

УДК 678.01:53

**К ПРОБЛЕМЕ ДВИЖУЩИХСЯ ГРАНИЦ ПРИ ДИФФУЗИИ
В СИСТЕМАХ ПОЛИМЕР — РАСТВОРИТЕЛЬ**

P. M. Васенин, A. E. Чалых, B. И. Коробко

При соприкосновении ограничено набухающего полимера с растворителем происходит перемещение фронта растворителя в глубь полимера [1—5] и границы раздела фаз в противоположном направлении. Первую границу называют оптической, вторую — фазовой. Аналогичные движущиеся границы возникают и в том случае, когда диффундирующее вещество необратимо связывается со средой [6, 7] или с веществами, специально введенными в полимер [8—10]. С математической точки зрения указанные явления эквивалентны и составляют общую диффузионную проблему движущихся границ, разрабатываемую рядом исследователей [8, 11—16].

Перемещение фазовой границы в системах полимер — растворитель давно и хорошо известно и обычно определяется термином «набухание», однако название «эффекта Киркендолла» получило по имени исследователя, обнаружившего это явление в сплавах [17]. Кинетика объемного набухания полимеров исследована довольно подробно, но перемещение фазовой границы в чистом виде почти не изучено [1, 19—24].

Поток диффундирующего вещества относительно стенок ячейки (C-сечение) связан с потоком на границе раздела фаз (O-сечение) уравнением [25]

$$(J_1)_C = (J_1)_O + c_1 u_{OC}, \quad (1)$$

где c_1 — концентрация растворителя на границе раздела фаз, а u_{OC} — скорость перемещения фазовой границы. Поток полимера $(J_2)_O$ относительно O-сечения равен нулю, поэтому

$$u_{OC} = (J_2)_C / c_2, \quad (2)$$

где c_2 — концентрация полимера на фазовой границе, а $(J_2)_C$ — его поток относительно C-сечения. Если при смешении компонентов не происходит изменения объема, C-сечение совпадает с объемнофиксированным или V-сечением, для которого выполняется условие

$$\bar{v}_1(J_1)v + \bar{v}_2(J_2)v = 0, \quad (3)$$

где \bar{v} — парциальные удельные объемы компонентов. Из (3) следует

$$(J_2)_C = (J_2)_V = -\bar{v}_1(J_1)v / \bar{v}_2. \quad (4)$$

Подставляя значение потока из (4) в (2), получаем

$$u_{OC} = -\bar{v}_1(J_1)v / (1 - c_1\bar{v}_1). \quad (5)$$

Поток растворителя через фазовую границу равен

$$(J_1)v = -D_v(\partial c_1 / \partial x)_{x=x}, \quad (6)$$

где $(\partial c / \partial x)_{x=x}$ — градиент концентрации растворителя на фазовой границе, а D_v — коэффициент взаимодиффузии системы. Комбинируя (5) и (6), находим

$$u_{oc} = dX / dt = \bar{v}_1 D_v / (1 - c_1 \bar{v}_1) (\partial c_1 / \partial x)_{x=x}. \quad (7)$$

Уравнение (7) легко упростить, если заменить коэффициент взаимодиффузии на односторонний D_1

$$D_1 = D_v / (1 - c_1 \bar{v}_1). \quad (8)$$

Из (7) и (8) получаем

$$dX / dt = \bar{v} D (\partial c / \partial x)_{x=x}. \quad (9)$$

В целях упрощения индексы при \bar{v} , D и c опущены.

Для определения градиента концентрации при $x = X$ необходимо решить уравнение

$$\partial c / \partial t = \partial / \partial x (D (\partial c / \partial x)). \quad (10)$$

Известны его решения [11] для постоянного коэффициента диффузии. Они могут быть использованы и в том случае, если D зависит от состава системы. Используя известные решения (10) для различных граничных условий, можно получить решение интересующей нас задачи. Для полу бесконечного тела с постоянной поверхностной концентрацией c_e скорость перемещения фазовой границы равна

$$dX / dt = -c_e \bar{v} (D / \pi t)^{1/2}. \quad (11)$$

Интегрируя (11), находим

$$X = -2c_e \bar{v} (Dt / \pi)^{1/2}. \quad (12)$$

Из (12) следует, что изменение координаты фазовой границы пропорционально корню квадратному из времени и происходит в направлении, противоположном диффузионному потоку растворителя.

Опыт показывает [23], что (12) справедливо для систем со структурированными эластомерами, но не применимо к полимерам кристаллическим и находящимся в стеклообразном состоянии. На рис. 1 приведены данные для системы поливиниловый спирт (ПВС) — вода. Кинетические кривые X / l — имеют S-образную форму. Подобный характер кривых связан с изменением поверхностной концентрации во времени. Она изменяется по двум причинам: увеличивается в результате сорбции и уменьшается вследствие диффузии растворителя в массу полимера. Проникновение молекул растворителя в поверхностный слой полимера вызывает появление локальных напряжений, которые уменьшаются путем изменения конформаций макромолекул и возможного перемещения структурных элементов полимера. Скорость релаксации напряжений зависит от физического и фазового состояния системы. Сложность проблемы заключается в том, что увеличение концентрации растворителя в поверхностном слое приводит, с одной стороны, к увеличению напряжений, а с другой — к увеличению скорости релаксации благодаря изменению подвижности цепей. Поэтому можно предполагать, что наибольшее влияние релаксационные явления будут оказывать на начальные стадии диффузионного процесса. Принимая релаксационный механизм сорбции, для количества сорбированного вещества на единицу поверхности получаем

$$M = M_e (1 - e^{-t/\tau}), \quad (13)$$

где τ — среднее время релаксации, а M_e — равновесное количество сорбированного растворителя.

Поскольку релаксация напряжений оказывает влияние только на начальные стадии процесса, можно ограничиться двумя членами разложения экспоненты в ряд (13).

Сорбированное вещество диффундирует из поверхностного слоя в объем полимера. Этот процесс для начальных стадий можно рассматривать как диффузию из бесконечно тонкого слоя в полу бесконечное пространство.

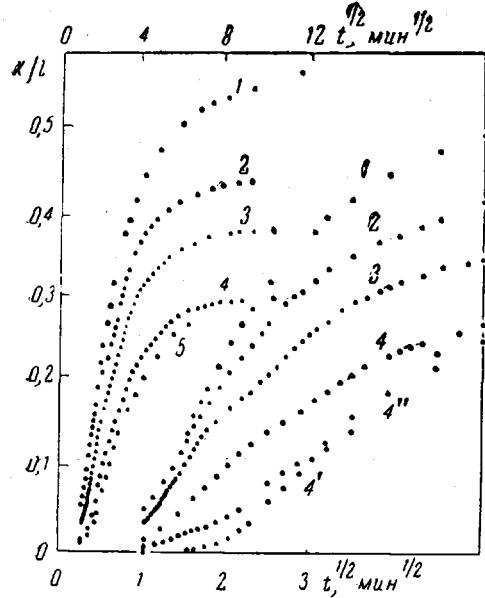


Рис. 1

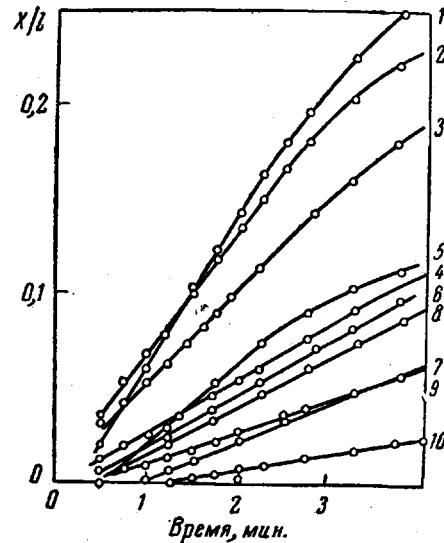


Рис. 2

Рис. 1. Перемещение фазовой границы в системе поливиниловый спирт — вода:
1 — 60, 2 — 50, 3 — 40, 4 — 30, 5 — 20°; 4, 4', 4'' — разное время выдержки в эксикаторе

Рис. 2. Перемещение фазовой границы в начальные моменты времени.

Системы: поливиниловый спирт — вода: 1 — 60, 2 — 50, 3 — 40, 4 — 30°; поливиниловый спирт — водно-акетоновая смесь 8:2; 5 — 60, 6 — 50, 7 — 40°; поливиниловый спирт — водно-акетоновая смесь 6:4; 8 — 50, 9 — 40, 10 — 30°

Решение диффузионного уравнения с источником, мощность которого постоянна и равна M_e / τ , приводит к следующему выражению для величины поверхностной концентрации:

$$c_s = 2c_e l t^{1/2} / (\pi D)^{1/2} \tau, \quad (14)$$

где $M_e = c_e l$, а l — толщина пленки.

Таким образом поверхностная концентрация изменяется пропорционально корню квадратному из времени, а константа пропорциональности определяется величиной коэффициента диффузии и среднего времени релаксации. Чем выше скорость диффузии и чем меньше скорость релаксации, тем медленнее увеличивается поверхностная концентрация.

Используя это решение, получаем

$$dX / dt = -c_e \bar{v} l / \tau. \quad (15)$$

Скорость перемещения фазовой границы постоянна. Следовательно, изменение координаты границы прямо пропорционально времени (рис. 2)

$$X = -c_e \bar{v} l t / \tau. \quad (16)$$

Из этого соотношения следует, что перемещение фазовой границы в таких условиях определяется не диффузионным процессом, а релаксацией напряжений.

Из опытных данных определен интервал времени, в течение которого происходит изменение поверхностной концентрации и среднее время релаксации по уравнению (16). Полученные данные приведены в табл. 1.

Таблица 1

Время установления равновесной поверхности концентрации ϵ_0
и среднее время релаксации τ при диффузии растворителей в
полимеры
(Полимер — поливиниловый спирт)

Растворитель	$T, ^\circ\text{C}$	$t_0, \text{сек.}$	$c_e, \text{г}/\text{см}^3$ раствора	$\tau, \text{сек.}$	$D \cdot \text{см}^2/\text{сек.}$
Вода	20	240	0,595	1190	0,9
	30	240	0,62	620	1,2
	40	180	0,645	387	1,8
	50	150	0,665	260	2,4
	60	120	0,685	160	3,4
Вода — ацетон 8 : 2	20	240	0,48	2280	0,16
	40	180	0,56	840	0,4
	50	120	0,588	500	0,6
	60	120	0,615	320	0,9
Вода — ацетон 6 : 4	30	300	0,435	1300	0,15
	40	240	0,472	710	0,23
	50	180	0,525	570	0,32

Обе величины зависят от температуры и химического потенциала растворителя. Зависимость $\lg \tau = 1/T$ линейна. Энергия активации релаксационного процесса не зависит от состава растворителя и равна 9 ккал/моль. Односторонний коэффициент диффузии изменяется с температурой по экспоненциальному закону. Энергия активации диффузии является функцией состава и увеличивается с уменьшением химического потенциала растворителя. Для системы ПВС — вода она равна 5 ккал/моль, для системы ПВС — водноацетоновая смесь состава 8 : 2 — 7 ккал/моль.

Перемещение оптической границы почти не исследовано [1—5], поэтому сущность, причины и место возникновения оптической границы не известны. Для выяснения этих вопросов исследован характер, скорость перемещения и место возникновения границы в полимерах, находящихся в различных фазовых и физических состояниях (как в растворяющихся, так и ограниченно набухающих полимерах, аморфных и кристаллических, эластомерах и органических стеклах, для некоторых систем выше и ниже температуры стеклования). Использовано два метода: микроскопический и интерферометрический [26]. Первым методом изучена скорость перемещения, вторым — локализация оптической границы на координате диффузии. Результаты представлены в табл. 2.

В большинстве исследованных нами систем возникает отчетливая оптическая граница. Она представляет собой темную полосу, ширина которой изменяется от нескольких до десятков микрон в зависимости от времени опыта и природы компонентов. В скрепленных николях она выглядит в виде светлой полосы на темном фоне. В пленках полимеров, имеющих трещины или растрескивающихся при набухании (полистирол, поливинилхлорид), граница постепенно становится неровной. Зубчатость обусловлена диффузией растворителя из трещин в глубь полимера. В кристаллических полимерах (ПВС) между фазовой и оптической границами возникает двойное лучепреломление, исчезающее после удаления растворителя.

На интерферограмме (рис. 3, см. вклейку к стр. 577) отчетливо видна оптическая граница в виде контура, охватывающего образец полимера.

К статье Р. М. Васенина и др., к стр. 596

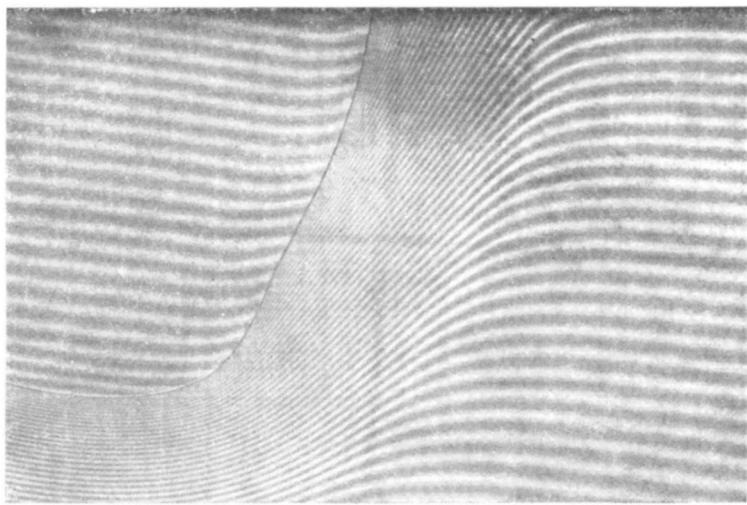


Рис. 3. Интерферограмма системы поливинилацетат — бутилацетат
Слева — полимер, справа — растворитель, между ними — набухший
растворяющийся полимер

Таблица 2

Скорость перемещения оптической границы v ($10^8 \text{ см}/\text{мин}^{1/2}$) и коэффициенты взаимодиффузии D_V ($10^7 \text{ см}^2/\text{сек}$) в системах полимер — растворитель

Полимер	Растворитель	20°		30°		40°		50°		$E \cdot 10^3$ кал/моль	$\lg D_0$, $\text{см}^2/\text{сек}$
		v	D_V	v	D_V	v	D_V	v	D_V		
Системы с растворяющими полимерами											
Полиизобутилен $M = 8,65 \cdot 10^5$	Бензол	8	1,8	10	2,8	13	4,6	16	7,1	8,8	-0,23
	Этилбензол	8	1,8	11	3,4	14	5,5			10	0,7
СКН-40	<i>m</i> -Ксиол			8	1,8	12	4				
Поливинилхлорид	Бензол	8	1,8	9	2,3	12	4	14	5,5	6,7	-1,8
Поливинилацетат $M = 6 \cdot 10^4$	Дихлорэтан	6	1	9	2,3	12	4			12	2,1
	Ацетон	18	9	20	11	23	15	28	22	7	-1,9
	Бензол	12	4	16	7,1	18	9	22	13,5	7,5	-0,8
	Бутилацетат	7	1,3	10	2,8	15	6	20	11	14	2,33
	CCl_4	3	0,25	4	0,45	5	0,7	6	1	9	-0,8
Полистирол $M = 1,2 \cdot 10^5$	Бензол	8	1,8	10	2,8	11	3,4	13	4,6	5,8	-2,4
	Этилбензол	8	1,8	11	3,4	14	5,5	17	8	10	0,7
	Толуол	10	2,8	16	7,1	18	9	23	15	10	1,1
	<i>m</i> -Ксиол	8	1,8	10	2,8	11	3,4	13	4,6	5,8	-2,4
	CCl_4	5	0,7	6	1	10	2,8	18	9	20	7,8
Полистирол $M = 2,5 \cdot 10^4$	Бензол	13	4,6	16	7,1	18	9	23	15	6,1	-1,8
Этилцеллюлоза	Бензол	3	0,25	7	1,3	10	2,8	13	4,6	5,6	-3,1
	Этанол (96%)	4	0,45	5	0,7	6	1	7	1,3		

Таблица 2 (продолжение)

Полимер	Растворитель	20°			30°			40°			50°			$E \cdot 10^3$ кал/моль	$\lg D_0$, $\text{см}^2/\text{сек}$
		w	v	D_V											
Системы с ограниченно набухающими полимерами															
Полистирол $M = 1,2 \cdot 10^5$	Ацетон	0,166	6	2	0,26	7	2,2	0,355	9	4,5	0,36	11	6,7	10,7	0,93
Поливинилхлорид	Бензол	0,286	0,6	0,02	0,33	2	0,22	0,41	5	1,4	0,5	8	3,5		
Поливиниловый спирт $M = 7 \cdot 10^4$	Вода	0,254	4	0,7	0,29	4,5	1,1	0,324	5	1,4	0,362	6	2		
Полиамид АК 60/40	Метанол	0,21	5	1,4	0,24	6	2								
	Этанол	0,23	4	0,9	0,256	5,5	1,7								

* w — степень набухания (весовая доля растворителя).

Кривые распределения концентрации и его градиента приведены на рис. 4. Из сопоставления рис. 3 и 4 следует, что оптическая граница расположена на координате, соответствующей точке перегиба на кривой распределения и скачкообразному изменению градиента концентрации. Подобные интерферограммы были получены для различных температур и разных систем. На положение точки перегиба по оси ординат на кривой распределения не влияет ни время опыта, ни температура. Его положение зависит только от природы компонентов. С точки зрения геометрической оптики появление оптической границы объясняется явлением полного внутреннего отражения луча света от поверхности с резко различными оптическими свойствами, разделяющей незначительно набухший полимер и раствор полимера.

Кривые распределения для систем полимер — растворитель отличаются от гауссовых [11]: они выпуклы в средней области концентраций. Это объясняется зависимостью коэффициента диффузии от концентрации. Коэффициент взаимо-

диффузии минимален в полимере в конденсированном состоянии и достигает максимального значения в области 0,4—0,6 объемной доли растворителя. Поэтому в этой области происходит накопление растворителя, из которой он медленно диффундирует в полимер. В результате — при некоторой концентрации c_x на кривой распределения возникает точка перегиба. Выпуклость кривых $c — x$ выражена тем сильнее, чем больше различие между коэффициентами диффузии в полимере и его растворе. В системе каучук — бензол [27] эти коэффициенты различаются примерно в 10 раз, поэтому в системах каучуки (НК, СКС-30) — бензол слабо выраженную границу можно наблюдать только в течение первой минуты после соприкосновения растворителя с полимером. Если полимер предварительно подвергнуть набуханию в парах растворителя (примерно на 10%), кривые распределения оказываются вогнутыми к оси абсцисс и оптическая граница не возникает.

По кривым $c — x$ можно приближенно оценить значение концентрации в плоскости, соответствующей поверхности полного внутреннего отражения луча света. Для системы поливинилацетат — бутилацетат она равна 0,1 объемной доли, для других систем — несколько меньше. Точно определить эту концентрацию невозможно ввиду большой погрешности расчетов в крайних участках кривой распределения.

Скорость перемещения оптической границы определяется диффузией растворителя в полимер. Для количественного описания явления необходимо найти связь между координатой $x = X$, при которой концентрация равна c_x , и временем опыта. Диффузия в чистый полимер происходит медленно и можно считать, что положение оптической границы соответствует сечению, по обе стороны от которого содержание растворителя постоянно. По аналогии с предыдущим из (1) находим

$$u_{xc} = dX / dt = (J_1) v / c_x, \quad (17)$$

где u_{xc} — скорость перемещения оптической границы относительно стенок диффузационной ячейки. Комбинируя (6) и (17), получаем

$$dX / dt = -D v / c_x (\partial c_1 / \partial x)_{x=X}. \quad (18)$$

Используя решение (10) с постоянным коэффициентом диффузии, находим [8]

$$\pi^{1/2} a e^{\alpha^2} \operatorname{erf} \alpha = (c_e - c_x) / c_x, \quad (19)$$

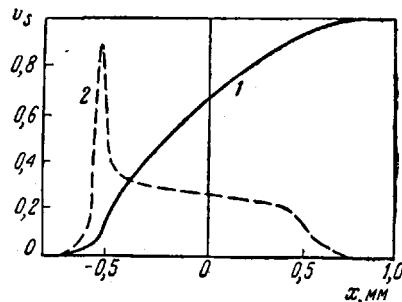


Рис. 4. Кривые распределения концентрации (1) и градиента концентрации (2) той же системы

где $\operatorname{erf} a$ — интеграл ошибок Гаусса, а постоянная a равна

$$a = X / (4D_V t)^{1/2} = v / (4D_V)^{1/2}. \quad (20)$$

В уравнении (20) $v = X / t^{1/2}$ можно назвать нелинейной скоростью перемещения оптической границы.

За исключением начального периода экспериментально определяемая нелинейная скорость постоянна. Из (20) следует

$$D_V = v^2 / (2a)^2. \quad (21)$$

Анализ опытных данных показал, что для систем с растворяющимися полимерами знаменатель в уравнении (21) близок шести, а для ограниченно набухающих полимеров — трем. Эти значения знаменателей и были использованы для расчета коэффициентов взаимодиффузии. Между энергией активации и предэкспоненциальным множителем обнаружен «компенсационный» эффект.

Изучение скорости перемещения оптической границы является простым и удобным методом определения средней скорости набухания и растворения полимеров и интегрального коэффициента взаимодиффузии. С его помощью можно легко и быстро определить среднюю глубину проникновения растворителя в полимер за данный промежуток времени или интервал времени, в течение которого набухание пройдет на заданную глубину.

Выводы

1. Исследовано перемещение границы раздела фаз в системе ПВС — вода и в водноакетоновых смесях. Медленное перемещение фазовой границы в начале процесса обусловлено изменением поверхностной концентрации во времени.

2. Изменение поверхностной концентрации является следствием двух причин: сорбции и диффузии. Первый процесс контролируется скоростью изменения конформаций макромолекул и возможного перемещения структурных элементов полимера. Установлено, что поверхностная концентрация в первом приближении изменяется пропорционально корню квадратному из времени.

3. Определено среднее время релаксации. Чем ниже температура и меньше химический потенциал растворителя, тем больше среднее время релаксации.

4. Обнаружено возникновение оптической границы при диффузии растворителей в полимерах, находящихся в различных фазовых и физических состояниях (как в растворяющихся, так и в ограниченно набухающих полимерах, аморфных и кристаллических, эластомерах и органических стеклах, выше и ниже их температуры стеклования).

5. Интерферометрическим микрометодом установлена точная локализация оптической границы на координате диффузии.

6. Благодаря сильной зависимости коэффициента диффузии от концентрации в системе возникают две области с резко различными оптическими свойствами. Оптическая граница есть результат полного внутреннего отражения луча света от поверхности, разделяющей эти области.

Московский технологический
институт легкой промышленности

Поступила в редакцию
15 V 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. R. H. Hermans, Contribution to the Physics of Cellulose Fibres., 1946.
2. G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc., 45, 820, 1949.
3. R. H. Mickle, E. J. Kubu, J. Appl. Phys., 26, 832, 1955.
4. A. R. Haly, Austral. J. Appl. Sci., 9, 410, 1958.
5. E. F. Gerrie, J. Polymer Sci., 41, 119, 1959.

6. J. Zimmerman, J. Polymer Sci., 46, 151, 1960.
 7. R. E. Barker, J. Polymer Sci., 58, 553, 1962; 46, 175, 1960.
 8. J. J. Hermans, J. Colloid. Sci., 2, 387, 1947.
 9. B. Dolezel, Chem. prumysl, 7, 447, 1959.
 10. A. A. Горина, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 21, 277, 1956.
 11. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.
 12. P. V. Dancwirth, Trans. Faraday Soc., 46, 701, 1950.
 13. H. Fujita, J. Chem. Phys., 21, 700, 1953.
 14. J. Crank, Trans. Faraday Soc., 53, 1083, 1957.
 15. D. D. Van Horn, Trans. Amer. Soc. Metals, 51, 185, 1959.
 16. A. R. Cooper, Trans. Faraday Soc., 58, 2468, 1962.
 17. Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, М., 1961.
 18. G. S. Hartley, Trans. Faraday Soc., 42B, 6, 1946.
 19. А. В. Бромберг, О. С. Мальцева, Ж. прикл. химии, 20, 421, 1947.
 20. А. Е. Пакшвер, Е. К. Манкаш, Ж. прикл. химии, 26, 830, 835, 1953.
 21. A. J. Stamm, J. Phys. Chem., 60, 83, 1956.
 22. B. Rosen, J. Polymer Sci., 49, 117, 1961.
 23. Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 1700, 1964.
 24. А. Р. Кузнепов, Р. М. Васенин, Н. П. Павлов, Коллоидн. ж., 26, 692, 1964.
 25. J. G. Kirkwood, R. L. Baldwin, P. J. Dunlop, L. J. Gosting, G. Kegles, J. Chem. Phys., 33, 1505, 1960.
 26. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 1964, вып. 30, 200.
 27. M. E. Hayes, G. S. Park, Trans. Faraday Soc., 52, 949, 1956.
-

THE MOVING BOUNDARY PROBLEM IN DIFFUSION IN POLYMER — SOLVENT SYSTEMS

R. M. Vasenin, A. E. Chalykh, V. I. Korobko

Summary

An analysis of the Kirkendoll effect in polymer — solvent systems has been made. It has been shown that relaxation of macromolecular conformation changes and of movement of structural elements of the polymer, determining the time change in surface concentration, exert a considerable effect on the velocity of phase boundary motion in the initial stages of the diffusion process. The surface concentration has been found to be proportional to the square root of the time. The mean relaxation time has been determined on the basis of experimental data for the system polyvinylalcohol — water (water — acetone mixture). The mean relaxation time diminishes with increase in temperature and chemical potential of the solvent. The appearance and velocity of motion of the optical boundary have been investigated for a number of systems with both soluble and limitedly swelling polymers, amorphous and crystalline, elastomers and organic glasses, above and below their glass temperatures. The exact location of the optical boundary on the diffusion coordinate has been determined by the interferential micromethod. The site corresponds to the point of inflection on the distribution curve and to a staggered change in the concentration gradient. Owing to the strong dependence of the diffusion coefficient on the concentration the diffusion space separates into two regions with differing optical properties. The optical boundary is the result of total internal reflection from the surface dividing this region.