

ЛИТЕРАТУРА

1. Сироткина Е. Е., Лопатинский В. П., Пирогов В. Д., Иванов Г. Н. А. с. 413808 (СССР).— Опубл. в Б. И., 1976, № 25, с. 213.
2. Сироткина Е. Е., Анфиногенов В. А., Безаубаев В. П., Горбачев С. Г., Филимонов В. Д. А. с. 535545 (СССР).— Опубл. в Б. И., № 42, с. 110.
3. Иванов Г. Н., Лопатинский В. П., Толмачева В. Я. Изв. Томск. политехн. ин-та, 1976, т. 274, с. 82.
4. Иванов Г. Н., Толмачева В. Я., Лопатинский В. П., Рогарь О. В., Ведерникова Т. Г., Якушева Г. С., Самойленко Г. М. Изв. Томск. политехн. ин-та, 1973, т. 257, с. 101.
5. Курик М. В., Манжара В. С., Сироткина Е. Е. В кн.: Фундаментальные основы оптической памяти и среды. Киев: Вища школа, 1979, с. 46.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
2.XI.1981

УДК 541.64:620.192.5

О МЕХАНИЗМЕ И КИНЕТИКЕ ПРОЦЕССОВ НАБУХАНИЯ

Перцов А. В., Павлова-Веревкина О. Б.

Явление набухания присуще, как правило, высокомолекулярным материалам, так как необходимые условия набухания — анизометричность структурных элементов в исходном образце и образование в ходе его набухания пространственной сетки, в узлах которой энергия связей (химической или физической природы) достаточно велика, чтобы исключить течение системы.

Нами было обнаружено и всесторонне изучено явление сильного (на сотни процентов) набухания высокодисперсного твердого олеата натрия, образующегося при переохлаждении его высокотемпературных жидкокристаллических форм, в углеводородных средах [1, 2]. Показано, что исходный переохлажденный олеат натрия состоит из лентообразных квазикристаллических структурных элементов. В ходе набухания ленты расходятся, сцепляясь своими наиболее энергетически богатыми участками поверхности с образованием упругой пространственной сетки, содержащей углеводород в виде фазовых включений (жидких прослоек). Кинетика набухания в течение длительного времени подчиняется закону: привес массы пропорционален корню из времени. Детальный количественный анализ кинетики набухания, проведенный с помощью полученных нами данных по структурным изменениям, происходящим в образцах, показал, что в данном случае наиболее вероятный механизм процесса набухания — капиллярное течение углеводорода.

Определяющая роль капиллярного течения в кинетике проникновения жидких сред в твердое тело также установлена в ряде процессов самопроизвольного внутреннего диспергирования поликристаллических ионных кристаллов и металлов в различных жидкостях [3, 4]. Было предположено, что вязкое течение жидкой фазы в объем образцов может определять также кинетику набухания многочисленных систем, имеющих высокомолекулярную природу. Проведенный анализ литературных данных, посвященных кинетике и механизму процесса набухания различных высокомолекулярных систем, показал, что довольно часто вязкое течение, по-видимому, играет существенную роль при набухании полимеров. Обсуждению этого вопроса и посвящена данная статья.

Обычно поглощение образцами жидкой среды, как и сорбцию полимерами газов и паров, связывают с процессом диффузии и считают, что именно диффузия определяет кинетику этих процессов. Основным доказа-

тельством того, что кинетика этих процессов лимитируется диффузией низкомолекулярного вещества в полимер, считается подчинение изменения веса и размеров образцов зависимостям

$$m \sim \sqrt{t} \quad (1)$$

$$\delta \sim \sqrt{t}, \quad (2)$$

где m — привес массы образца, δ — толщина набухшего слоя при одномерном набухании за время набухания t . Поскольку эти соотношения являются решениями уравнения Фика, то обычно говорят, что при набухании имеет место фиксовская диффузия [5]. Большое число работ посвящено определению коэффициентов диффузии с помощью различных методов, в том числе и по начальному наклону кинетических кривых, и объяснению причин отклонения кинетики набухания от закона Фика [5–10]. Одним из основных факторов, обуславливающих отклонение кинетики набухания от соотношений (1) и (2), несомненно является резкая зависимость коэффициента диффузии полимерных систем от концентрации. Другие существенные факторы — возникновение внутренних напряжений в набухших слоях в связи с давлением набухания и резкими структурными изменениями в полимере и релаксационные процессы, которые при определенных условиях могут даже лимитировать кинетику набухания [11, 12]. В последнем случае закономерности набухания существенно отличаются от диффузионной кинетики.

Следует, однако, учитывать, что в некоторых случаях отклонение поведения системы от закона Фика может быть также вызвано фактором, связанным с конденсацией низкомолекулярного вещества. Действительно, при ограниченном набухании, характеризующемся достаточно высоким значением конечной степени набухания α , конечное равновесное состояние системы представляет собой студнеобразную структуру, содержащую низкомолекулярное вещество в виде жидких фазовых включений. Это значит, что в ходе набухания образца с какого-то момента времени на определенном расстоянии от его поверхности, меняющемся со временем, должна происходить конденсация продиффундированного растворителя. За этой границей массопередача будет осуществляться не путем диффузии молекул растворителя, а путем просачивания жидкого растворителя через «войлок» цепей полимера, т. е. путем вязкого течения растворителя в глубь образца к фронту набухания. В принципе такое течение жидкой фазы можно представить и как диффузию макромолекул, идущую в направлении, противоположном движению растворителя, но поскольку при ограниченном набухании движение макромолекул скоррелировано, то механизм набухания скорее соответствует фильтрации жидкой фазы через «войлок» макромолекул. Коэффициент фильтрации a или в частном случае, когда фильтрация представляет собой течение по системе капилляров, размеры сечения капилляров должны увеличиваться от минимальных значений, соответствующих области, где происходит конденсация, до максимальных значений, соответствующих равновесной набухшей структуре образца.

Если исходный образец достаточно объемный, то с определенного времени область вязкого течения может увеличиться настолько, что вязкое течение начнет лимитировать кинетику набухания. Согласно термодинамике необратимых процессов, для фильтрации можно записать, что поток вещества через $1 \text{ см}^2 dm_1/dt$ прямо пропорционален градиенту давления $dp/d\delta$

$$\frac{dm_1}{dt} = -a \frac{dp}{d\delta} \quad (3)$$

Предположим, что структурные изменения при набухании завершаются относительно быстро, т. е. диффузный слой и слой с переменными значениями параметра a локализованы в узкой области, которую мы называем фронтом набухания, а практически весь набухший поверхностный

слой характеризуется одинаковой структурой и постоянным максимальным значением коэффициента фильтрации. Тогда для одномерного набухания, т. е. для набухания плоской бесконечной пластиинки, идущего в направлении, перпендикулярном ее поверхности, после интегрирования уравнения (3) получим

$$\delta \frac{dm_1}{dt} = a \Delta p, \quad (4)$$

где Δp — разность давлений между фронтом набухания и поверхностью пластиинки.

Масса набухшего слоя единичной площади M_1 , равная произведению плотности набухшего слоя ρ на его толщину δ , складывается из массы исходного твердого материала μ_1 и массы поглощенного растворителя m_1

$$M_1 = \rho \delta = \mu_1 + m_1 \quad (5)$$

Так как по определению

$$\alpha = \frac{m_1}{\mu_1}, \quad (6)$$

то δ можно выразить через m_1

$$\delta = \frac{1+\alpha}{\alpha \rho} m_1 \quad (7)$$

Теперь, исключив из уравнения (4) δ и проинтегрировав его по времени, мы можем получить зависимости

$$m_1 = \left(\frac{2a\alpha \Delta p t}{1+\alpha} \right)^{1/2} = k_1 \sqrt{t} \quad (8)$$

$$\delta = \left(\frac{2a(1+\alpha) \Delta p t}{\alpha \rho} \right)^{1/2} = k_2 \sqrt{t}, \quad (9)$$

идентичные зависимостям (1) и (2) соответственно.

Таким образом, наличие прямой пропорциональности между привесом (размерами) образца и корнем из времени само по себе не может служить доказательством диффузионного механизма набухания, поскольку данная зависимость описывает как диффузионную кинетику, так и вязкое течение.

Для однозначного определения механизма набухания полимеров необходимы данные по структуре набухающего слоя. Однако среди описанных в литературе исследований, посвященных изучению кинетики и механизма процесса набухания полимеров, протекающих по закону (1), структурные данные отсутствуют. Это связано с тем, что системы, в которых лимитирующая стадия набухания — вязкое течение, как правило, имеют крайне тонкую структуру и состоят из достаточно подвижных структурных элементов (в относительно грубодисперсных системах кинетику набухания уже будут лимитировать релаксационные процессы). Чтобы анизометричные частицы обладали высокой подвижностью, по крайней мере один из трех линейных размеров частиц должен приближаться к молекулярным размерам. Так, в изученной нами системе ширина и толщина лентообразных частиц олеата натрия не превышали 50 Å. Понятно, что даже электронная микроскопия не дает достаточно надежных данных о строении таких высокодисперсных структур (в случае олеата натрия структурные параметры были получены методом малоуглового рентгеновского рассеяния благодаря высокой упорядоченности структуры набух-

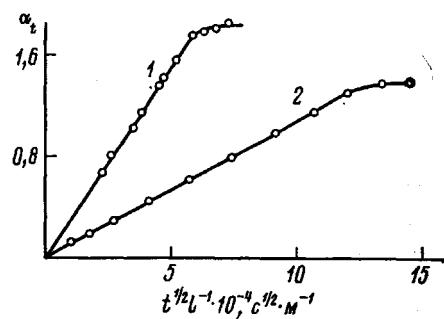
ших образцов [2]) и соответственно однозначного решения вопроса о механизме набухания. Тем не менее ряд косвенных признаков часто позволяет с достаточной определенностью утверждать, что механизмом набухания является именно капиллярное течение, а не диффузия.

Прежде всего следует учитывать следующее обстоятельство. При диффузии соотношения (1) и (2) справедливы лишь для невысоких степеней набухания и описывают лишь начальную стадию процесса, тогда как при вязком течении эти соотношения выполняются практически до конца набухания, в том числе и при очень высоких (до сотен процентов) степенях набухания. На рисунке приведены кривые набухания довольно распространенного типа. Из рисунка видно, что кинетика набухания данных систем хорошо описывается уравнением (1) практически до конца набухания и при высоких α , и, таким образом, для подобных случаев более вероятен механизм капиллярного течения, а не диффузии. В литературе также отмечалось, что часто опытные данные по набуханию пленок различной толщины l нельзя нанести на одну прямую в фиксовских координатах $m/m_{\max} - \sqrt{t/l}$, однако с увеличением l они все лучше ложатся на прямую линию в указанных координатах [13]. Именно для механизма вязкого течения с увеличением толщины образца должна все лучше выявляться зависимость (1), что также косвенно свидетельствует о преимущественном механизме вязкого течения в данных системах.

В работах [14–16] при изучении кинетики сорбции полимеров при различных давлениях пара было найдено, что кинетические кривые при относительно малых давлениях имеют фиксовский характер, при средних давлениях приобретают более сложную форму, а при достаточно высоких давлениях опять соответствуют зависимости (1) в большом интервале времени. Вероятно, что такое поведение системы объясняется переходом истинно диффузионного механизма набухания в механизм вязкого течения при повышении давления паров до величины, достаточной для развития капиллярной конденсации.

При изучении набухания некоторых систем наблюдали существование нескольких отчетливых границ в процессе набухания [5–7, 9] и наличие слоя с двойным лучепреломлением [17–19], а в работе [20] есть утверждение, что при набухании пластин ПС в *n*-алканах свойства внешних слоев образца аналогичны свойствам полностью набухшего образца. Подобные факты, свидетельствующие о слабом изменении или даже однородности внешних набухших слоев образца в ходе процесса набухания, также говорят о существенной роли фазового течения растворителя в объеме набухающего образца.

В ряде работ показано, что кривые распределения концентраций при набухании полимеров часто имеют выпуклый характер [5, 8], что не согласуется с закономерностями фиксовской диффузии, но вполне может быть связано с протеканием конденсационных процессов в области, соответствующей перегибу концентрационных кривых. Существенно, что с течением времени эти кривые должны «растягиваться», при этом область слабых изменений концентраций в поверхностном слое должна увеличиваться и соответственно должен увеличиваться слой вещества с практически однородной структурой. Поэтому можно ожидать, что и в таких



Изменение относительного привеса массы образца α_t в процессе набухания поливинилхлорида в циклогексаноне при 60° [7] (1) и олеата натрия в *n*-пентане при 30° (2)

системах с определенного времени кинетика набухания определяется вязким течением среды и описывается зависимостью (1).

Таким образом, при изучении набухания высокомолекулярных объектов наряду с отмеченными в литературе процессами, протекающими в набухающих образцах и способными определять кинетику набухания, необходимо также принимать во внимание возможность протекания капиллярной конденсации низкомолекулярного вещества в образцах и развития капиллярного течения. Особенno эти процессы могут быть распространены в системах, обнаруживающих близкие свойства с системами, перечисленными в вышеупомянутых примерах. Кроме того, учитывая сходство кинетических закономерностей набухания, соответствующих механизмам диффузии и капиллярного течения, следует крайне осторожно делать выводы о механизме набухания на основании одних лишь кинетических данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перцов А. В., Павлова-Веревкина О. Б. Коллоидн. ж., 1979, т. 41, № 6, с. 1126.
2. Павлова-Веревкина О. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. М.: МГУ, 1980. 186 с.
3. Перцов А. В., Погосян Л. А., Сумм Б. Д., Горюнов Ю. В. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 4, с. 699.
4. Перцов А. В., Траскин В. Ю., Коган Б. С. В кн.: Математическое и физическое моделирование рудообразующих процессов. М.: ВНИИ минерального сырья, 1978, с. 43.
5. Роджерс К. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 229.
6. Rosen R. J. Polymer Sci., 1961, v. 49, № 152, p. 177.
7. Lapčík L., Ocadlic J., Kellö V. Chem. zwesti., 1972, v. 26, № 1, p. 18.
8. Васенин Р. М., Чалых А. Е., Коробко В. И. Высокомолек. соед., 1965, т. 7, № 4, с. 593.
9. Васенин Р. М. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 624.
10. Stephen Prager, Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1951, v. 73, № 302, p. 4072.
11. Гуль В. Е. Коллоидн. ж., 1953, т. 15, № 3, с. 170.
12. Гуль В. Е., Шварц А. Г. Коллоидн. ж., 1955, т. 17, № 1, с. 24.
13. Park G. S. J. Polymer Sci., 1953, v. 11, № 2, p. 97.
14. Kishimoto A., Fujita H., Odani H., Kurata M., Tamura M. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, № 5, p. 594.
15. Bagley E., Long F. A. J. Amer. Chem. Soc., 1955, v. 77, № 8, p. 2172.
16. Odani H., Hayashi J., Tamura M. Bull. Chem. Soc. Japan, 1961, v. 34, № 6, p. 817.
17. Hartley G. S. Trans. Faraday Soc., 1949, v. 45, № 4, p. 820.
18. Long F. A., Kokes R. J. J. Amer. Chem. Soc., 1953, v. 75, № 9, p. 2232.
19. Drechsler P., Hoard J. L., Long F. A. J. Polymer Sci., 1953, v. 10, № 2, p. 241.
20. Nicolais L., Drioli E., Hopfenberg H. B., Tidone D. Polymer, 1977, v. 18, № 11, p. 1137.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
15.II.1982

УДК 541(515+64)

СИНТЕЗ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИКАПРОАМИДА ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ, ИНИЦИРОВАННОЙ ОККЛЮДИРОВАННЫМИ МАКРОРАДИКАЛАМИ

Хардин А. П., Желтобрюхов В. Ф., Гульбина Т. И.,
Морин Б. П.

Химическая модификация полиамидов синтезом привитых сополимеров различного химического состава — перспективное направление для создания различных материалов с заранее заданными свойствами. Привитые сополимеры поликаапронамида (ПКА) с некоторыми азотсодержащими полимерами обладают рядом ценных эксплуатационных свойств,