05 neeldumise ühikut. Kui arvestada, et PMMA imab keskmiselt 1 % niiskust (maksimaalse %RH juures), siis võrreldes värvaine lahusega atsetoonis (vt p.6.2) on hüpokroomne efekt väiksem ja hüpsookroomne nihe suurem.



Joonis 20. Neeldumisriba maksimumi asukoha sõltuvus RH%-st (vasakul) ja vee hulgast polümeeris (paremal) E_T(30)/PMMA kile korral.

Neeldumisriba maksimumi sõltuvus suhtelisest niiskusest (joonis 20, paremal) on lineaarne (teatud mõõndustega). Sirge võrrandid läbi kõikide punktide ($n = 5$) ja välja jättes maksimaalsel niiskusel saadud tulemused ($n = 4$) on toodud joonisel (20). Viimase punkti mõõtmisel ei pruugi olla saavutatud tasakaal küvetis (mõõteraku mittehermeetilisuse tõttu) ja % RH on tegelikult väiksemad. Võrreldes joonise (20, vasakul) saadud sirgeid eelmises p.6.3.1 20°C juures tehtud mõõtmistega (vee moolimurd EG-s on sisuliselt %RH/100), siis nihkekiirused on lähedasemad $n = 5$ korral.

Valemi (15) järgi arvatult (arvestades p.4.1.7 toodud parameetreid ja võttes Langmuiri liikme võrdseks nulliga) on nihkekiirused polümeerkiles võrreldes lahustega ligi kaks korda suuremad.

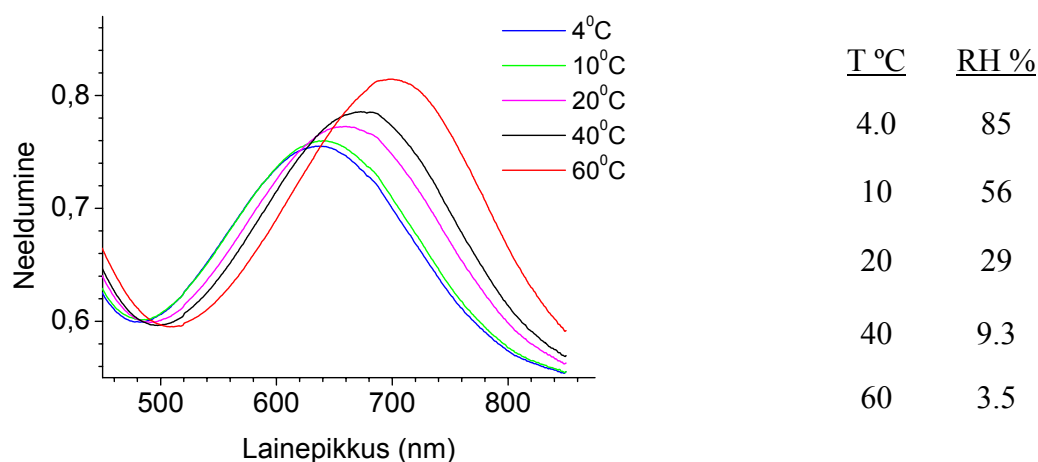
6.3.3 Värvainega legeritud polümeerkilede niiskusreaktsiooni uurimine isobaarilise eksperimendiga.

Teise võimalusena varieerida niiskuse sisaldust on läbi viia isobaariline katse (temperatuuri muutmisel mõõterakus muuta veemolekulide lahustuvust polümeerkiles, suhtelist niiskust). Lahustuvus (S) näitab kui suur osa gaasist sorbeerub läbi membraani tasakaalu tekkimiseni antud rõhul ja temperatuuril. Kuna veeaur on kergesti kondenseeruv

gaas, siis vastavalt Van't Hoffi tüüpi sõltuvusele temperatuuri suurenedes vee lahustuvus väheneb (vt p.4.1.6, 4.1.7) e mida kõrgem on katsetemperatuur, seda väiksem niiskus (% RH).

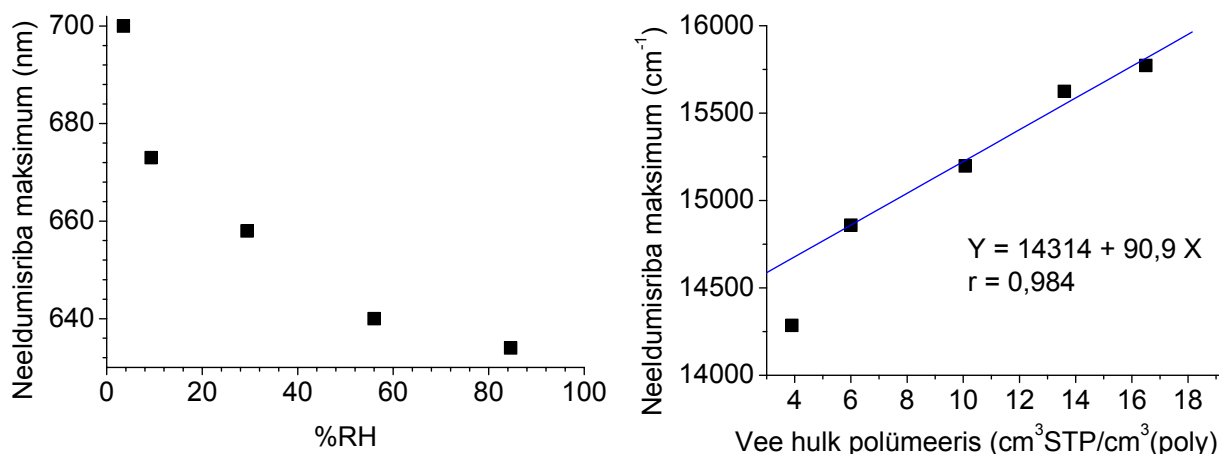
6.3.3.1 $E_T(30)$ /PMMA kiles

$E_T(30)$ värvainega legeeritud PMMA kilede niiskusreaktsioon isobaarilisel mudelil on välja toodud joonisel (21). Kile asetati küveti ja mõõdeti neeldumisspektrid erinevate temperatuuride juures. Eelpool toodud seoste (vt p.4.1.7) kaudu arvutati temperatuurile vastavad niiskused arvestades toatemperatuuri ja – niiskust (käesoleva katse ajal 22°C, 26 %).



Joonis 21. $E_T(30)$ /PMMA kile neeldumisspektrite sõltuvus polümeeri lahustuvuse mudelil erinevatel temperatuuridel

Joonisel (22) on toodud neeldumisriba maksimumi sõltuvus vee hulgest.



Joonis 22. $E_T(30)$ /PMMA kile neeldumisriba maksimumi asukoha sõltuvus %RH-st (vasakul) ja suhtelisest vee hulgest polümeeris (paremal).

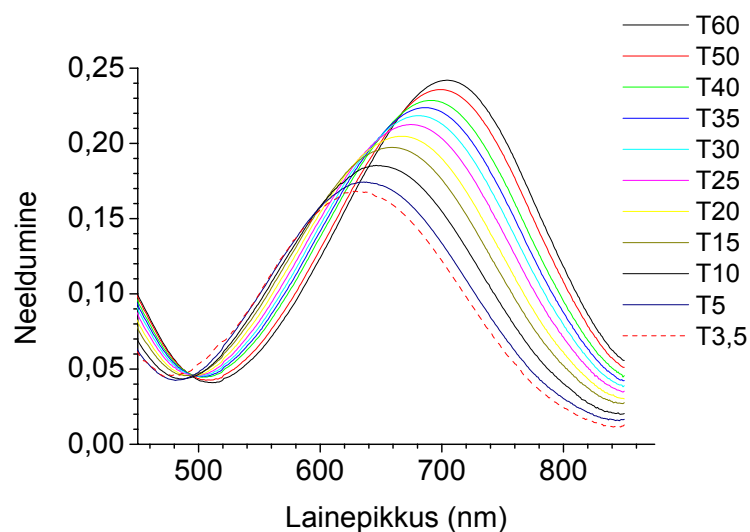
Katsepunktid on lineaarses sõltuvuses vee hulgest polümeeris ka siin (kui kõrvale jätta 60°C juures mõõdetud spekter) ja võrreldavad küllastatud soolalahustega tehtud mõõtmistega. Lineaarse regressioonisirge analüüsil saadud sirge tõusud on lähedased ($n = 4$ korral paremini korreleeruvad) ja spektri algordinaadid sarnased (~ 14300 ja 14700 cm^{-1}).

60°C juures mõõdetud spekter hälbib normaalsest tõenäoliselt seetõttu, et värvainega legeritud polümeerkiles esineb nn termoeffekt (selle mõju analüüsist lähemalt p.6.3.3.4), mille mõjul nihkub spekterimaksimumi asukoht pikemate lainepikkuste poole. Seega eksperimentaalselt saadud maksimum võiks tegelikkuses olla lühemal lainepikkusel.

6.3.3.2 RD2/PMMA kiles

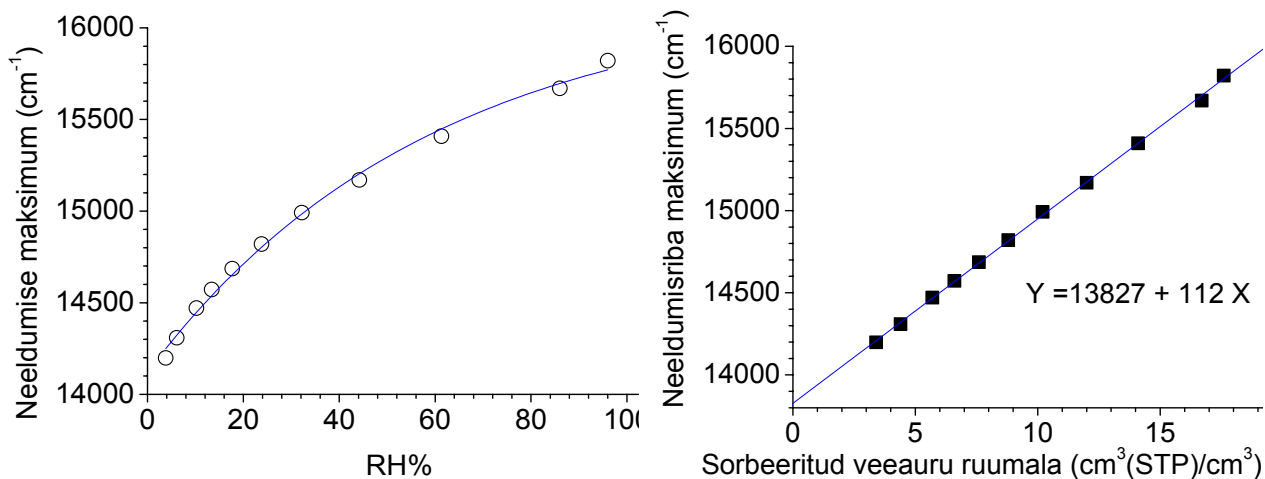
RD2/PMMA kile korral muudeti polümeerkile temperatuuri vahemikus 60 – 3,5°C (allpool algab kondenseerumine). Toatemperatuur oli mõõtmise hetkel Hygropalm niiskuseanduriga mõõtes 23.6°C ja $RH = 26 \%$. Alloleval joonisel (23) on välja toodud spektraalriba iseloomulik muutus erinevatel temperatuuridel ja vastavad RH %.

T °C	RH%
60	3.8
50	6.1
40	10
35	13
30	18
25	24
20	32
15	44
10	61
5	87
3,5	97



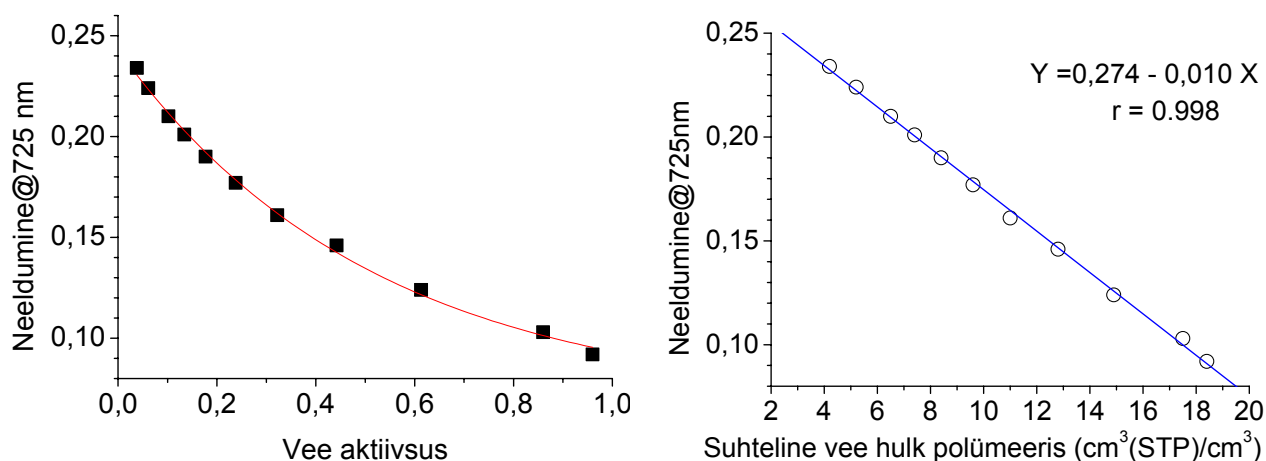
Joonis 23. RD2/PMMA kile spektraalriba iseloomulik muutus temperatuuri muutmisel (paremal) ja temperatuurile vastavad RH% (vasakul), kus maksimaalsele intensiivsusele vastab maksimaalne temperatuur ja minimaalne suhteline niiskus.

Temperatuuri vähenedes (suhtelise niiskuse kasvades) nihkub spektraalriba maksimumi asukoht sinisesse ($\Delta\lambda$ on ca 70 nm) ja spektri intensiivsus väheneb ~ 0.1 ühikut.



Joonis 24. RD2/PMMA kile neeldumisriba maksimumi asukoha sõltuvus %RH-st (vasakul) ja suhtelisest vee hulgast polümeeris (paremal).

Realse niiskuseanduri ergastusallikana tuleks kõne alla mõni punane valgusdiod, mille lainepikkuse juures registreeritaks suhteline niiskus keskkonnas. Selge on see, et valitaval lainepikkusel peaks olema neeldumise intensiivsuse muutus võimalikult suur, sest sellest sõltub niiskuseanduri tundlikkus. Alloleval joonisel (25) on toodud 725 nm juures saadud neeldumised (vasakul) ja suhteline vee hulk polümeeris (paremal). Võrreldes neeldumisriba maksimumi, joonis (24), ja valitud lainepikkusel saadud iseloomulikke sõltuvusi, on näha sarnast käitumist.

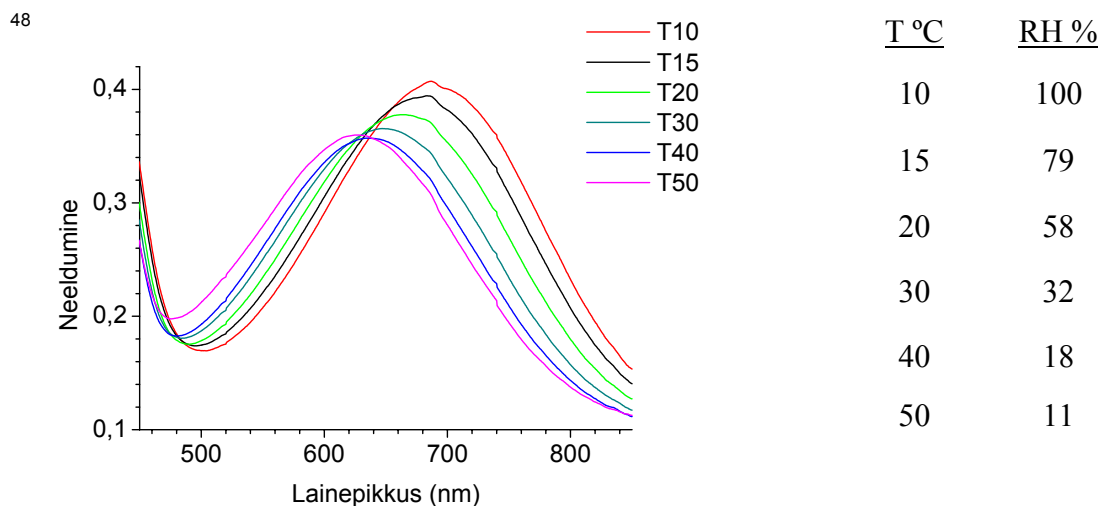


Joonis 25. Neeldumise mittelineaarne kahanemine vee aktiivsuse (suhtelise niiskuse, sest $RH\% = a_w \times 100$) kasvamisel 725 nm juures (paremal) ja vee kontsentratsioonist polümeeris (paremal).

6.3.3.3 RD2/PVAc kiles

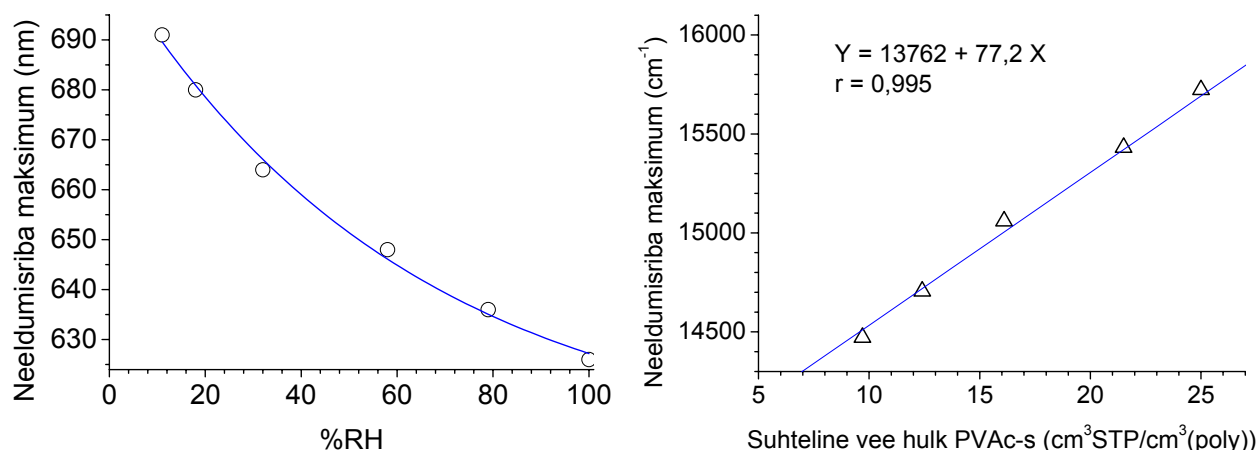
RD2/PVAc kile korral muudeti polümeerkile temperatuuri vahemikus 10 – 50°C. Toatemperatuuriks mõõdeti 23°C ja RH = 48 %.

Joonisel (26) on toodud polümeerkile neeldumisspektrid isobaarilisel eksperimendil suhtelise niiskuse vahemikus 11 – 100 %. Maksimaalsel niiskusel tekib kile pinnale kondensatsioonvesi, mistõttu neeldumise intensiivsus kasvab (vastupidiselt normaalsele).



Joonis 26. RD2/PVAc kile neeldumisspektrite sõltuvus isobaarilisel katsel, kus suurimale neeldumisele vastab maksimaalne temperatuur ja minimaalne % RH.

Alloleval joonisel (27) on välja toodud, kuidas sõltub neeldumisriba maksimum suhtelisest niiskusest ja suhtelisest vee hulgast PVAc-s.



Joonis 27. Neeldumise mittelineaarne kahanemine suhtelise niiskuse kasvades (vasakul) ja vee kontsentratsioonist polümeeris (paremal).

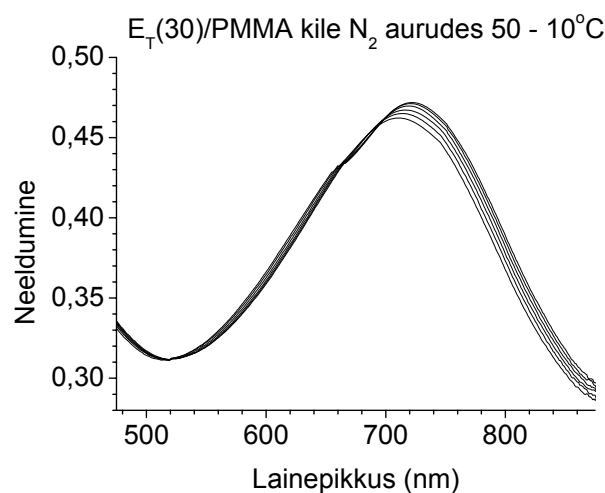
Nagu joonistelt (27) näha, on sõltuvused võrreldavad PMMA maatriksis tehtud mõõtmistega. Suhtelise niiskuse suurenedes neeldumisriba maksimum nihkub lühemate lainepikkuste poole mittelineaarselt ja neeldumisriba maksimum on heas lineaarses korrelatsioonis ($r = 0.995$) suhtelisest vee hulgast polümeeris. Nihkekiiruseks saadi 77 cm^{-1} suhtelise vee hulga kohta polümeeris, mis on lähedane PMMA-s saadud tulemustele.

6.3.3.4 Termoefekti uurimine

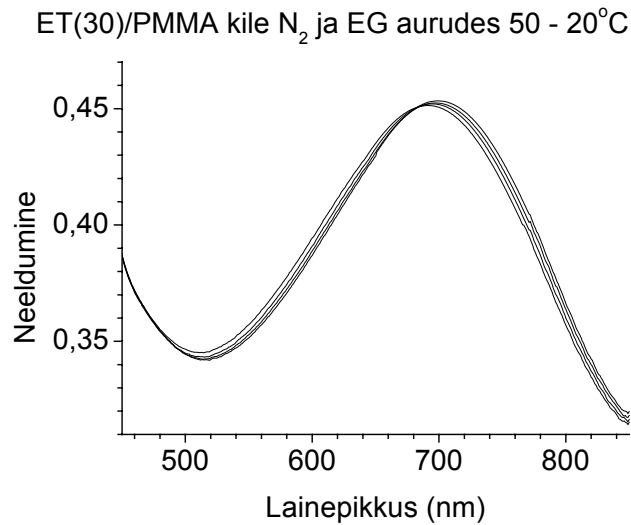
On leitud, et Reichardt'i värvaine on termokroomne [17], mistõttu temperatuuri muutmisel polümeerkile niiskusreaktsiooni uurides tuleb analüüsida termoefekti, selle ulatust. Eelpool toodud katsed (p 6.3.2) on näidanud samuti polümeerkilede temperatuuri tundlikkust. Antud peatükis vaadeldaksegi erinevate mõõtmismeetoditega, kui oluliselt mõjutab temperatuur sensorelemendi mõõtekarakteristikuid.

Termoefekti uuriti kahel viisil: esiteks hoiti objekti kuivas keskkonnas (N_2 aurude läbijuhtimisel) ja teiseks N_2 ja EG keskkonnas. Temperatuuri alandati iga kord 10°C intervalliga. Joonisel (28) on toodud $\text{E}_T(30)/\text{PMMA}$ kile neeldumisspektrite sõltuvus temperatuurist N_2 keskkonnas temperatuurivahemikus $10 - 50^\circ\text{C}$. Joonisel (29) on vastavad sõltuvused toodud $\text{N}_2 : \text{EG}$ aurudes temperatuurivahemikus $20 - 50^\circ\text{C}$ (alla 20°C algab EG kondensatsioon).

Spektraalriba maksimumi asukoht nihkub sinisemasse temperatuuri alanedes (nihe $\sim 10 \text{ nm}$), mis on võrreldes niiskusreaktsiooniga kordi väiksem. Sama võib väita hüpokroomse efekti kohta.

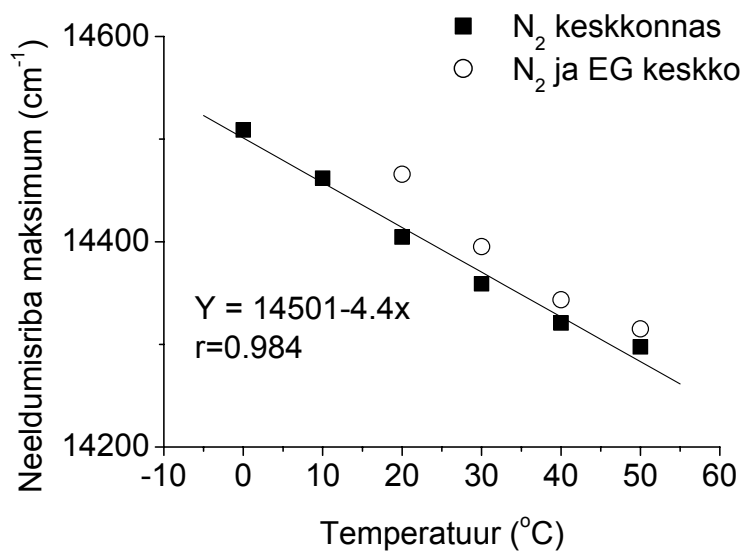


Joonis 28. $\text{E}_T(30)/\text{PMMA}$ kile neeldumisspektrite temperatuuri sõltuvus N_2 aurudes, kus temperatuuri alanedes nihkub spekter lühemate lainepikkuste suunas.



Joonis 29. RD2/PMMA kile neeldumisspektrite temperatuuri sõltuvus N₂ ja EG keskkonnas, kus temperatuuri alanedes nihkub spekter sinisesse.

Kahel viisil mõõdetud polümeerkile temperatuuri sõltuvus on lineaarne (joonis (30)), kus neeldumisriba maksimumi asukoht temperatuuri kasvades nihkub punasesse.



Joonis 30. Erinevatel mõõtmismeetoditel saadud polümeerkilede neeldumisriba maksimumi temperatuuri sõltuvus.

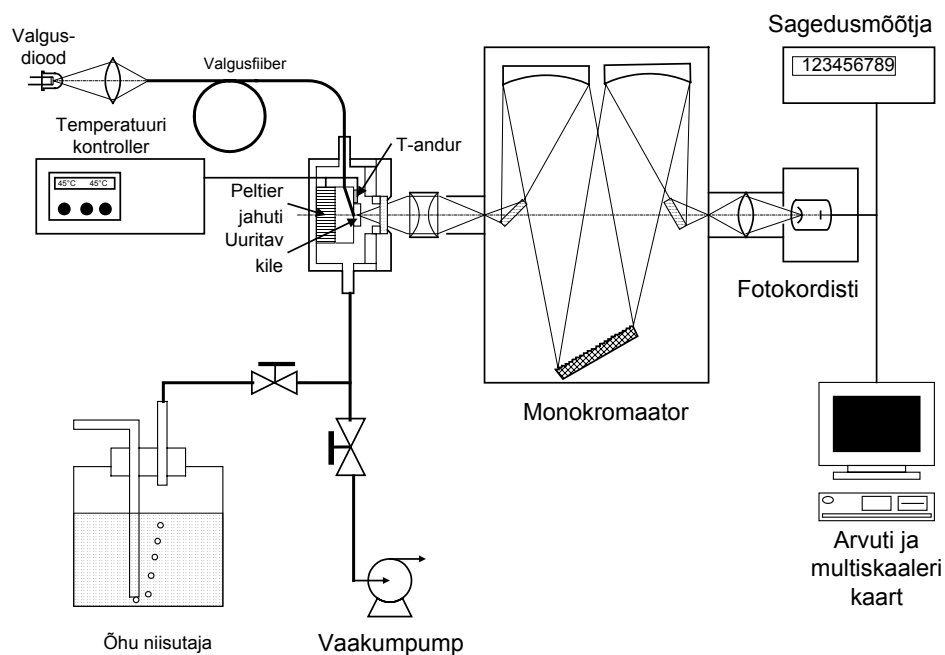
Nii N₂ kui N₂ - EG keskkondades saadud sirge tõusud on omavahel võrreldavad. Keskmiselt nihkub spekter 2 nm temperatuuri tõstmisel 10°C võrra pikemate lainepikkuste poole.

Seega p.6.3.3.1 toodud väide, et 60°C juures mõõdetud neeldumisspektri maksimum peaks asuma lühemal lainepikkusel kui mõõtmistel reaalselt saadi, peab paika. 60°C juures on nihe ~ 12 nm, mis neeldumisriba uueks maksimumiks annab 688 nm.

6.4 DMAN/PMMA kile luminesentspektrite mõõtmine

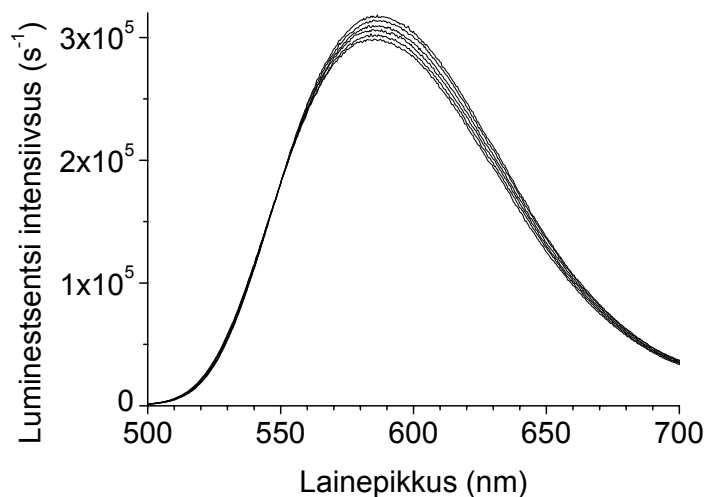
DMAN/PMMA kile luminesentspektreid mõõdeti lainepikkuste vahemikus 500-704.8 nm alloleva seadme abil (joonis (31)). Objekt asetati termostateeritud vaakumkambrisse, kus soojendamiseks või jahutamiseks kasutati Peltier elementi. Kuumutamise ja jahutamise protsessi juhtis temperatuurikontroller CN77000 (Micromega).

Mõõteseade koosneb: monokromaatorist MDR-2 (LOMO), fotokordistist H6240-01 (Hamamatsu) footonite loendamise režiimis ja PC-arvutisse paigaldatud multiskaaleri blokist TOF882-2 (Fastcomtec). Ergastusallikana kasutati violetset valgusdiodi. Ergastava diodvalguse puhastamiseks kasutati sinist SS4 ja neutraalset nõrgendavat NS7 filtreid.

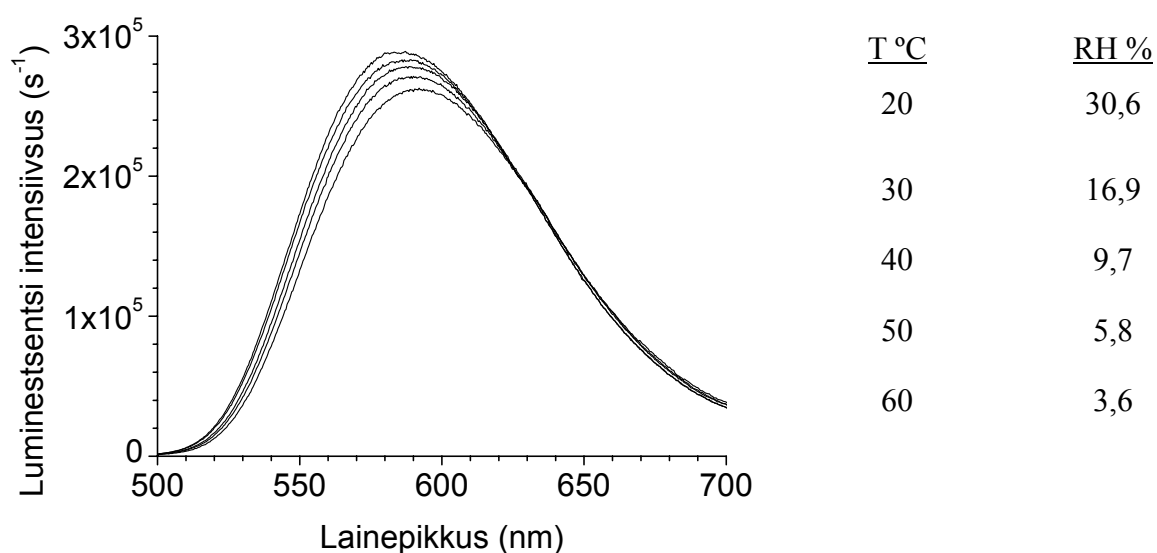


Joonis 31. Luminesentspektrite ja difusioonikineetika mõõtmise seade.

DMAN/PMMA kilega mõõdeti esmalt kuivas keskkonnas (N_2 aurudes) luminesentspektrite temperatuuri sõltuvus (vahemikus 10 – 60°C) iga 10°C järel (joonis (32)). Seejärel juhiti termostateeritud kambrist läbi vee aure (mõõteseade abil, mis on toodud p.6.3.1 joonisel (16)) ja registreeriti niiskes keskkonnas luminesentspektreid 60 - 20°C vahemikus (joonis (33)). Niiskuse kasvades nihkub spektraalriba punasesse (batokroomne nihe) 5 nm võrra antud niiskuste vahemikus.



Joonis 32. DMAN/PMMA kile temperatuuri sõltuvus, kus maksimaalsele intensiivsusele vastab kõrgeim temperatuuripunkt.



Joonis 33. DMAN/PMMA kile niiskuse sõltuvus isobaarilise katsega, kus maksimaalsele intensiivsusele vastab kõrgeim temperatuuripunkt ja minimaalne suhteline niiskus.

Joonistelt (32,33) on näha, et temperatuuri mõjul väheneb ainult luminesentsi intensiivsus, niiskusest sõltuvalt nihkub spektririba punasesse. Suhtelise niiskuse vahemikku saadi isobaarilise katsega muuta ainult kuni 30 % *RH*. Kuna nihe on väike antud niiskuse vahemikus (kõigest 5 nm), siis antud kilega edasisi arvutusi ei tehtud.

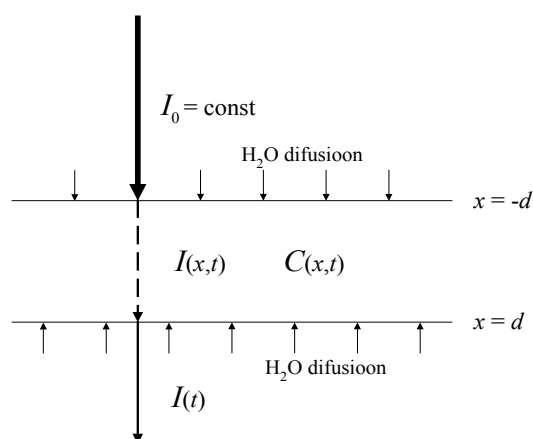
6.5 Difusioonikineetika uurimine

6.5.1 Difusioonikineetika uurimiseks kasutatud optilise mõõtmise aparatuur

Difusioonikineetikat uuriti eelmises punktis toodud mõõteseadme abil. Objekt asetati termostateeritud vaakumkambrisse, millest pumbati õhk välja vaakumpumbaga ja niiske keskkonna tekitamiseks suleti vaakumpumba kraan ning avati niiskusseadeldise kraan. Polümeerkile neeldumise mõõtmiseks kasutati punast valgusdiodi kiirgusmaksimumiga 669 nm.

6.5.2 Polümeerkile niiskusreaktsiooni analüüs

Veemolekulide difusioon ainekillesse ja kilest välja toimub alloleva skeemi kohaselt:



Joonis 34. Niiskusreaktsiooni analüüsi põhimõtteline skeem

Valguskiire intensiivsuse suhteline muutus niiskustundliku kile sügavusel x ja ajahetkel t on:

$$\frac{dI(x,t)}{I(x,t)} = -\alpha(x,t)dx \quad (24)$$

kus $\alpha(x,t)$ on kile neeldumiskoeffitsient. Kile neeldumine on avaldatav vastavalt valemile (23):

$$A(t) = \log \left[\exp \left(- \int_{-d}^d \alpha(x,t) dx \right) \right]. \quad (25)$$

Eespool veendusime, et punase valgusdiodi lainepikkusel väheneb kile neeldumine A lineaarselt sorbeeritud vee hulgaga, mis tunduvalt lihtsustab neeldumise arvutamist:

$$A(t) = A_0 - K \times \int_{-d}^d C(x,t) dx, \quad (26)$$

kus $C(x,t)$ on sorbeeritud vee kontsentratsioon sügavusel x ja ajahetkel t ja A_0 on neeldumine kuivas keskkonnas. Neeldumiskoeffitsient valemis (25) avaldub nüüd:

$$\alpha(x, t) = \alpha_0 - \frac{K}{2d} C(x, t), \quad (27)$$

kus α_0 on neeldumiskoeffitsient veevabas kiles.

Fick'i teise seaduse (10) lahend sorbeeritud vee hulgalet on difusiooni pikkade aegade korral [8]:

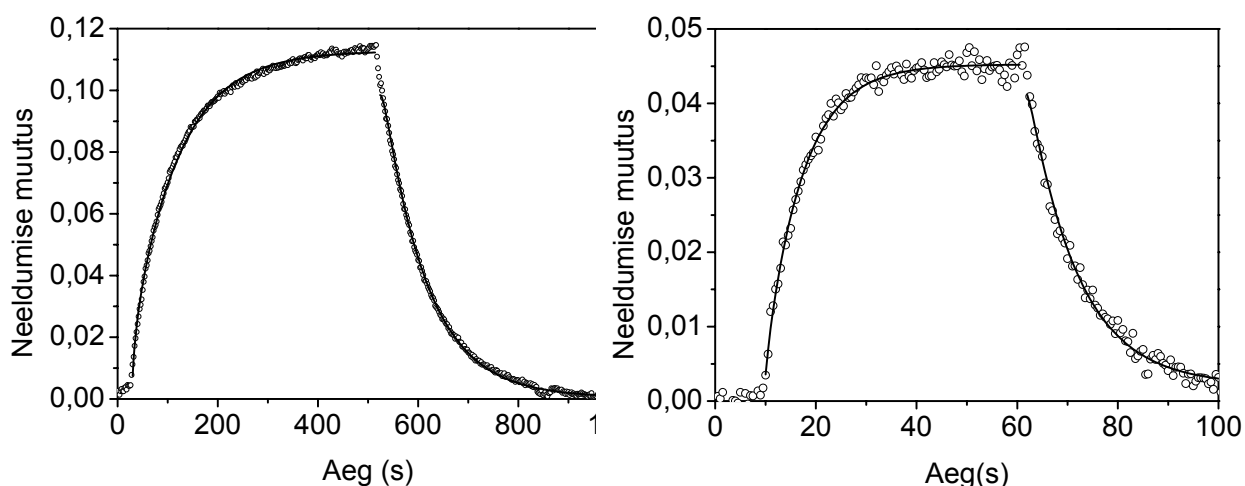
$$M(t) = \frac{\int_0^d C(x, t) dx}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^N \frac{8 \cdot \exp\left[-D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{4d^2}\right]}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \quad (28)$$

kus $M(t)$ on vee tasakaalulise hulgalet M_∞ normeeritud vee hulk ajahetkel t . Eksperimendikõverate modelleerimine toimus mittelineaarse vähimruutude meetodil kasutajaliidese Origin 6 keskkonnas, kus arvutati rea (28) kuuenda liikmeni.

6.5.3 Värvainega legeritud kilede difusioonikineetika

Difusioonikineetikat uuriti E_T(30)/PMMA kile korral, mis oli valmistatud Petrie tassile, erineva töötemperatuuri juures keskkonna niiskusesisalduse muutmisel. Saadud kilede neeldumisspektrid on välja toodud publikatsioonis [11].

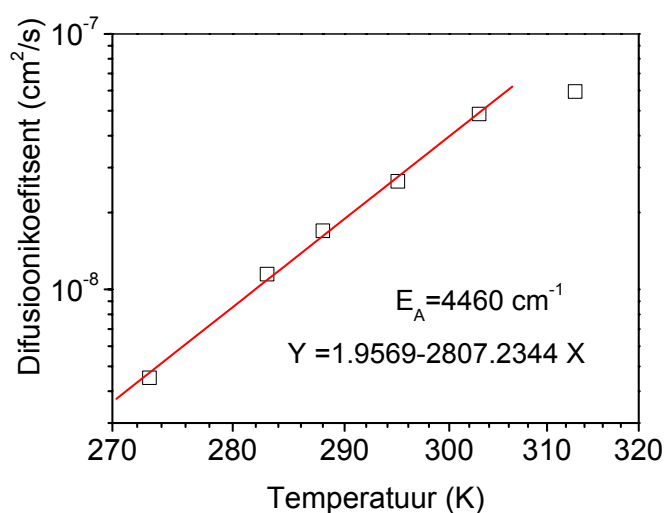
Töötemperatuur valiti vahemikus 0 – 40°C. Kuiva keskkonna saavutamiseks tekitati vaakumpumba abil vaakum, niiskuse sisselaskmisel veega kolvist saavutati kõrgeima sisaldusega niiskus, kuid antud kontsentratsiooni ei ole kindlalt võimalik määrata. Keskkonna muutumisel kuivast – niiskeni saab määrata reaktsiooniaega. Kui võrrelda veemolekulide difusiooni kilesse ja nende kilest väljumist vastavate reaktsiooniaegade põhjal, võib öelda, et väljumine kilest on natuke aeglasem protsess, kuid siiski võrreldav sisenemisega.



Joonis 35. Reaktsiooni aja sõltuvus temperatuurist vastavalt 0°C (vasakul) ja 30°C (paremal) juures.

Võrreldes kahte joonisel (35) kõrvutatud graafikut, võib järeldada, et difusioon muutub temperatuuri kasvades kiiremaks (ajamastaap kümme korda väiksem 30°C juures kui 0°C) ja neeldumine väheneb.

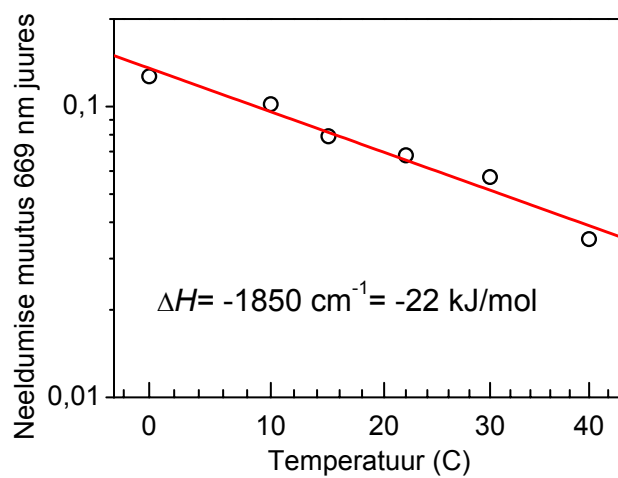
Joonisel (36) on toodud keskmiste (sisse ja välja) difusioonikoefitsientide sõltuvus temperatuurist.



Joonis 36. Arrheniuse graafik difusioonikoefitsiendi sõltuvusest temperatuurist

Eelolevalt graafikult on näha, et 40°C juures difusioonikoefitsient ei lange regressioonisirgele, mille põhjuseks võib olla väga kiire reaktsiooniaeg. Veemolekulide difusioon kilesse ja sealt välja toimub nii kiiresti, et ei suudetud tagada piisavalt kiiret väliskeskkonna muutust.

Regressioonisirge kaudu saab välja arvutada aktivatsioonienergia vastavalt valemile (19), mis on 4460 cm^{-1} ($=53 \text{ kJ/mol}$). Eksperimentaalselt saadud aktivatsioonienergia vastab kirjanduse andmetele. Eeldusel, et neeldumise muutuse amplituud on proportsionaalne Henry lahustuvuskoefitsiendiga, leiti sorptsioonientalpia (joonis (37)) Van't Hoffi tüüpi sõltuvusest, kus $\Delta H_S = -22 \text{ kJ/mol}$, mis on lähedane vee kondensatsiooni entalpiale PMMA-s.



Joonis 37. Van't Hoff'i graafiku sõltuvus temperatuurist

7. KOKKUVÕTE

Viimasel ajal on plastilistele optilistele fiibritele hakatud pöörama suurenevat tähelepanu nende eeliste tõttu: suhteliselt madal hind, kergekaalulisus, immuunsus elektromagnetilisele interferentsile, sest praktikas seab niiskuse mõõtmise meetodi valikule piirid kasutusala, niiskusanduri mõõtekarakteristikud (tundlikkus, selektiivsus, temperatuuri efekt, reaktsiooniaeg) ja hind.

Käesoleva uurimistöö eesmärgiks oli spektraalselt ja ajaliselt karakteriseerida erinevate värvainetega legeritud polümeerkilede niiskusreaktsioone leidmaks tundlikkuse ja stabiilsuse poolest „head“ materjali optilise niiskusanduri sensorelemendina.

Töö raames:

- töötati välja polümeeri kapseldatud värvaine kilede valmistamise meetodika, et oleks tagatud kile piisav optiline tihedus ja tundlikkus,
- analüüsiti erinevate solvatokroomsete värvainete sobivust polümeerkile niiskustundliku molekulina,
- optimeeriti värvaine kontsentratsiooni polümeermaatriksis,
- vaadeldi solvatokromismi erinevust tahkes ja vedelas faasis,
- niiskusreaktsiooni polümeerkiles analüüsiti kolmel erineval meetodil:
 - ⇒ isotermilise eksperimendiga,
 - ⇒ küllastatud soolalahustega (konstantsel suhtelisel niiskusel),
 - ⇒ isobaarilise eksperimendiga.
- analüüsiti temperatuuri mõju valmistatud niiskustundlikele kiledel,
- analüüsiti veemolekulide sorptsioonikineetikat värvainega legeritud polümeerkiles – difusioonikiirust, reaktsiooniaega, nende sõltuvust temperatuurist.

Polümetüülmetakrülaati kapseldatud värvaine kilede optiliste omaduste mõõtmiste põhjal võib järeldada, et niiskustundliku kile valmistamiseks on mõlemad Reichardt'i värvained ($E_T(30)$ ja RD2) sobivad. Erinevatel eksperimentidel saadud nihkekiirused suhtelisest vee hulgast polümeermaatriksis on omavahel võrreldavad ja samas suurusjärgus.

Neeldumisriba maksimum on lineaarses sõltuvuses suhtelisest vee hulgast polümeeris.

Optimaalseks koguseks on 1 mg värvaine kohta 100 mg polümeeri.

Termoefekti analüüsist järeldub, et keskmiselt nihkub iga 10°C-ga spektraalriba maksimum 2 nm, mis on oluliselt väiksem niiskuse tundlikkusest. kus maksimaalse suhtelise niiskuse muutumisel nihkub spektri maksimum 70 nm.

Veemolekulide sorptsioon kilesse ja sealt välja on võrreldav aja mastaabis. Temperatuuri kasvades difusioon kilesse ja kilest välja kiireneb oluliselt. Neeldumise muutuse sõltuvus temperatuurist on lineaarne, mistõttu võimalik kalibratsioon temperatuuritundlikkuse suhtes. Temperatuuril 30°C on kile reaktsiooniaeg 30 s.

Arvutatud aktivatsioonienergia ($E_A = 53$ kJ/mol) vastab kirjanduse andmetele ja sorptsioonientalpia ($\Delta H_S = -22$ kJ/mol) on lähedane PMMA vee kondensatsioonientalpia.

Lõpetuseks võib öelda, et valmistatud polümeerkiled omavad rakenduslikku väärtust ja võimaldab neid kasutada niiskustundliku sensorelemendina. Uurimustööd tuleks kindlasti jätkata optilise niiskuseanduri prototüübi valmistamise ja analüüsimisega. Kindlasti tuleks analüüsida polümeerkilede stabiilsust ja mitmesuguste õhus leiduvate polaarsete ühendite (näiteks alkoholid, happeaurud) mõju.

Töö autor tänab oma juhendajaid Jaak Kikast, Artur Suisalu ning igakülgse abi eest Tea Avermaad ja Indrek Renget.

8. KASUTATUD KIRJANDUS

1. Weast, R.C. *Handbook of chemistry and physics*, 61st edition, CRC Press, 1980.
2. M. Chaplin. Water Structure and Behavior.
<http://www.lsbu.ac.uk/water/index.html>, viimati alla laetud 08.05.2006
3. Grönblad, J. Easy and reliable calibration with the HMK15 humidity calibrator. *Vaisala News*, **2001**, 148, 22-24.
4. Bamfield, P. *Chromic phenomena: Technological applications of colour chemistry*. Royal Soc. Chem., 2001.
5. Reichardt, C., Solvents effects on chemical reactivity. *Pure and Appl.Chem.*, **1982**, 54, 10, 1867-1884.
6. Bublitz, G.U., Boxer, S.G. Effective polarity of frozen solvent glasses in the vicinity of dipolar solutes. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 3988-3992.
7. Eesti Nõukogude Entsüklopeedia 2, Tallinn, Valgus, 1987, 119.
8. Crank J. *The mathematics of diffusion*. Oxford University Press, 2nd edition, 1975.
9. Laot, C.M. Gas Transport properties in polycarbonate. Influence of the cooling rate, physical aging, and orientation, Ph. D. Thesis of the Virginia Polytech. Inst. and State Univ., 2001.
10. Russell, S.P., Weinkauff, D.H. Vapor sorption in plasma polymerized vinyl acetate and methyl methacrylate thin films. *Polymer*, **2001**, 42, 2827-2836.
11. Kleemann, M., Suisalu, A., Kikas, J. Polymer film doped with a solvatochromic dye for humidity measurement. *Proc. of SPIE*, **2004**, 5946, 172-178.
12. Reichardt, C. Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators. *Chem.Rev.*, **1994**, 94, 2319-2358.
13. Reichardt, C. Pyridinium N-phenolate betaine dyes as empirical indicators of solvent polarity: Some new findings. *Pure Appl.Chem.*, **2004**, 76, 10, 1903-1919.
14. Solvent properties.
<http://macro.lsu.edu/howto/solvents.htm>, viimati alla laetud 01.05.2006
15. Fletcher, K.A., Storey, I.A., Hendricks, A.E., Pandey, Sh., Pandey, Si. Behavior of the solvatochromic probes Reichardt's dye, pyrene, dansylamide, Nile Red and 1-pyrenecarbaldehyde within the room-temperature ionic liquid bmimPF₆. *Green Chem.*, **2001**, 3, 210-215.

16. Adams, D., Dyson, P., Tavener, S. *Chemistry in Alternative Reaction Media*. John Wiley & Sons Ltd, 2004.
17. Seeboth, A., Kriwanek, J., Vetter, R. The first example of thermochromism of dyes embedded in transparent polymer gel networks. *J.Mater.Chem.*, **1999**, 9, 2277-2278.

9. SUMMARY

HUMIDITY REACTION IN OPTICAL POLYMER FILMS

The goal of this paper was to measure the spectral and time dependent humidity reactions of different dye-doped polymer films to find optimally sensitive and stable material for optical humidity sensor.

Recently fiber-optical sensors have received wide attention because of their advantages: low cost, light weight, immunity to electromagnetic interference. In practice, the choices of humidity measurement method are limited by working area, technical data and cost of the sensor.

In the present project:

- a method to prepare dye-doped polymer films with sufficient optical density and sensitivity was elaborated,
- different solvatochromic dyes were examined to find out the superior,
- the optimum of concentration of dye in polymer matrix was found,
- the spectral dependence between absorbance and water molecule amount in dye solution as well as dye-doped polymer films was measured,
- the moisture reaction by three different methods was analysed:
 - ⇒ isothermal experiment,
 - ⇒ with saturated salt solutions (constant relative humidity),
 - ⇒ isobaric experiment,
- the thermochromic effect was studied in water-free polymer films,
- water sorption kinetics in polymethylmethacrylate film doped with Reichardt's dye was analysed. The coefficient of diffusion and its dependence on temperature have been estimated.

From the measurement of optical properties of films one can declare that for humidity sensitive film both Reichardt's dyes are acceptable showing similar results.

The maximum of spectral line shows linear dependence on relative water uptake in polymer.

The optimum concentration is 1 mg dye for 100 mg polymer.

Thermochromic effect was observed to be 2 nm per 10°C. This is much lower than the 70 nm shift of maximum on the 100% humidity change.

Kinetics of water sorption has been studied for different temperatures of polymer film at a rapid change of environmental humidity. The response time decreases and the coefficient of diffusion increases on the increase of temperature. At temperature 30°C the effective moisture response time is 30 s for a 20 μm-thick film.

Calculated activation energy is $E_A = 53$ kJ/mol (agrees with literature data) and sorption enthalpy $\Delta H_S = -22$ kJ/mol is close to the enthalpy of water condensation in PMMA.

In conclusion, the prepared polymer films are promising active elements for optical humidity sensor. More research on the stability of present films and side-effects to other polar vapors needs to carry out. Probably, this project will continue with the construction of an optical humidity sensor.

POLYMER FILM DOPED WITH SOLVATOCHROMIC DYE FOR HUMIDITY MEASUREMENT



Marju Kleemann^a, Artur Suisalu^b, Jaak Kikas^a

^aDept. of Physics, University of Tartu, Tähe St 4, 51010 Tartu, Estonia
^bInstitute of Physics, University of Tartu, Riia St 142, 51014 Tartu, Estonia



1. Motivation

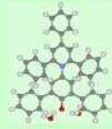
- ✓ Design of the humidity sensitive coatings for plastic optical fiber.
- ✓ Characterization and modeling its reaction to moisture.
- ✓ Revealing shortages limiting the performance of sensor.

2. Humidity sensitive membrane:

20- μm thick, self-standing poly(methyl methacrylate) (PMMA) film with water uptake ca. 1%.



Indicator dye – Reichardt's phenolbetaine (RD), well-known polarity indicator of organic solvents.

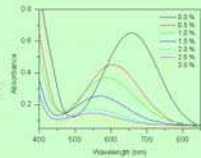


3. Steady-state absorption spectroscopy

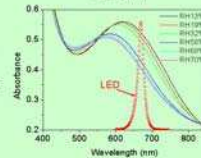
Specimen in the cuvette of spectrophotometer V-570 (Jasco), which was plugged to the head of a capacity-type relative humidity sensor HygroPalm 1 (Rotronic). Relative humidity was stabilized by saturated solution of salts.



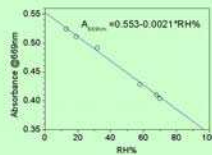
Strong hypochromic effect on pipetting of water into the solution of RD in acetone corresponds to the transformation of the phenolate form of RD to phenolic RD.



Effect of RH on the absorbance of RD in glassy PMMA. Note, that specific solvation of RD with water is depressed compared to acetone solution.

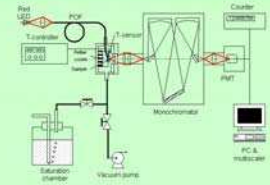


The absorbance at the wavelength (667 nm) of a red light-diode decreases linearly with the increase of moisture.



4. Apparatus

for the measurement of water sorption kinetics

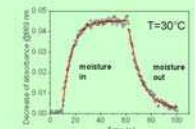
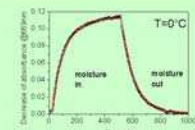


5. Results of sorption

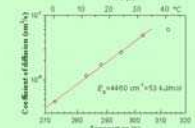
Water sorption and desorption kinetics could be well fitted to the Fickian model with the single diffusion coefficient D :

$$\frac{\Delta A(t)}{\Delta A_\infty} = K \cdot \left[1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{8 \cdot \exp\left[-D(2n+1)^2 \cdot \pi^2 \cdot \frac{t}{4d^2}\right]}{(2n+1)^2 \cdot \pi^2} \right]$$

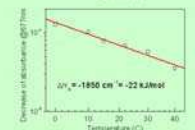
where $d=20 \mu\text{m}$ is the film thickness.



Arrhenius plot of water diffusion coefficient D in glassy PMMA.



Van't Hoff plot of K supports the assumption that Henry-type water sorption model is valid in glassy PMMA.



6. Summary

- A fast response humidity membrane with good linearity and sensitivity was fabricated.
- The sensitivity is 0.002 of the absorbance change at 667 nm per cent of the humidity level.
- The conventional sorption model is usable to explain water dynamics in glassy PMMA.
- The lipophilic modification of indicator dye will increase its solubility in organic polymers and decrease probability of specific solvation with water.

7. Acknowledgements

This work was supported by the Estonian Science Foundation under Grant No. 4511.