ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XXIII 1981 № 6

УДК 541.64:547.261

СОРБЦИЯ МЕТАНОЛА В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ — ПММА

Граник С.О., Самарин Е.Ф., Штаркман Б.П.

В температурном интервале 30—64° исследована сорбция метанола листовым ПММА. Во всем интервале температур кинетика процесса имеет двухстадийный характер. Первая стадия характеризуется рядом последовательных участков набухания и длится непосредственно до момента встречи диффузионных фронтов. Вторая стадия определяется процессами релаксации напряжений, вызванных набуханием. Получена формула и рассчитаны коэффициенты диффузии метанола в ПММА для различных температур и участков набухания первой стадии сорбции.

Результаты экспериментов, проведенных различными исследователями для системы метанол — ПММА в широком интервале температур, показывают, что тип диффузионного переноса изменяется здесь от «случая II» при комнатных температурах до фиковской диффузии при приближении к точке кипения пенетранта, переходя через аномальную область в середине температурного интервала [1—4].

Двухстадийная сорбция метанола ПММА в литературе не описана. Однако в некоторых экспериментальных данных [4] мы склонны видеть характерное двухстадийное протекание процесса сорбции, не отмеченное, впрочем, авторами.

В данной статье изложены результаты изучения сорбции метанола ПММА в интервале температур от 30 до 64°.

Материалы и подготовка образцов. Использовали образцы ПММА размером 30×20×0,5 мм, нарезанные из листов, полученных блочной полимеризацией (T_c=120°, M=2·10^6). Выбор указанного размера образцов обусловлен стремлением уменьшить «эффект края» [4], а также соображениями удобства проведения эксперимента. Перед использованием образцы подвергали отжигу в течение 2 ч при 140° с последующим понижением температуры до комнатной со скоростью 3 град/ч. В результате отжига толщина образцов увеличивалась в среднем на 3% при соответствующем уменьшении площади. В качестве агента набухания использовали хроматографически чистый метанол.

Для визуального анализа диффузионной картины метанол окрашивали иодом в концентрации 1,6 г/л, что делало набухшую область хорошо отличимой от ненабухшего стеклообразного ядра [3, 4].

Методика исследования. Перед погружением партии образцов в йодно-метанольную ванну определяли начальный вес, толщину и площадь каждого образца.

По прошествии определенного времени образец, подвергнутый набуханию при заданной температуре, вынимали, быстро сушили фильтровальной бумагой и взвешивали в закрытом бюксе, после чего определяли его площадь. Затем образец скалывали параллельно короткой грани и скол анализировали под микроскопом (МБИ-6) в отраженном свете. Измеряли толщину набухшего образца и глубину проникновения фронта диффузии от видимого края S_0. По полученным данным рассчитывали глубину проникновения диффузионного фронта от первоначального положения края ненабухшего образца S_l (рис. 1).

Весь процесс измерения занимал не более 3 мин. Точность определения привеса составила 10^{-4} г, а линейных размеров — 10^{-3} см.

При данной методике каждый образец служит для получения лишь одной точки на экспериментальной кривой, что, естественно, вызывает определенное увеличение разброса экспериментальных значений вследствие неизбежно существующих между образцами различий в толщине и площади. С целью преодоления этого недостатка прирост веса выражали не в процентах, как обычно, а в величинах $\Delta M/A_0$, где ΔM — весовой прирост в граммах, A_0 — начальная площадь образца в см^2 [4].

Кинетические кривые сорбции метанола ПММА, снятые при различных температурах, представлены на рис. 2.

Как видно из рисунка, во всем интервале температур ясно прослеживается двухстадийный характер поглощения. Вторая стадия начинается непосредственно с момента встречи диффузионных фронтов, двигающихся в образце параллельно большим граням навстречу друг другу. При проникновении все новых порций пенетранта в полимер в последнем развиваются напряжения, вызванные набуханием. Жесткое стеклообразное ядро препятствует релаксации. Образующаяся напряженная структура полимера приближается к характерному для нее уровню равновесного набухания. Очевидно, этим объясняется замедление скорости сорбции перед встречей диффузионных фронтов. После встречи фронтов и исчезновения стеклообразного ядра, препятствовавшего релаксации, начинается перестройка полимерной среды. Вследствие происходящего при этом изменения параметров структуры возникает новая структура полимера, для которой характерен более высокий уровень равновесного набухания. Процесс образования такой структуры вызывает новое увеличение скорости поглощения пенетранта и является причиной, обусловливающей существование второй стадии сорбции.

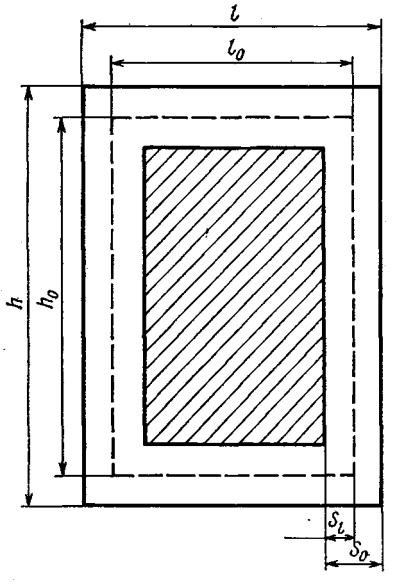

Рис. 1

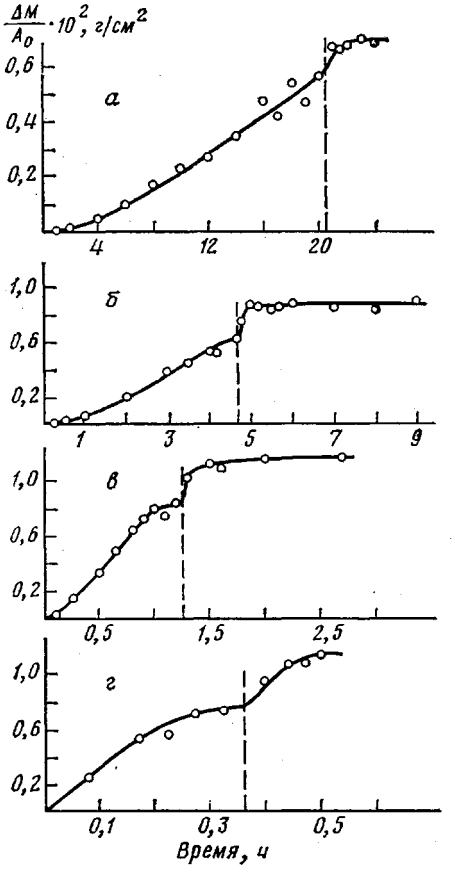

Рис. 2

Рис. 1. Изменение размеров образца при набухании: l_0, h_0 — собственная ширина и длина образца; l, h — ширина и длина образца, подвергнутого набуханию; S_0, S_l — глубина проникновения диффузионного фронта от видимого края образца и от первоначального положения края ненабухшего образца (заштрихована ненабухшая стеклообразная область)

Рис. 2. Кинетические кривые сорбции метанола ПММА при 30 (*а*), 40 (*б*), 52 (*в*) и 64° (*г*). Здесь и далее пунктиром обозначен момент встречи диффузионных фронтов

Релаксация, ставшая возможной после исчезновения стеклообразного ядра, находит отражение и в резких изменениях толщины и площади образцов, наблюдающихся непосредственно сразу после встречи диффузионных фронтов [5]. В наших исследованиях изменения эти носили харак-

тер, представленный на рис. 3. Качественно аналогичный ход кривых сохраняется и при всех остальных температурах.

На основании проведенных измерений были рассчитаны средние значения концентраций метанола в набухшей области образцов ПММА. До встречи фронтов расчет проводили по формуле $C=\Delta M/A_tS_0$, после встречи — по формуле $C=2\Delta M/A_td_t$, где C — концентрация метанола в образце, г/см^3; ΔM — прирост веса образца, г; A_t — суммарная площадь обеих больших граней набухшего образца, см^2; d_t — толщина набухшего образца, см. Изменения концентрации в процессе набухания при различных температурах носили характер, показанный на рис. 4. Не обсуждая деталей хода кривых, отметим только возрастание уровня равновесной концентрации сорбата в полимере с увеличением температуры, а также наблюдавшееся в трех случаях из четырех падение концентрации перед встречей диффузионных фронтов и дальнейшее резкое увеличение ее после этой встречи. Такое поведение обусловлено возрастанием объема набухшей части образца при общем замедлении скорости поглощения растворителя, наблюдающемся перед встречей фронтов диффузии, и дальнейшим скачкообразным увеличением скорости сорбции при неизменном [5] либо медленно растущем объеме образца на второй стадии сорбции. Все это в совокупности указывает на определенную независимость протекания процессов переноса и перестройки структуры.

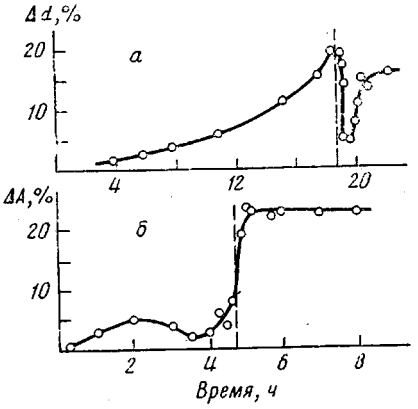

Рис. 3. Изменение толщины (*а*) и площади (*б*) образца в процессе набухания при 30 (*а*) и 40° (*б*)

Возвращаясь к кривым сорбции, следует заметить, что выражение кинетики процесса набухания в виде зависимости прироста веса от времени является, с одной стороны, общепринятым в подобного рода исследованиях, с другой — довольно грубым. Сглаживание всегда существующего разброса экспериментальных значений на графике ведет зачастую к завуалированию особенностей явления. С этой точки зрения более чувствительными, а следовательно, и более показательными могут быть дифференциальные характеристики.

В дополнение к кинетическим кривым сорбции нами были получены зависимости плотности потока растворителя в полимер $\Delta m/A_t\Delta t$ от времени t. Здесь Δm — прирост веса образца относительно предыдущего измерения, г; Δt — время, прошедшее с момента предыдущего измерения, ч. Графики зависимостей представлены на рис. 5. Усиление плотности потока после встречи диффузионных фронтов и дальнейший спад его до нуля в общем понятны из вида кривых сорбции. Больший интерес представляет изменение этой величины на первой стадии набухания.

Начальное возрастание плотности потока AB сменяется участком его постоянного значения BC, затем следует очередное усиление CD, переход через максимум и спад DE до минимума перед встречей фронтов. С ростом температуры график зависимости как бы сжимается по временной оси, а максимумы на первой и второй стадиях сорбции уравниваются по величине. По-видимому, структурные изменения, обусловливающие описанный ход кривой плотности потока, находят свое отражение и на зависимостях рис. 3, 4.

Такое поведение плотности потока во времени является, на наш взгляд, следствием зависимости скорости набухания от степени набухания и от релаксационных перестроек, протекающих на первой стадии сорбции [6].

Рис. 4. Изменение концентрации метанола в набухшей части образца при 30 (*а*), 40 (*б*), 52 (*в*) и 64° (*г*)

Рис. 5. Плотность потока метанола в ПММА при 30 (*а*), 40 (*б*) и 52° (*в*)

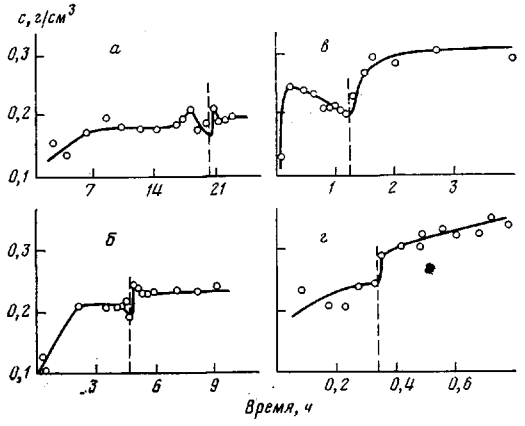

Рис. 4

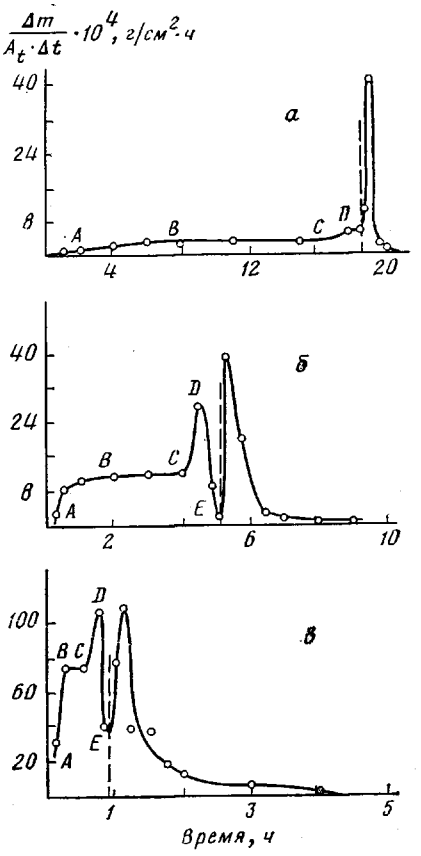

Рис. 5

Для различных участков набухания и температур были рассчитаны коэффициенты диффузии метанола в ПММА (таблица). Расчет производили, исходя из анализа продвижения фронта диффузии, по формуле

$$D=\frac{(\Delta S_l)^2}{\Delta t}\cdot 0{,}47, \qquad (1)$$

где ΔS_l — увеличение S_l относительно предыдущего измерения, см; Δt — время, прошедшее с момента предыдущего измерения, с.

Формула (1) получена нами из уравнения Ванга, Квея и Фриша [7] для концентрационного профиля растворителя, диффундирующего в полимер

$$c(x,t)=\frac{C_0}{2}\left[e^{xv/D}\,erfc\left(\frac{x+vt}{2\sqrt{Dt}}\right)+erfc\left(\frac{x-vt}{2\sqrt{Dt}}\right)\right] \qquad (2)$$

в предположении, что $x=vt=S_l$. В уравнении (2) $c(x, t)$ — концентрация пенетранта в момент времени t в точке с координатой x; C_0 — концентрация растворителя у внешней границы полимера; v — скорость движения фронта диффузии; D — коэффициент диффузии.

Отметим, что формула (1) с точностью до постоянного множителя совпадает с формулой для коэффициента диффузии из работы [8], а формула

$$S_l=2k\sqrt{Dt}+vt, \qquad (3)$$

приведенная в работе [9] (в качестве результата Ванга и сотр. [7]), неверна. В работе [7], действительно, есть формула движения плоскости постоянной концентрации

$$x=2k\sqrt{Dt}+vt, \qquad (4)$$

Коэффициенты диффузии метанола в ПММА для различных температур и участков набухания

Участок набухания	$D \cdot 10^8$, см²/с			
	30°	40°	52°	64°
AB	0,04	0,12	0,28	–
BC	0,10	0,68	1,78	–
CD	0,20	1,91	6,39	13,84
DE	–	0,10	0,33	1,36

однако она получена авторами из уравнения (2) в предположении $x \ll S_l$ и произвольная подстановка в формулу (4) S_l вместо x недопустима. Это видно и из самой формулы (3), так как $vt \equiv S_l$, и смысл формулы теряется.

Таким образом, в интервале температур 30—64° обнаружена двухстадийная сорбция метанола ПММА. Вторая стадия начинается непосредственно сразу после встречи диффузионных фронтов и определяется процессами релаксации напряжений, вызванных набуханием. Получена формула, позволяющая, исходя из анализа продвижения фронта диффузии, рассчитать коэффициент диффузии растворителя в системе полимер — растворитель. Рассчитаны коэффициенты диффузии метанола в ПММА для различных температур и участков набухания первой стадии сорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Andrews E. H., Levy G. M., Willis J.* Environmental crazing in a glassy polymer: the role of Solvent absorption.— J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 1000.
2. *Hopfenberg H. B., Nicolais L., Drioli E.* Relaxation controlled (case II) transport of lower alcohols in poly(methylmethacrylate).— Polymer, 1976, v. 17, № 3, p. 195.
3. *Thomas N., Windle A. H.* Case II swelling of PMMA sheet in methanol.— J. Membr. Sci., 1978, v. 3, № 2—4, p. 337.
4. *Thomas N., Windle A. H.* Transport of methanol in poly(methylmethacrylate).— Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 255.
5. *Thomas N., Windle A. H.* Discontinuous shape changes associated with Case II transport of methanol in thin sheets of PMMA.— Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1195.
6. *Гуль В. Е.* Роль молекулярных сил в механизме набухания высокополимеров. Кинетика набухания.— Коллоидн. ж., 1953, т. 15, № 3, с. 170.
7. *Wang T. T., Kwei T. K., Frisch H. L.* Diffusion in Glassy Polymers III.— J. Polymer Sci., 1969, A-2, v. 7, № 12, p. 2019.
8. *Васенин Р. М., Чалых А. Е., Коробко В. И.* К проблеме движущихся границ при диффузии в системах полимер — растворитель.— Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 4, с. 593.
9. *Nicolais L., Drioli E., Hopfenberg H. B., Caricati G.* Diffusion-controlled penetration of polymethylmethacrylate sheets by monohydric normal alcohols.— J. Membr. Sci., 1978, v. 3, № 2—3, p. 231.

Поступила в редакцию
21.II.1980

SORPTION OF METHANOL BY POLYMETHYLMETHACRYLATE

Granik S. O., Samarin Ye. F., Shtarkman B. P.

Summary

The sorption of methanol by PMMA sheets has been studied in the 30-64° temperature range, and it has been shown that the kinetics of the process is of two-stage character. The first stage is characterized by several consecutive parts of swelling, and is continuing up to the moment of diffusion fronts meeting. The second stage is determined by the stress relaxation processes related with swelling. An expression is derived, and coefficients of diffusion of methanol in PMMA are calculated for various temperatures and parts of swelling for the first stage of sorption.