

УДК 541.64:532.72

**ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТНОГО НАТЯЖЕНИЯ РАСТВОРИТЕЛЯ
НА ДЛИТЕЛЬНОСТЬ ИНДУКЦИОННОГО ПЕРИОДА ДИФФУЗИИ
В СИСТЕМЕ МЕТАНОЛ – ПММА**

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

Изложена новая точка зрения на природу индукционного периода диффузии, часто встречающегося в различных системах полимер – растворитель. На системе ПММА – метанол однозначно показана связь длительности индукционного периода с величиной поверхностного натяжения метанола. Предложена модель механизма диффузии растворителя в полимер на начальном этапе диффузионного процесса.

Существование в ряде систем полимер – низкомолекулярный растворитель индукционного периода диффузии, заключающегося в замедленном поглощении растворителя на начальном этапе диффузионного процесса, хорошо известно. Так, в работах [1, 2] индукционный период описан, в частности, для систем ПММА – низшие спирты. В работе [3] отмечается, что длительность этого периода в системе ПММА – метанол меняется от 5 мин при 42° до 8 сут при 0°. Авторы цитируемых работ различным образом объясняют природу наблюдаемого явления. Наиболее последовательной представляется точка зрения, согласно которой индукционный период диффузии определяется процессами релаксационной перестройки поверхностного слоя полимера [3]. Однако все высказываемые суждения практически не аргументированы экспериментально и носят характер предположений.

В настоящей статье изложены результаты исследования зависимости длительности индукционного периода диффузии в системе метанол – ПММА от поверхностного натяжения метанола.

Материалы, подготовка образцов ПММА, а также весовая методика изучения диффузии подробно описаны нами в работе [4]. В качестве ПАВ, вводимых в метанол, использовали промышленный эмульгатор Е-30 производства ГДР, стандарт TGL 31217 (смесь алкилмоносульфонатов натрия $C_nH_{2n+1}SO_3Na$, $n=12-18$), 1,1-дигидроперфторгептанол (ПФГ) и иодистый натрий марки ч.д.а. Поверхностное натяжение метанола и его растворов измеряли по методу взвешивания (счета) капель [5] с использованием специальной термостатированной ячейки, предотвращающей испарение капли и ее остывание в процессе формирования.

Все эксперименты выполнены при 20°. Прирост веса образца в тексте статьи дается в процентном выражении степени набухания.

Система метанол – ПММА удобна для исследования, поскольку здесь индукционный период диффузии при относительно низких температурах присутствует в «чистом» виде: кинетическая кривая пересекает ось абсцисс не в нулевой точке [6]. Из рис. 1 хорошо виден индукционный период, длительность которого $t_{инд}$ составляет в этом случае 5,4 ч. Во всех остальных изученных случаях с введением в метанол ПАВ кинетические кривые имеют аналогичный вид, и поэтому здесь не приводятся. Полученные экспериментальные данные сведены в таблицу. Прослеживается хорошая корреляция между величиной поверхностного натяжения растворителя γ_L и длительностью индукционного периода диффузии. Введение в метанол поверхностно-инактивного эмульгатора Е-30 приводит к увеличению времени индукции по сравнению с исходной системой метанол – ПММА. Остающийся же неизменным угол наклона кинетической кривой, вышедшей на стационарный режим «случая II» диффузии при этой температуре [6], свидетельствует об отсутствии адсорбции молекул эмульгатора на поверхности ПММА. Такая адсорбция могла бы, по-видимому, вызвать

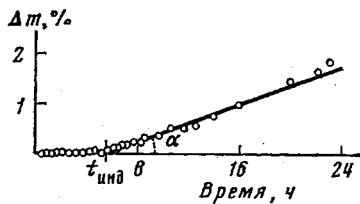


Рис. 1

Рис. 1. Начальный участок кинетической кривой диффузии метанола в ПММА ($t_{\text{инд}}=5,4$ ч)

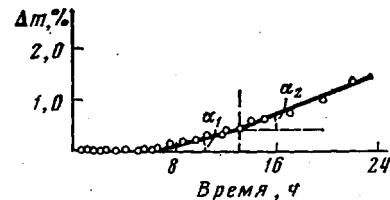


Рис. 2

Рис. 2. Изменение угла наклона кинетической кривой диффузии метанола в ПММА из 3%-ного раствора ($\operatorname{tg} \alpha_1=0,07$) и из чистой фазы ($\operatorname{tg} \alpha_2=0,10$). Штриховой линией отмечен момент перенесения образца из раствора в чистый метанол

увеличение периода индукции вследствие блокирования сорбционных центров на поверхности ПММА. Результат, полученный с 3%-ным раствором иодистого натрия, имеющего молекулу, существенно отличающуюся по размерам от молекулы эмульгатора, хорошо укладывается в общую линейную зависимость $t_{\text{инд}}$ от γ_L . Причины уменьшения угла наклона кинетической кривой ($\operatorname{tg} \alpha=0,07$) по сравнению с предыдущими системами ($\operatorname{tg} \alpha=0,10$) будут обсуждены ниже. Здесь же отметим, что отсутствие адсорбции иодистого натрия на ПММА подтверждено, во-первых, экспериментом с перенесением образца ПММА из 3%-ного раствора иодистого натрия в метаноле в чистый метанол, после чего угол наклона кинетической кривой восстановился (рис. 2); во-вторых, экспериментом, в котором была изучена кинетика изменения концентрации NaI в растворе в метаноле с дробленым (для увеличения поверхности) ПММА (рис. 3). Контроль осуществляли аналитическим методом.

Как уже отмечалось, зависимость длительности индукционного периода от величины поверхностного натяжения раствора метанола хорошо аппроксимируется отрезком прямой. Однако проверить эту закономерность в сторону пониженных, по сравнению с метанолом, поверхностных натяжений не удается. Как видно из таблицы, введение в метанол 8% ПФГ, снижающего поверхностное натяжение до 21,2 дин/см, приводит к значительному увеличению периода индукции. Это можно объяснить, по-видимому, адсорбцией ПАВ на поверхности полимера, что подтверждается уменьшением угла наклона кинетической кривой диффузии ($\operatorname{tg} \alpha=0,08$), а также возникновением наблюдаемого визуально опалесцирующего слоя на границе раздела фаз при нанесении капли раствора ПФГ в метаноле на поверхность ПММА.

Для объяснения влияния поверхностного натяжения растворителя на длительность индукционного периода диффузии его в полимер целесообразно обратиться к модели Гуда — Фоукса для расчета межфазного натяжения [5]. Согласно этой модели, на молекулу растворителя L, находящуюся на границе раздела фаз, действуют две силы: γ_L , направленная внутрь собственной фазы, и $\gamma_L \gamma_s$, направленная внутрь соседней фазы (рис. 4, a). В подкоренное выражение входят величины γ_L и γ_s , а не γ_L и γ_s , поскольку известно, что межмолекулярные силы имеют различную

Влияние поверхностного натяжения растворителя на длительность индукционного периода диффузии в системе метанол — ПММА

ПАВ	Концентрация в растворе в метаноле, вес. %	γ_L , дин/см	$t_{\text{инд}}$, ч	$\operatorname{tg} \alpha$
—	0	22,4	5,4	0,10
E-30	0,1	22,7	5,8	0,10
E-30	1,0	23,7	6,4	0,10
NaI	3,0	23,5	6,2	0,07
ПФГ	8,0	21,2	6,6	0,08

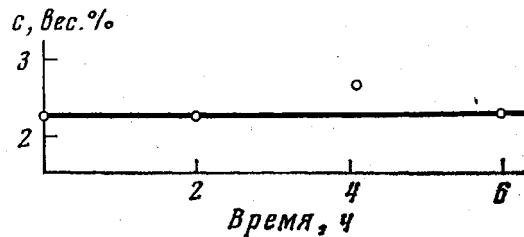


Рис. 3. Кинетика изменения концентрации NaI в его растворе в метаноле с крошкой ПММА; нулевая точка снята до загрузки в раствор полимера

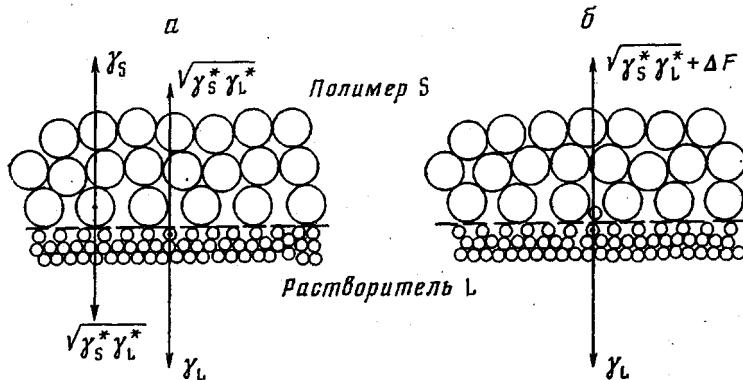


Рис. 4. Модель механизма диффузии, обуславливающего существование индукционного периода

природу, и силы, вносящие основной вклад во взаимодействие типа S—S или L—L, могут не быть в такой же мере ответственны за взаимодействие типа S—L. При условии $\gamma_L > \sqrt{\gamma_L \gamma_S}$ молекулы растворителя, лежащие на межфазной границе, с энергетической точки зрения, оказываются в потенциальной яме. При этом диффузия среднестатистической молекулы растворителя в полимер затруднена. Однако отдельные молекулы, обладающие энергией, превышающей средний уровень, все же способны преодолеть потенциальный барьер и внедриться в поверхностный слой полимера.

Рассмотрим такой единичный акт (рис. 4, б). После проникновения молекулы растворителя в полимер сила, действующая на молекулу, занявшую место ушедшей, а также на соседние молекулы растворителя, находящиеся в пределах радиуса действия межмолекулярного взаимодействия L—L, возрастает на величину ΔF , обусловленную притяжением проникшей в полимер молекулы. Это эквивалентно локальному снижению поверхностного натяжения растворителя. По мере реализации всех новых актов диффузии, имеющих место по всей поверхности контакта, высота потенциального барьера постоянно уменьшается, и все большее количество молекул пенетранта «получает возможность» проникнуть в полимер. Следовательно, индукционное время диффузии есть не что иное, как время, необходимое для снижения поверхностного натяжения растворителя по описанному механизму до уровня, не препятствующего диффузии среднестатистической молекулы из фазы растворителя в фазу полимера.

Выдвинутая гипотеза предполагает, по-видимому, экспоненциальную зависимость прироста веса образца от времени, что и наблюдается на практике в системах полимер — растворитель, обладающих индукционным периодом диффузии на начальном этапе диффузионного процесса. Кроме того, она хорошо объясняет уменьшение длительности индукционного периода при повышении температуры [3]: с ростом температуры поверхностное натяжение растворителя на межфазной границе уменьшается, а средняя энергия его молекул растет. Подтверждение справедливости высказанной точки зрения мы видим также в зависимости барьерных свойств поверхности полимера от контактного угла смачивания его растворителем [7].

Возвращаясь к обсуждению причин уменьшения скорости поглощения метанола ПММА из раствора иодистого натрия ($\text{tg } \alpha = 0,07$) по сравнению со скоростью поглощения из раствора эмульгатора ($\text{tg } \alpha = 0,10$), теперь уже можно предположить следующее. Иодистый натрий обладает сильным взаимодействием с метанолом (поскольку для метанола он поверхностно-инактивен). Попав на границу раздела фаз и не диффундируя в полимер (рис. 3), молекулы иодистого натрия все же оказывают влияние на молекулы метанола, оттягивая их на себя и замедляя тем самым скорость переноса. В свою очередь длинная молекула эмульгатора, взаимодействуя с метанолом сульфонатной группой, оказавшись на межфазной поверхности, ориентируется, по-видимому, сульфонатной группой внутрь фазы метанола. Таким образом, метанольные молекулы, проникшие в поверхностный слой полимера, оказываются (вследствие большой величины молекул эмульгатора) вне радиуса влияния сульфонатных групп. Скорость переноса не изменяется.

В заключение обратимся к данным работы [1], в которой было показано увеличение длительности индукционного периода диффузии гомологического ряда низших спиртов в ПММА при переходе к высшим членам ряда. Авторы объяснили это явление увеличивающимся размером молекулы сорбата. Однако это объяснение выглядит не совсем корректным, поскольку простое увеличение размера молекулы, согласно представлениям теории свободного объема, вызвало бы существенное замедление скорости переноса на протяжении всего диффузионного процесса, а не только лишь на начальном его этапе, как это было в действительности. Согласно же изложенным в настоящей статье представлениям, обнаруженная закономерность легко объяснима увеличивающимся в гомологическом ряду спиртов поверхностным натяжением [8]. Эксперимент, мыслимый для подтверждения этого, мог бы быть проведен аналогично описанному в работе [9] эксперименту с пакетом полимерных пленок и блоком эквивалентной толщины.

Изложив здесь свои представления о природе индукционного периода диффузии, авторы никоим образом не отрицают возможности существования иных механизмов, в том числе и релаксационного, обусловливающих замедленное поглощение растворителя полимером на начальном этапе диффузионного процесса. По-видимому, в каждом конкретном случае в той или иной степени могут реализоваться различные механизмы, и каждая система полимер — растворитель, обладающая индукционным периодом диффузии, требует конкретного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Andrews E. H., Levy G. M., Willis J. J. Mater. Sci., 1973, v. 8, № 7, p. 1000.
2. Hopfenberg H. B., Nicolais L., Drioli E. Polymer, 1976, v. 17, № 3, p. 195.
3. Thomas N. L., Windle A. H. In: 4-th Int. Conf. «Deformation, Yield and Fracture of Polymers» (Cambridge, 1979). London, 1979, p. 241.
4. Граник С. О., Самарин Е. Ф., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 6, с. 1205.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979, с. 22, 92.
6. Thomas N. L., Windle A. N. Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 255.
7. Hayes L. J., Dixon D. J. Appl. Polymer Sci., 1978, v. 22, № 4, p. 1007.
8. Stuart H. A., Markowski G., Jeschke D. Kunststoffe, 1964, B, 54, № 10, S. 618.
9. Scholle W. R. Pat. 4105818 (USA).—Опубл. в РЖХим., 1979, 7T572II.

Поступила в редакцию
19.I.1982

INFLUENCE OF SURFACE TENSION OF THE SOLVENT ON DURATION OF INDUCTION PERIOD OF DIFFUSION IN METHANOL — POLYMETHYL METHACRYLATE SYSTEM

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

Summary

The new concept of the nature of induction period of diffusion often observed in various polymer — solvent systems is stated. For the PMMA — methanol system the unique relation of duration of induction period with the value of surface tension of methanol is shown. The model of the mechanism of diffusion of the solvent into the polymer is proposed for initial stage of diffusional process.