

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ПРОВЕРКА МОДЕЛИ
КАЛВЕРТА — БИЛЛИНГЕМА ПОТЕРИ ПОЛИМЕРАМИ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ДОБАВОК**

Жиглецова С.К., Рудой В.М., Огарев В.А.

В работе [1] была предложена теоретическая модель процесса потери низкомолекулярных добавок (НМД) полимерами, базирующаяся на учете трех параметров: равновесной растворимости S и коэффициента диффузии D НМД в полимерной матрице и скорости улетучивания чистой добавки v_0 .

Основное соотношение модели Калверта и Биллингема получено в предположении, что раствор НМД в полимере идеален, скорость улетучивания добавки из полимера v пропорциональна давлению ее паров, а концентрация НМД сразу над поверхностью полимера равна нулю

$$v = v_0 c_s / S \equiv H c_s, \quad (1)$$

где c_s — концентрация добавки на поверхности.

Используя формулу (1) и соответствующие диффузионные уравнения Кранка, можно получить выражения для доли НМД, потерянной образцами разной геометрии за время t . В частности, для полимерной пленки (рассмотрением этого случая в связи со спецификой нашего эксперимента мы здесь ограничимся) толщиной $2l$ при $D=\text{const}$ имеем [1]

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2L^2 \exp(-\beta_n^2 T)}{\beta_n^2 (\beta_n^2 + L^2 + L)}, \quad (2)$$

где M_∞ и M_t — первоначально введенная масса НМД и потеряянная пленкой за время t , $L=lH/D$ и $T=Dt/l^2$ — безразмерные переменные, β_n — положительные корни уравнения $\beta \tan \beta = L$, табулированные в работе [2].

Введя в качестве критерия действенности НМД время, за которое пленка теряет 90% добавки ($t_{0,9}$), т. е. полагая $M_t/M_\infty=0,9$ и ограничившись в уравнении (2) первым членом ряда (ошибка в этом случае мала), авторы [1] получили следующие предельные соотношения

$$t_{0,9}=0,87l^2/D \quad \text{при } L>10 \quad (3)$$

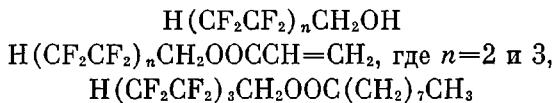
$$t_{0,9}=2,42l/H \quad \text{при } L<0,6 \quad (4)$$

Из уравнений (3) и (4) следует, что при $L>10$ процесс потери добавки полимерной пленкой контролируется ее диффузией из объема к границе фаз, а при $L<0,6$ улетучиванием с поверхности пленки.

Естественно, в общем случае может возникнуть необходимость в расчете времен потери пленкой других относительных количеств НМД. Тогда выражения для них будут отличаться от уравнений (3) и (4) только значениями констант при тех же граничных L , если всеми членами ряда в уравнении (2), кроме первого, можно пренебречь; в противном случае простых соотношений типа (3) и (4) записать нельзя.

Авторы работы [1] не смогли проверить свою модель, так как в литературе отсутствуют данные по определению всех трех параметров — S , D и v_0 — одновременно хотя бы для одной добавки. Поэтому в настоящей работе и была поставлена задача провести экспериментальную проверку модели Калверта — Биллингема.

С этой целью изучено поведение в полиэтилене низкой плотности (ПЭНП) веществ следующей структуры:



Применяли ПЭНП ГОСТ 16337-77, марки 15803-020. Пленки с $l=5 \cdot 10^{-5}$ м прессовали в контакте со стеклом при температуре 120–130° и давлении 10 МПа.

Величины D и S добавок определяли методом сорбции в насыщенных парах с помощью весов Мак-Бена. v_0 и v добавок измеряли весовым методом.

Значения параметров S , D , v_0 и L использованных НМД приведены в таблице. Величины L исследованных добавок изменяются от 45 000 до 40. Это означает, что во всех случаях имеет место диффузионно-контролируемый процесс улетучивания НМД из полимерной пленки.

Параметры, характеризующие процесс улетучивания фторорганических добавок из пленок ПЭНП

Образец №	Добавка	S , $\text{kPa}/\text{м}^3$	D , $\text{м}^2/\text{с}$	v_0 , $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$	$L = \frac{lv_0}{SD}$	$t_{0,9}$ теор, ч	$t_{0,9}$ эксп
1	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$	5,5	$4 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-4}$	45 000	15	4 сут
2	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$	5,0	$2 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-5}$	10 000	30	20 сут
3	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_2\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	5,5	$2 \cdot 10^{-13}$	$7 \cdot 10^{-5}$	3200	3	4 ч
4	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2\text{OOCCH}=\text{CH}_2$	3,0	$1 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 10^{-5}$	1700	6	8 ч
5	$\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_3\text{CH}_2$ $\text{OOC}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$	5,0	$5 \cdot 10^{-14}$	$2 \cdot 10^{-7}$	40	12	14 ч

Примечание. Во всех случаях $l=5 \cdot 10^{-5}$ м.

В двух последних колонках таблицы приведены значения $t_{0,9}$, вычисленные по уравнению (3) и определенные экспериментально. Сравнение этих данных показывает, что для соединений 3–5 между теорией и экспериментом имеется вполне удовлетворительное согласие.

На рис. 1 и 2 представлены экспериментальные и рассчитанные кинетические кривые улетучивания добавок 3–5 из пленки ПЭНП. Отметим, что, как показал численный анализ, для теоретического расчета времен потери пленкой величин $M_t/M_\infty < 0,4$ в случае НМД 3–5 нельзя воспользоваться уравнением типа (3), так как это приводит к существенным ошибкам в определении величины t , вплоть до получения отрицательных значений t . Для $M_t/M_\infty < 0,4$ вычисления велись по уравнению (2) с использованием нескольких первых членов ряда. Как видно из рисунков, полученные таким образом кинетические кривые достаточно хорошо согласуются с экспериментом во всем интервале значений M_t/M_∞ .

В то же время для низкомолекулярных спиртов (соединения 1, 2) различия между величинами $t_{0,9}$ теор и $t_{0,9}$ эксп достигают десятичного порядка (таблица). Такое расхождение, по-видимому, обусловлено ассоциацией их молекул, на что указывают и аномально низкие значения D спиртов (меньшие даже, чем у соответствующих эфиров). Вследствие ассоциации растворы спиртов в полимере далеки от идеальности, и скорость их улетучивания должна более сложно зависеть от давления пара, так как степень ассоциации может быть разной в газовой фазе и в полимерной матрице.

Уравнения (1) и (2), как упоминалось выше, выведены в предположении, что концентрация НМД сразу над поверхностью полимера равна нулю. Данные, приведенные в таблице, получены именно в таких усло-

виях, реализованных в эксперименте путем пропускания тока воздуха над полимерной пленкой. Интересно было однако оценить, насколько изменится v добавок в отсутствие продувки. С этой целью изучали кинетику потери НМД пленками ПЭНП в условиях их хранения просто на воздухе. Соответствующие экспериментальные кинетические кривые для добавок 3–5 также приведены на рис. 1 и 2. Для эфиров акриловой кислоты, как видно из рис. 1, отсутствие продувки практически не сказывается на величинах v (аналогичную картину наблюдали для спиртов 1, 2). Однако для НМД 5 (рис. 2) время пребывания в полимерной пленке в этих условиях увеличивается более чем на десятичный порядок, что,

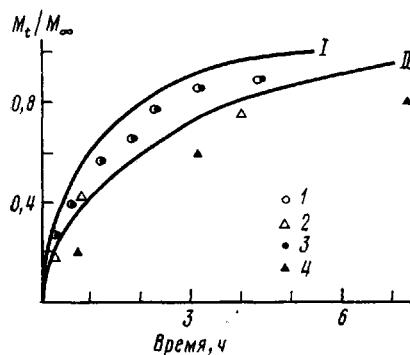


Рис. 1

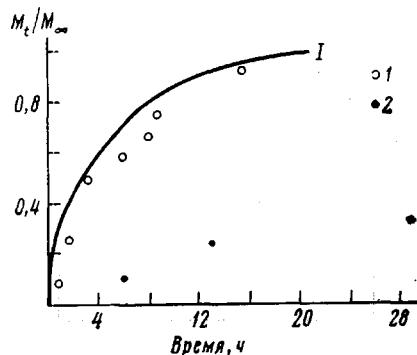


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые потери добавок 3 и 4 (таблица) пленками ПЭНП. Кривые I и II теоретически рассчитаны по модели Калверта – Биллингема для соединений 3 и 4 соответственно: 1, 2 – экспериментальные данные, полученные в условиях продувки; 3, 4 – в отсутствие продувки для соединений 3 и 4 соответственно

Рис. 2. Кинетика потери пленками ПЭНП соединения 5 (таблица): I – теоретически рассчитанная кривая десорбции; 1 и 2 – экспериментальные данные в условиях продувки и без нее

очевидно, обусловлено существенно меньшей летучестью этого соединения по сравнению с НМД 1–4 (таблица).

Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что модель Калверта – Биллингема [1] с учетом лежащих в ее основе допущений может быть использована для оценки скорости потери полимерами низкомолекулярных добавок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Calvert P. D., Billingham N. C. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 24, p. 357.
2. Carslow H. S., Jaeger J. C. Conduction of Heat in Solids. Second Edition. Oxford: Clarendon, 1959, p. 491.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
27.II.1981