

УДК 541.64:532.77

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ КОНДЕНСАЦИОННОГО
СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ДИФФУЗИОННОМ
РАЗБАВЛЕНИИ НЕРАСТВОРИТЕЛЕМ РАСТВОРА ПОЛИМЕРА

A. Е. Чалых, К. И. Фрейдгейм, В. И. Алексеенко

Одним из широко распространенных методов получения различных пористых полимерных материалов, и в частности тонкокорицстых полимерных пленок на тканевой подложке, является метод конденсационного структурообразования, при котором метастабильный раствор полимера возникает в результате диффузионного разбавления последнего нерастворителем, происходящего при достаточно длительном контакте слоя вязкого раствора полимера со слоем нерастворителя [1—5]. В качестве нерастворителя обычно используют жидкость или смесь жидкостей, являющихся, с одной стороны, плохими растворителями для полимера, а с другой — хорошо смешивающимися с растворителем, на основе которого приготовлен исходный раствор полимера. В таких тройных системах всегда существует область температур и концентраций, в которой гомогенные растворы неустойчивы и самопроизвольно распадаются на две фазы [5—7].

Целью этой работы явилось исследование кинетики образования конденсационных структур при диффузионном разбавлении нерастворителем раствора полимера. При этом под кинетикой структурообразования мы подразумевали закономерности изменения во времени размеров слоя конденсационных структур.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили растворы поливинилхлорида (ПВХ) с $M = 4,7 \cdot 10^4$, поликарилцитрила (ПАН) с $M = 2 \cdot 10^4$ и полизифируретана* (ПЭУ) с $M = 5 \cdot 10^4$ различной концентрации (от 5 до 40 вес.%) в безводном диметилформамиде (ДМФА). В качестве нерастворителей были использованы дистиллированная вода и ее смеси с ДМФА (содержание ДМФА в смеси изменялось от 0 до 70 вес.%). Исследования проводили в интервале температур 20—70°.

Для изучения кинетики конденсационного структурообразования был использован метод перемещающейся оптической границы [8, 9]. Исследуемый раствор полимера помещали в диффузионную ячейку, представляющую собой плоский капилляр, образованный двумя плоско-параллельными стеклянными пластинками, толщина зазора между которыми равна 0,2 мм. Собранный диффузионную ячейку термостатировали в герметичной кювете, расположенной на предметном столике микроскопа и обеспечивающей в момент термостатирования постоянное распределение концентрации растворителя в слое исходного раствора полимера. Распределение концентрации растворителя контролировали интерференционным микрометодом [10]. Момент соприкосновения предварительно нагретого нерастворителя, вводимого извне в кювету, со слоем раствора полимера принимали за начало структурообразования. Объем кюветы, которая заполнялась нерастворителем, значительно больше объема диффузионной ячейки, полностью заполненной раствором полимера. При таких условиях проведения экспе-

* ПЭУ получена на основе полиоксипропилендиола с молекулярным весом 1000 и полуциленизоцианата. Молекулярные массы полимеров определяли вискозиметрически.

римента имела место практическое диффузия из постоянного источника в полуограниченное тело [11, 12], так как концентрация полимерного раствора, диффундирующего в большой объем, в этом объеме и на его границе с плоским капилляром во время процесса оставалась равной нулю.

Проникновение нерастворителя в слой исходного раствора полимера сопровождалось появлением в поле зрения микроскопа темной, резко очерченной, пористой полосы — области конденсационных структур. Ширина полосы (x) с течением времени

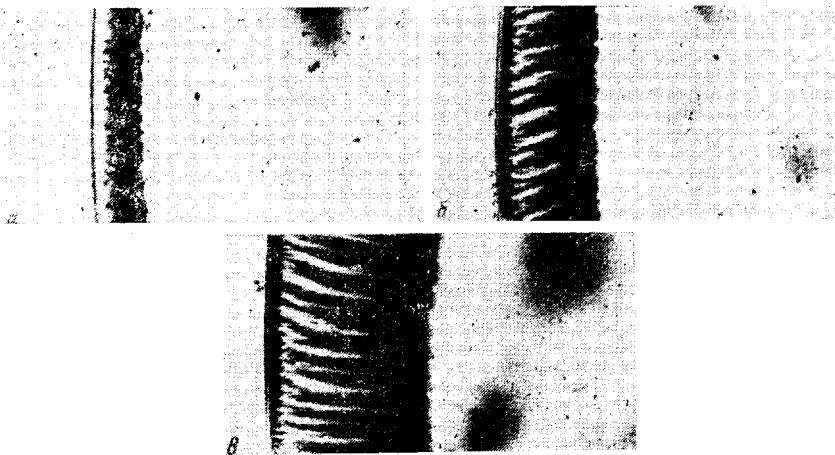


Рис. 1. Различные фазы движения оптической границы в системе ПВХ — ДМФА — вода. Время, мин.: *a* — 2, *b* — 9, *c* — 16 × 100; 20°

(t) увеличивалась и постепенно охватывала весь слой раствора полимера (рис. 1). Изменение размеров полосы фиксировали через определенные промежутки времени с точностью $\pm 0,01$ мм.

Диаграммы фазового состояния исследованных систем представлены на рис. 2. Методика построения диаграмм не отличалась от описанной в работе [13].

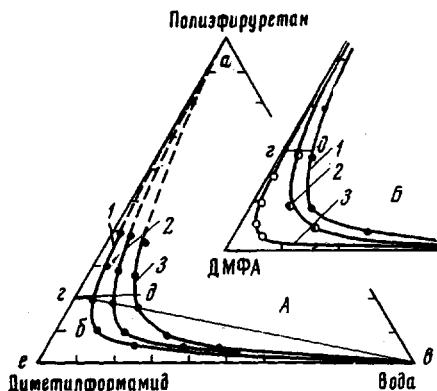


Рис. 2. Диаграммы фазового состояния систем:
A — ПЭУ — ДМФА — вода при 20 (1), 40 (2) и 70° (3); Б — ПЭУ — ДМФА — вода (1), ПАН — ДМФА — вода (2), ПВХ — ДМФА — вода (3) при 20°

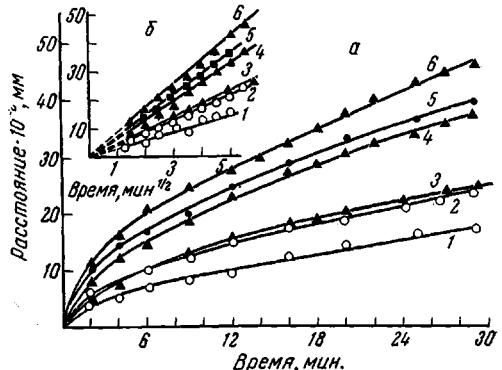


Рис. 3. Перемещение оптической границы в системе координат $x - t$ (*a*) и $x - \sqrt{t}$ (*b*)
Системы: 15%-ный раствор ПЭУ в ДМФА — вода при 20 (1) и 40° (2), 9%-ный раствор ПАН в ДМФА — вода при 20 (3), 40 (4) и 70° (5), 9%-ный раствор ПВХ в ДМФА — вода при 20° (5)

Кинетические кривые, характеризующие разрастание области структурообразования во времени, представлены на рис. 3—5. Можно видеть, что независимо от условий проведения процесса (температуры, состава раствора полимера и нерастворителя, химической природы компонентов) кинетические кривые в координатах $x - t$ выпуклы. Поэтому для сопо-

ставления экспериментальных данных мы использовали истинную скорость процесса v^t , т. е. скорость процесса в данный момент времени.

Изменение условий проведения процесса структурообразования сказывалось лишь на положении кинетических кривых и на величинах истинных скоростей перемещения оптической границы. Так, повышение температуры смещает кривые в область более высоких значений ординаты и увеличивает истинную скорость процесса ($v_{70^\circ}^t > v_{50^\circ}^t > v_{20^\circ}^t$). Увеличение содержания диметилформамида (растворителя) в составе нерастворителя смещало кривые в противоположную сторону, делало их менее выпуклыми и уменьшало v_t ($v_{\text{H}_2\text{O}}^t > v_{80\% \text{H}_2\text{O}}^t > v_{50\% \text{H}_2\text{O}}^t$). Изменение состава раствора полимера в сторону увеличения содержания высокомолекулярного компонента приводило к увеличению истинной скорости структурообразования. Исследованные полимеры по значениям их v^t можно расположить в следующей последовательности: ПВХ > ПАН > ПЭУ.

Обсуждение результатов

При соприкосновении раствора полимера с раствором нерастворителя, который является плохим растворителем для полимера и хорошо смешивается с растворителем, на основе которого приготовлен раствор полимера, реализуются условия, обеспечивающие диффузионное проникновение нерастворителя в глубь исходного раствора полимера. В результате взаимной диффузии растворов между ними возникает область промежуточных концентраций, внутри которой происходит изменение фазового состояния системы.

Для уяснения этого вопроса проследим ход диффузии в тройной системе, диаграмма состояния которой изображена на рис. 2. Слева от кривой abv расположена область неограниченного смешения компонентов, справа — область расслаивания. Допустим, что в качестве исходного раствора полимера использован 20%-ный раствор ПЭУ в ДМФА, а в качестве нерастворителя — вода. На диаграмме состояния положению этих компонентов диффузионной системы соответствуют точки g и v . Если бы соотношение между содержанием полимера и растворителя в исходном растворе оставалось в течение всего процесса взаимодиффузии постоянным, то изменение состава системы в области взаимодиффузии происходило по линии, соединяющей эти точки, т. е. по линии gv . Однако такая простая зависимость возможна только в таких тройных системах, в которых коэффициенты диффузии компонентов близки между собой [14]. Поскольку односторонний коэффициент

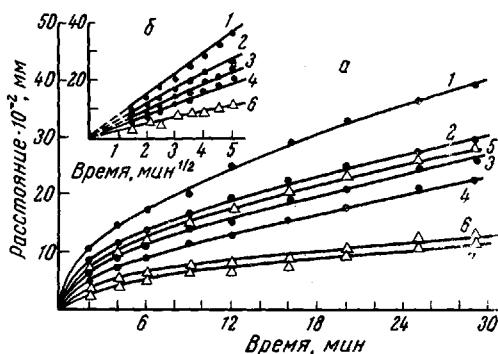


Рис. 4. Перемещение оптической границы в координатах $x - t$ (а) и $x - 1/t$ (б)

Системы: 9%-ный раствор ПВХ в ДМФА — вода (1), раствор вода в ДМФА (20% ДМФА), (2), 50% ДМФА (3), 80% ДМФА (4); 15%-ный раствор ПАН в ДМФА — вода (5), 50% ДМФА (6), 70% ДМФА (7). Температура 20°

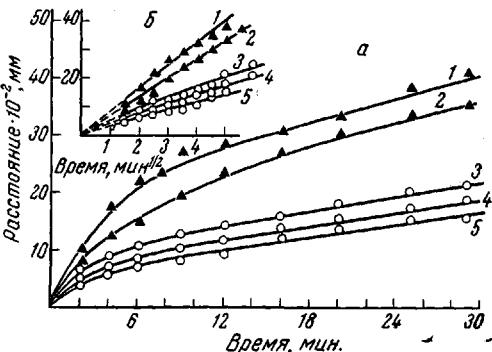


Рис. 5. Перемещение оптической границы в системе координат $x - t$ (а) и $x - 1/t$ (б)

Системы: 15%-ный раствор ПАН в ДМФА — вода, 40° (1); 9%-ный раствор ПАН в ДМФА — вода, 40° (2) и 40° (3), 30° (4) и 15%-ные (5) растворы ПЭУ в ДМФА — вода, 20°

диффузии полимера много меньше односторонних коэффициентов диффузии растворителя и нерастворителя [15], то вполне естественно, что содержание полимера в единице объема системы в течение всего процесса структурообразования, происходящего при диффузионном разбавлении раствора полимера нерастворителем, остается постоянным (на диаграмме состояния этому условию соответствует прямая $\bar{g}\delta$). При этом следует иметь в виду, что концентрация диффундирующих низкомолекулярных компонентов системы (растворитель и нерастворитель) на протяжении области взаимодиффузии не претерпевает разрыва. Поэтому можно рассматривать взаимодиффузию в системе полимер — растворитель — нерастворитель как взаимодиффузию в бинарной системе растворитель — нерастворитель, происходящую в среде полимера, фазовое состояние которого в определенной области концентраций изменяется. Эта концентрация на диаграмме фазового состояния соответствует точке пересечения бинодальной кривой $ab\delta$ с линией постоянного содержания полимера, т. е. $\bar{g}\delta$. Изменение состава системы в области взаимодиффузии происходит по линии ДМФА — вода.

Таким образом, по мере движения фигуративной точки исходного раствора по координате диффузии содержание нерастворителя в растворе постепенно увеличивается и достигает значения c_{kr} , при котором раствор, согласно диаграмме фазового состояния, переходит в метастабильное состояние. Дальнейшее увеличение содержания нерастворителя сопровождается ростом пересыщения раствора. Таким образом внутри области взаимодиффузии возникает зона пересыщенных полимерных растворов. Величина пересыщения на границах этой зоны ничтожно мала, но быстро возрастает по мере удаления от них [12]. Поскольку концентрация нерастворителя в растворе значительно выше метастабильной границы $c^0 > c_{kr}$, то внутри области взаимодиффузии мы всегда будем иметь предельную концентрацию c_{kr} , при которой метастабильный раствор мгновенно распадается на две фазы с образованием пористых конденсационных структур. Вполне естественно, что в этой области составов оптические свойства системы резко изменяются. Это, собственно, и позволило нам использовать для определения положения границы фазового превращения и кинетики ее перемещения оптические методы исследования.

По мере протекания процесса диффузии граница этой зоны будет перемещаться, и конденсационные структуры будут постепенно распространяться по всему объему плоского капилляра. Поскольку скорость фазового превращения в этом случае во много раз больше скорости диффузии, то движение границы конденсационного структурообразования будет определяться наиболее медленной стадией этих процессов, т. е. диффузионными законами. Таким образом, кинетику перемещения границы фазового превращения можно рассматривать как перемещение некоторой плоскости с концентрацией c_{kr} . Аналогичные движущиеся границы возникают и в том случае, когда диффундирующее вещество необратимо связывается с средой или веществом, специально вводимым в полимер [15, 16]. С математической точки зрения все эти явления эквивалентны и составляют общую диффузионную проблему движущихся границ [12, 17].

Для количественного описания кинетики конденсационного структурообразования, происходящего при диффузионном разбавлении раствора полимера нерастворителем, необходимо установить взаимосвязь между координатой границы области фазового превращения, временем, критической концентрацией, составом раствора полимера и нерастворителя. Используя известное решение диффузионного уравнения Фика для диффузии в бинарных системах, сопровождающейся фазовым превращением, можно получить решение интересующей нас задачи [18, 19] *. Действи-

* Изменением объема системы в процессе фазового превращения и изменением состава выделившейся полимерной фазы в процессе диффузии пренебрегаем.

тельно, для диффузии из постоянного источника с концентрацией растворителя c_2^0 в полуограниченное тело изменение границы области фазового превращения определяется уравнением

$$x = d\sqrt{t}, \quad (1)$$

где d — некоторая постоянная, значение которой можно определить с помощью уравнения

$$\frac{\sqrt{D_2}}{\sqrt{D_1}} \cdot \frac{\exp\left(-\frac{d^2}{4D_1}\right)}{1 - \Phi\left(\frac{d}{2\sqrt{D_1}}\right)} (c_1^0 - c_{kp}) - \frac{\exp\left(-\frac{d^2}{4D_2}\right)}{\Phi\left(\frac{d}{2\sqrt{D_2}}\right)} (c_{kp} - c_2^0) = \sqrt{\pi} d \varphi c_1^0, \quad (2)$$

где $\Phi\left(\frac{d}{2\sqrt{D}}\right)$ — интеграл ошибок, D_1 и D_2 — коэффициенты взаимодиффузии в растворе полимера и в области структурообразования соответственно, φ — количество растворителя, поглощенное выделившейся полимерной фазой, c_1^0 , c_2^0 — концентрация растворителя в исходном растворе полимера и нерастворителя соответственно.

В случае, если $D_1 \cong D_2$, а φ мало, выражение (2) принимает более простой вид

$$\Phi\left(\frac{d}{2\sqrt{D}}\right) = \frac{c_{kp} - c_2^0}{c_1^0 - c_2^0} \quad (3)$$

Из уравнения (1) следует, что изменение положения оптической границы пропорционально корню квадратному из времени, а истинная скорость структурообразования — функция времени. Постоянную d в уравнении (1) можно рассматривать как своеобразную нелинейную скорость конденсационного структурообразования при диффузионном обогащении нерастворителем раствора полимера [8]. На рис. 3—5 (б) экспериментальные данные в соответствии с уравнением (1) представлены в координатах $x - t^{1/2}$. Как можно видеть, во всех случаях экспериментальные точки удовлетворительно укладываются на прямые, исходящие из начала координат. Нелинейная скорость структурообразования для большинства исследованных систем изменяется в пределах $0,2 - 2 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$ и является сложной функцией T , c_1^0 , c_2^0 и D . К сожалению, отсутствие экспериментальных данных по значениям коэффициентов диффузии, некоторая неопределенность значений c_{kp} и D_2 делает невозможным непосредственное количественное сравнение выражения (2) с вышеупомянутыми экспериментальными данными. Тем не менее, сопоставление экспериментальных данных с расчетами, выполненными с помощью диаграмм фазового состояния и уравнения (3) (в расчетах было принято $D \cong 0,5 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}$) показывает, что принятые предположения и выведенные уравнения правильно описывают характер изменения нелинейной скорости структурообразования от температуры, состава раствора полимера и нерастворителя.

Выводы

Методом оптической движущейся границы исследована кинетика конденсационного структурообразования при диффузионном разбавлении нерастворителем раствора полимера. Показано, что истинная скорость структурообразования является функцией состава раствора полимера, нерастворителя, условий проведения процесса. Установлено, что скорость структурообразования определяется скоростью диффузии в системе полимер — растворитель — нерастворитель. Предложено уравнение, удовлетворительно описывающее кинетику структурообразования.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
17 IV 1969

Всесоюзный научно-исследовательский институт
пленочных материалов и искусственной кожи

ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США, 3208875, 1965.
2. Пат. США., 3100721, 1963.
3. С. А. Павлов, Н. К. Барамбайм, Авт. свид. 104079, 1956.
4. А. Д. Зайончковский, В. И. Алексеенко, Я. М. Ябко, И. Н. Влодавец и др., Авт. свид. 161683, 1961.
5. П. А. Ребиндер, И. Н. Влодавец, Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Зинатне», 1967, стр. 3.
6. С. П. Папков, Диссертация, 1966.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
8. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. И. Коробко, Высокомолек. соед., 7, 593, 1965.
9. В. Д. Шашко, Промышленность искусственной кожи, 1, 8, 1968.
10. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научные труды МТИЛП, 1964, сб. 30, стр. 207.
11. Б. И. Болтакс, Диффузия в полупроводниках, Физматгиз, 1963.
12. П. Б. Афанасьев, Я. Б. Зельдович, О. М. Тодес, Ж. физ. химии, 23, 156, 1949.
13. Г. Н. Кормановская, Проблемы физико-химической механики волокнистых и пористых дисперсных структур и материалов, изд-во «Зинатне», 1967, стр. 81.
14. Р. Хазе, Термодинамика необратимых процессов, изд-во «Мир», 1967.
15. Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., 8, 2091, 1966.
16. J. Zimshetapn, J. Polymer Sci., 46, 151, 1960.
17. А. А. Горина, В. А. Карагин, Коллоидн. ж., 21, 277, 1959.
18. J. Crank, The Mathematics of Diffusion, Oxford, 1956.
19. А. Карслой, Д. Егер, Теория теплопроводности. Физматиздат, 1961.

KINETICS OF RISING OF CONDENSATION STRUCTURES AT DIFFUSION DILUTION OF POLYMER SOLUTION WITH NONSOLVENT

A. E. Chalykh, K. I. Freidheim, V. I. Alexeenko

Summary

Using technique of moving border-line kinetics of condensation structure rising at diffusion dilution of polymer solution with nonsolvent has been studied. The rate of structuration depends upon the rate of mutual diffusion in the system polymer-solvent-nonsolvent.
