

УДК 678.01:53

КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

P. M. Васенин

При контакте полимеров с растворителями* в парообразном или жидким состояниях происходит сорбция низкомолекулярного компонента полимером. Этот процесс сопровождается увеличением линейных размеров образца полимера, что и послужило основанием для термина набухание. Причина сорбции растворителя полимером — стремление системы к выравниванию химических потенциалов компонентов. Набухание полимеров — это либо взаимное растворение двух неограниченно смешивающихся веществ (растворителя и полимера), либо растворение низкомолекулярного компонента в полимере. В обоих случаях в результате огромной разницы в подвижности молекул компонентов набухание осуществляется диффузией растворителя в полимер. Диффузии сопутствуют процессы взаимодействия молекул растворителя с отдельными участками макромолекул, перемещения структурных элементов полимера и изменения конформаций макромолекул. Последние два процесса часто имеют релаксационный характер. Сказанное не означает, что скорость набухания всегда контролируется диффузией. В некоторых условиях большое влияние на кинетику набухания оказывают процессы взаимодействия, в других — релаксационные явления. Тем не менее в большинстве случаев основным, первичным физическим процессом, осуществляющим сорбцию и набухание, является диффузия растворителя в полимер. Поэтому теоретически правильное описание кинетики набухания должно опираться на фундамент диффузионных законов. Проблемой кинетики набухания полимеров занимался ряд исследователей [1—6].

Набухание полимеров представляет собой типичный пример нестационарного диффузионного процесса и для его описания необходимо решить уравнение

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c, \quad (1)$$

где c — концентрация, t — время и D — коэффициент диффузии. Решение уравнения (1) зависит от начальных и граничных условий исследуемой задачи. Поэтому всякие попытки количественно исследовать кинетику набухания полимеров и теоретически описать ее без указания формы образца, определяющего граничные условия диффузионного процесса, бессмыслены. В уравнении (1) предполагается $D = \text{const}$. Решения могут быть использованы и для описания диффузии в системах с $D = f(c)$, если принять, что D есть интегральный коэффициент диффузии, постоянный в заданном интервале концентраций. В этой статье решения уравнения (1) для различных граничных условий [7], соответствующих определенным условиям набухания, использованы для получения уравнений кинетики набухания полимеров.

Пластина. Образец полимера в виде пластины с линейными размерами $2a, 2b, 2l$ погружен в растворитель. Примем, что скорость релаксационных процессов намного выше скорости диффузии и на поверхности полимера мгновенно устанавливается постоянная равновесная концентрация c_e . Если a (и b) $\gg l$, диффузией растворителя в торцевые части пластины

* Низкомолекулярное вещество мы называем растворителем независимо от того, растворяется в нем полимер или только ограниченно набухает.

можно пренебречь и рассматривать набухание как одномерный диффузионный процесс. До тех пор, пока растворитель не проникнет к центру пластины, условия набухания соответствуют граничным условиям для полубесконечного тела. Распределение концентрации по расстоянию в разные моменты времени для $D = \text{const}$ дается уравнением

$$c = c_e \operatorname{erfc} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} = c_e \left[1 - \operatorname{erf} \frac{x}{2(Dt)^{1/2}} \right],$$

где $\operatorname{erf} x / 2(Dt)^{1/2}$ — функция ошибок Гаусса.

Количество вещества, продиффундировавшего в пластину за время t с учетом двухстороннего проникновения, равно:

$$M = 4c_e \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} S.$$

Для степени набухания i из этого уравнения получим

$$i = \frac{M}{S 2l \rho} = \frac{2c_e}{l \rho} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (2)$$

где $S = 4ab$ — площадь пластины, а ρ — плотность образца полимера.

Можно принять, что равновесное количество сорбированного вещества M_∞ равно $2c_e l S$, тогда

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{2}{l} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (3)$$

Уравнения (2) и (3) применимы до степени набухания 0,5—0,6. При этом наблюдается линейная зависимость степени набухания от корня квадратного из времени и обратная пропорциональность толщине пластины. Эти уравнения могут быть легко использованы для определения интегральных коэффициентов диффузии растворителей в полимерах.

Более общее уравнение кинетики набухания, охватывающее широкую область времени набухания (от пуля до бесконечности), можно получить, решив уравнение (1) с граничными условиями для бесконечной пластины. Распределение концентраций в этом случае определяется уравнением

$$c = c_e \left[1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} e^{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / 4l^2} \cos \frac{(2n+1)\pi}{2l} x \right],$$

где $n = 0, 1, 2, 3, \dots$

Из уравнения следует

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt / 4l^2}. \quad (4)$$

Можно легко доказать, что для $t > 4,510^{-2}(l^2/D)$ достаточно использовать только первый член уравнения (4)

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} e^{-\pi^2 Dt / 4l^2}. \quad (5)$$

Это выражение по внешнему виду напоминает кинетическое уравнение 1-го порядка, нередко используемое для описания кинетики набухания. Константа скорости уравнения обратно пропорциональна толщине пластины в квадрате, а не в первой степени, как это обычно утверждается [6].

Сфера. Уравнение (1) легко преобразовать к сферическим полярным координатам. Тогда для сферического изотропного образца полимера

радиуса r при условии $D, c_e = \text{const}$ получим

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} e^{-p^2 \pi^2 D t / r^2}, \quad (6)$$

где $p = 1, 2, 3, \dots$

Для сравнительно небольшого времени степень набухания равна

$$\frac{i}{i_\infty} = 6 \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{p=1}^{\infty} i \operatorname{erfc} \frac{pr}{(Dt)^{1/2}} \right\} - 3 \frac{Dt}{r^2}, \quad (7)$$

где

$$i \operatorname{erfc} y = \frac{1}{\pi^{1/2}} e^{-y^2} - y \operatorname{erfc} y.$$

Для начальных стадий набухания из уравнения (7) находим

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{6}{r} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (8)$$

Цилиндр. Уравнение (1) также легко можно преобразовать к цилиндрическим координатам. Если цилиндр имеет высоту $2h$ и радиус r и выполняется неравенство $h \gg r$ (набухание волокна), тогда диффузия в торцевые части цилиндра можно пренебречь и рассматривать только радиальную диффузию. Для этого случая при $D, c_e = \text{const}$ получим

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{4}{r^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{\alpha_m^2} e^{-\alpha_m^2 Dt}, \quad (9)$$

где α_m — положительные корни уравнения $I_0(r\alpha_m) = 0$, а $I_0(x)$ — бесселева функция первого рода нулевого порядка.

Первые четыре корня уравнения $I_0(r\alpha_m) = 0$ равны

$$\alpha_1 = 2,405 / r, \quad \alpha_2 = 5,52 / r, \quad \alpha_3 = 8,654 / r, \quad \alpha_4 = 11,7915 / r.$$

Эти корни дают четыре члена суммы (9), достаточные для точного описания набухания цилиндрического образца. Для больших значений времени достаточно одного члена суммы. Для сравнительно небольшого времени степень набухания равна

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{1/2} - \frac{Dt}{r^2} - \frac{1}{3\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{r^2} \right)^{3/2}$$

и для начальных стадий

$$\frac{i}{i_\infty} = \frac{4}{r} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2}. \quad (10)$$

Уравнения (8) и (10) подобны уравнению (3), но область применимости их намного меньше.

Если длина цилиндра и его радиус сравнимы по величине, необходимо учесть диффузию через торцевые части, тогда, вместо уравнения (9), получим

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{32}{\pi^2 r^2} \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \alpha_m^2} e^{-\beta D t}, \quad (11)$$

где $\beta = (2n+1)^2 \pi^2 / 4l^2 + \alpha_m^2$.

Параллелепипед. Образец полимера представляет собой параллелепипед со сравнимыми размерами сторон $2a, 2b$ и $2l$. Для начального периода,

постулируя независимость диффузионных потоков, найдем

$$\frac{i}{i_\infty} = 2 \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2} \frac{S}{v}, \quad (12)$$

где $S = 8(ab + al + bl)$ — поверхность и v — объем образца полимера. Таким образом, в этих условиях степень набухания прямо пропорциональна полной поверхности образца и обратно пропорциональна его объему. Для описания кинетики набухания в широком интервале времени нужно использовать уравнение

$$\frac{i}{i_\infty} = 1 - \frac{1}{8} \left(\frac{64}{\pi^3} \right)^2 \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^{\infty} \sum_{k=0}^{\infty} \frac{e^{-\alpha t}}{(2n+1)^2 (2m+1)^2 (2k+1)^2}, \quad (13)$$

где

$$\alpha = \frac{\pi^2 D}{4} \left\{ \left(\frac{2n+1}{a} \right)^2 + \left(\frac{2m+1}{b} \right)^2 + \left(\frac{2k+1}{l} \right)^2 \right\}.$$

Из уравнений (12) и (13) легко получить уравнения для кинетики набухания куба.

Диффузия и релаксация. На кинетику набухания стеклообразных полимеров значительное влияние оказывают релаксационные процессы. Проникновение растворителя в полимер увеличивает объем образца. Изменение линейных размеров образца полимера при набухании возможно вследствие распрямления макромолекул и перемещения структурных элементов полимера. Скорости этих процессов зависят от физического состояния системы. При температурах ниже температуры стеклования они протекают чрезвычайно медленно. Количественной характеристикой скорости этих процессов является время релаксации. Оно зависит от состава системы. С увеличением содержания растворителя время релаксации уменьшается. Следовательно, наибольшее влияние релаксационные процессы оказывают на начальные стадии набухания.

Замедленность релаксационных процессов сказывается прежде всего на изменении поверхностной концентрации во времени. При погружении полимера в растворитель поверхностная концентрация не сразу достигает равновесной величины, а изменяется по уравнению

$$c = c_e (1 - e^{-t/\bar{\tau}}), \quad (14)$$

где $\bar{\tau}$ — среднее время релаксации.

Если ввести уравнение (14) в граничные условия для бесконечной пластины, тогда степень набухания будет равна

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_\infty} &= 1 - e^{-t/\bar{\tau}} \left(\frac{D\bar{\tau}}{l^2} \right)^{1/2} \operatorname{tg} \left(\frac{D\bar{\tau}}{l^2} \right)^{-1/2} - \\ &- \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 Dt/4l^2}}{(2n+1)^2 [1 - (2n+1)^2 (\pi^2 D\bar{\tau}/4l^2)]}. \end{aligned} \quad (15)$$

При $\bar{\tau} = 0$ поверхностная концентрация мгновенно достигает равновесной величины и уравнение (15) превращается в уравнение (4). Для конечных значений $\bar{\tau}$ на кривых $i - t^{1/2}$ появляется точка перегиба, лежащая тем дальше от начала координат, чем больше $\bar{\tau}$.

Для систем, у которых поверхностная концентрация изменяется по закону [9]

$$c = c_0 + (c_e - c_0) (1 - e^{-t/\bar{\tau}}),$$

где c_0 — начальная концентрация на поверхности образца, степень набухания для пластины может быть вычислена по уравнению

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_\infty} = & \frac{c_0}{c_e} - \frac{8}{\pi^2} \frac{c_0}{c_e} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4l^2} + \\ & + \left(1 - \frac{c_0}{c_e}\right) - \left(1 - \frac{c_0}{c_e}\right) e^{-t/\bar{\tau}} \left(\frac{D\bar{\tau}}{l^2}\right)^{1/2} \operatorname{tg} \left(\frac{D\bar{\tau}}{l^2}\right)^{-1/2} - \\ & - \frac{8}{\pi^2} \left(1 - \frac{c_0}{c_e}\right) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{e^{-(2n+1)^2 \pi^2 D t / 4l^2}}{(2n+1)^2 [1 - (2n+1)^2 (\pi^2 D \bar{\tau} / 4l^2)]}. \end{aligned} \quad (16)$$

При $c_0 = 0$ уравнение (16) превращается в уравнение (15).

Аналогичные решения могут быть получены и для образцов полимеров иной формы. Например, для сферического и цилиндрического образцов, поверхностная концентрация которых изменяется по уравнению (14), соответствующие решения имеют вид [7]

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_\infty} = & 1 - \frac{3D\bar{\tau}}{r^2} e^{-t/\bar{\tau}} \left[1 - \left(\frac{r^2}{D\bar{\tau}}\right)^{1/2} \operatorname{ctg} \left(\frac{r^2}{D\bar{\tau}}\right)^{1/2} \right] + \\ & + \frac{6}{\pi^2} \frac{r^2}{D\bar{\tau}} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{e^{-p^2 \pi^2 D t / r^2}}{p^2 (p^2 \pi^2 - r^2 / D\bar{\tau})}, \end{aligned} \quad (17)$$

$$\begin{aligned} \frac{i}{i_\infty} = & 1 - \frac{2I_1 \left\{ \left(\frac{r^2}{D\bar{\tau}}\right)^{1/2} \right\} e^{-t/\bar{\tau}}}{\left(\frac{r^2}{D\bar{\tau}}\right)^{1/2} I_0 \left\{ \left(\frac{r^2}{D\bar{\tau}}\right)^{1/2} \right\}} + \\ & + \frac{4}{r^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{e^{-\alpha_m^2 D t}}{\alpha_m^2 [\alpha_m^2 D\bar{\tau} - 1]}. \end{aligned} \quad (18)$$

В уравнении (18) $I_1(x)$ — бесселева функция первого порядка.

Как следует из уравнений (2—18), степень набухания в явном виде зависит от формы и размеров образца полимера. Но при набухании размеры образца не остаются постоянными. Увеличение линейных размеров приводит к необходимости учитывать изменение граничных условий в ходе процесса. Это вызывает значительные трудности при решении диффузационного уравнения. Их избегают введением новой шкалы длины, которая отражает изменение размеров при набухании. Использование этой шкалы, вместо обычной линейной, сохраняет форму диффузационного уравнения (1) и его решений (2—18) для образцов, изменяющих размеры при диффузии. При этом для расчета кинетики набухания по уравнениям (2—18) необходимо использовать исходные размеры образцов и коэффициент диффузии растворителя, определенный по отношению к полимеру. Это означает, что коэффициент диффузии определяется по величине потока, измеренного через сечение, фиксированное так, чтобы по обе стороны его масса полимера сохранялась постоянной. Физический смысл этого коэффициента и его связь с коэффициентом взаимодиффузии дискутировались в ряде работ [7, 8, 10].

Выводы

1. Основным физическим процессом, осуществляющим набухание полимеров, является диффузия растворителя в полимер. Теоретически обоснованное описание кинетики набухания должно опираться на уравнение для нестационарной диффузии. Граничные условия для его решения определяются формой образца полимера.

2. Проникновение растворителя в полимер вызывает изменение конформаций макромолекул и перемещение структурных элементов полимера. Скорость этих процессов зависит от физического состояния системы. Ниже температуры стеклования поверхностная концентрация медленно достигает равновесного значения вследствие невысокой скорости релаксационных процессов.

3. Получены уравнения кинетики набухания из известных решений диффузионного уравнения с граничными условиями, определяемыми формой и физическим состоянием полимера.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
15 IV 1963

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Раковский, К учению об адсорбции, СПБ, 1913.
2. А. Л. Ротинян, Коллоидн. ж., 11, 431, 1949.
3. В. Е. Гуль, Коллоидн. ж., 15, 170, 1953.
4. М. И. Мазель, И. Н. Ермоленко, Изв. БГУ, 14, 38, 1953.
5. Е. В. Frigyes, P. Szög, Magyar kém. folyóirat, 60, 377, 1954.
6. С. А. Гликман, Введение в физическую химию высокополимеров, Изд. Саратовского государственного университета, 1959.
7. I. Crank, The mathematics of diffusion, Oxford, 1956.
8. I. Crank, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 47, 1072, 1951.
9. F. A. Long, D. Richman, J. Amer. Chem. Soc., 82, 513, 1960.
10. H. Fujita, Fortschr. Hochpolymer. Forsch., 3, 1, 1961.

KINETICS OF THE SWELLING OF POLYMERS

R. M. Vasenin

Summary

The main physical process in the swelling of polymers is the diffusion of the solvent into the latter. A theoretically correct description of the swelling kinetics should therefore be based on solution of the differential equation of diffusion. The boundary solutions are determined by the shape of the polymer specimen. Also the rate of transposition of the polymer elements and the change in conformation of the macromolecule affect the boundary conditions. Known solutions of the diffusion equation have been used to derive equations for the swelling kinetics of variously shaped polymer specimens.