

УДК 541(127+64):539.199

А. А. Аскадский, В. А. Арсламбеков, Т. А. Андрющенко,
Ю. И. Матвеев, А. Л. Блюменфельд

**ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ СОРБЦИИ
И НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ С УЧЕТОМ РЕЛАКСАЦИОННОГО
МЕХАНИЗМА ДАННЫХ ПРОЦЕССОВ**

Проведены сорбционные кинетические измерения с использованием высокочувствительных автоматизированных вакуумных микровесов коромыслового типа с чувствительностью 10^{-6} – 10^{-7} г при нагрузке до 5 г. Предложен метод описания кинетических кривых, учитывающий релаксационный характер процессов с использованием новых ядер релаксации. Кинетические кривые сорбции хорошо описываются полученными соотношениями на всем их протяжении. Найдены физические константы процесса сорбции для свободных пленок и покрытий на основе эпоксидных смол. Проанализировано влияние обработки подложки на кинетические характеристики процесса сорбции.

В предыдущей работе [1] был проведен анализ процессов сорбции и набухания полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей с учетом того, что данные процессы проходят не только путем заполнения отдельных пор в полимерном теле, но и вызывают конформационные перестройки макромолекул, т. е. сопровождаются релаксационными процессами. Эта идея была высказана сравнительно давно в ряде работ [2–4], однако детальный анализ этого процесса с учетом релаксационного механизма сорбции и набухания был проведен в работе [1]. Такой подход позволяет выявить обратные связи, развивающиеся в процессе сорбции паров полимерами. Обратные связи обусловлены, как уже упоминалось, тем, что проникновение паров в полимер вызывает реконструкцию, подчас серьезную, надмолекулярной организации, что в свою очередь влияет на кинетику дальнейшей сорбции и диффузии.

Математический аппарат, разрабатываемый ниже, применим к любым системам полимер – сорбтив.

Исследовали эпоксидные смолы, сорбтивом служила вода. Это объясняется тем, что с практической точки зрения особый интерес представляет взаимодействие полимерных покрытий (на разных подложках) именно с влагой воздуха. Естественно, что для прогнозов и заключений понадобились опыты и на свободных пленках.

Анализ проводили на основе решения системы дифференциальных уравнений [5]

$$fv - \frac{\partial P}{\partial x} = 0, \quad vv - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \quad (1)$$

где f – сила, действующая на диффундирующую частицу; v – количество диффундирующих частиц; v – скорость диффундирующей частицы; D – коэффициент диффузии; P – осмотическое давление, равное $(v/N)RT$; N – общее количество частиц в системе; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Из системы уравнений (1) с учетом выражения для P находим

$$D(t) = \frac{RT}{N} \frac{v(t)}{f} \quad (2)$$

Поскольку полимер — вязкоупругая среда, смещение диффундирующими частицами в нем, определяемое скоростью ее движения v , зависит от кинетических релаксационных параметров среды. Иными словами, необходимо связать скорость диффундирующей частицы, которая при проникновении в вязкоупругое тело становится зависимой от времени, $v(t)$ с силой f , входящей в систему уравнений (1). Для этого в работах [1, 6] рассмотрена модель полимерного тела, составленная из двух параллельно соединенных элементов Александрова — Лазуркина. Однако применение хотя и физически обоснованной, но достаточно простой модели полимерного тела, рассмотренной в работах [1, 6], не может описать многообразия релаксационных явлений, ответственных за кинетические особенности процессов сорбции и набухания.

В связи с этим проведем анализ процессов сорбции и набухания в более общем виде, используя наследственную теорию Больцмана — Вольтерры, выбрав подходящее ядро для описания ползучести полимерных тел. В качестве таких ядер используем ядра, предложенные в работе [7]. Эти ядра были основаны на рассмотрении производства (изменения) энтропии в релаксирующем образце. Производство энтропии возникает вследствие того, что различного рода релаксаторы после вывода их из состояния равновесия вследствие деформации взаимодействуют между собой и переходят в нерелаксирующий материал (к релаксаторам относятся звенья, сегменты, микропоры и т. д.). В результате перемешивания релаксаторов и нерелаксаторов энтропия системы в ходе релаксации возрастает до максимального значения.

Первое ядро, основанное на анализе кинетики взаимодействия релаксаторов и перехода «продуктов» взаимодействия в нерелаксирующий материал, имеет вид

$$T_1(t) = -\frac{S_0}{k_B m_1} \left\{ \frac{\frac{1}{\left[\frac{1}{(1+k \cdot t/\beta)^n} - \alpha_0 \right] \ln \left[\frac{1}{(1+k \cdot t/\beta)^n} - \alpha_0 \right]} + \frac{1}{\left[1 - \frac{1}{(1+k \cdot t/\beta)^n} + \alpha_0 \right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1+k \cdot t/\beta)^n} + \alpha_0 \right]} - \frac{1}{\ln 0,5}}{\left[1 - \frac{1}{(1+k \cdot t/\beta)^n} + \alpha_0 \right] \ln \left[1 - \frac{1}{(1+k \cdot t/\beta)^n} + \alpha_0 \right]} \right\} \quad (3)$$

где S_0 — начальная энтропия системы; k_B — константа Больцмана; m_1 — общее количество кинетических единиц (релаксаторов и нерелаксаторов) в единице объема;

$$k^* = C_0^{n-1} k,$$

где C_0 — начальная концентрация релаксаторов (при $t=0$); n — порядок реакции взаимодействия релаксаторов, который может быть и дробным; k — константа скорости этого взаимодействия; $\beta = 1/(n-1)$; $\alpha_0 = 10^{-10}$.

Второе ядро, основанное на анализе процесса диффузии релаксаторов в полимере в ходе процесса релаксации напряжения или ползучести, имеет вид [7]

$$T_2(t) = -\frac{S_0}{k_B m_2} \left[\frac{1}{at^\gamma \ln at^\gamma + (1-at^\gamma) \ln (1-at^\gamma)} - \frac{1}{\ln 0,5} \right], \quad (4)$$

где m_2 — общее количество кинетических единиц, претерпевающих диффузию в образце в процессе релаксации или ползучести; a и γ — параметры системы, описывающие количество мест, занимаемых кинетическими единицами при случайному блуждании к моменту времени t [8]. Процесс ползучести с применением введенных ядер описывается соотношениями

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 + \int_0^t T_1(\tau) d\tau \right] \quad (5)$$

и

$$\varepsilon(t) = \varepsilon_0 \left[1 + \int_0^t T_2(\tau) d\tau \right], \quad (6)$$

где $\varepsilon(t)$ — деформация к моменту времени t ; ε_0 — упругая (мгновенная) деформация.

Если процесс лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов, то ползучесть описывается уравнением (5), а если он лимитируется диффузией нерелаксаторов в материале, то ползучесть описывается уравнением (6).

Интегралы в уравнениях (5) и (6) в общем случае определяются численными методами. В работе [9] приведены таблицы этих интегралов для различных параметров ядер $T_1(t)$ и $T_2(t)$ и дан способ определения этих параметров путем обработки экспериментальных данных по релаксации или ползучести с помощью ЭВМ.

Проведем анализ процесса сорбции и набухания с помощью аппарата, использованного в работах [1, 6], с привлечением ядер $T_1(t)$ и $T_2(t)$. Беличина v составит

$$v(t) = \frac{d}{dt} [\varepsilon(t) l_0], \quad (7)$$

где l_0 — характерная начальная длина образца.

Воспользовавшись выражениями (5) и (6), запишем

$$v(t) = \varepsilon_0 l_0 T_1(t) \quad (8)$$

или

$$v(t) = \varepsilon_0 l_0 T_2(t) \quad (9)$$

Из соотношений (8) и (9) имеем

$$v(t) = \frac{l_0 f}{sE} T_1(t) \quad (10)$$

или

$$v(t) = \frac{l_0 f}{sE} T_2(t), \quad (11)$$

где s — поперечное сечение образца; E — мгновенный модуль упругости; f — сила, действующая на образец.

Подставляя соотношения (10) и (11) в выражение (2), получим

$$D(t) = \frac{RT}{N} \frac{l_0}{sE} T_1(t) \quad (12)$$

или

$$D(t) = \frac{RT}{N} \frac{l_0}{sE} T_2(t) \quad (13)$$

Решая так же, как и в работах [1, 6], уравнение диффузии с переменным коэффициентом диффузии $D(t)$ для пластины толщиной l , можно найти кинетическую зависимость относительного количества сорбированного вещества

$$\begin{aligned} M(t)/M(\infty) &= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[- \left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f'(0) \right] - \right. \\ &\quad \left. - \exp \left[- \left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f'(t) \right] \right\} / \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[- \left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \times \right. \right. \\ &\quad \left. \left. \times \frac{RT}{N} f'(0) \right] - \exp \left[- \left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f'(\infty) \right] \right\}, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$f^*(t) = \frac{l_0}{sE} \left[\int_0^t T_1(\tau) d\tau + B_1 \right] \quad (15)$$

или

$$f^*(t) = \frac{l_0}{sE} \left[\int_0^t T_2(\tau) d\tau + B_2 \right] \quad (16)$$

При этом $f^*(0) = \frac{l_0}{sE} B_1$ или $f^*(0) = \frac{l_0}{sE} B_2$ (17)

$$f^*(\infty) = \frac{l_0}{sE} (A_1 + B_2) \quad \text{или} \quad f^*(\infty) = \frac{l_0}{sE} (A_2 + B_2), \quad (18)$$

где $A_1 = \int_0^\infty T_1(\tau) d\tau$ или $A_2 = \int_0^\infty T_2(\tau) d\tau$.

Так как $\frac{RT}{N} f^*(t) \ll 1$, то на основании формулы (14) можно записать

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{f^*(0) - f^*(t)}{f^*(0) - f^*(\infty)} \quad (19)$$

Подставляя в соотношение (19) выражения (15), (17) или (18), (16), получаем соответственно

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{\int_0^t T_1(\tau) d\tau}{A_1} \quad (20)$$

или

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{\int_0^t T_2(\tau) d\tau}{A_2} \quad (21)$$

В случае десорбции или синерезиса кинетические уравнения приобретают вид

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - \int_0^t T_1(\tau) d\tau \quad (22)$$

или

$$\frac{M(t)}{M_0} = 1 - \int_0^t T_2(\tau) d\tau, \quad (23)$$

где M_0 — начальная масса набухшего образца.

Перейдем теперь к описанию установки для сорбционных измерений, сконструированной и выполненной нами для проведения работ с полимерными образцами. В работе использовали высокочувствительные вакуумные автоматизированные весы коромыслового типа [10]. Поскольку условие равновесного положения для весов коромыслового типа не зависит от нагрузки, чувствительность весов может быть достаточно большой, причем максимальная нагрузка ограничивается только прочностью коромысла и опоры с подвесами. Для таких весов практически легко достижима чувствительность 10^{-6} – 10^{-7} г, а в некоторых случаях даже 10^{-8} – 10^{-9} г. Принципиальная схема сорбционной вакуумной установки с микр весами приведена на рис. 1.

Для уменьшения до минимума погрешностей, связанных с изменением давления газа или паров в реакционном пространстве и в оболочке весов, вызванных аэро-

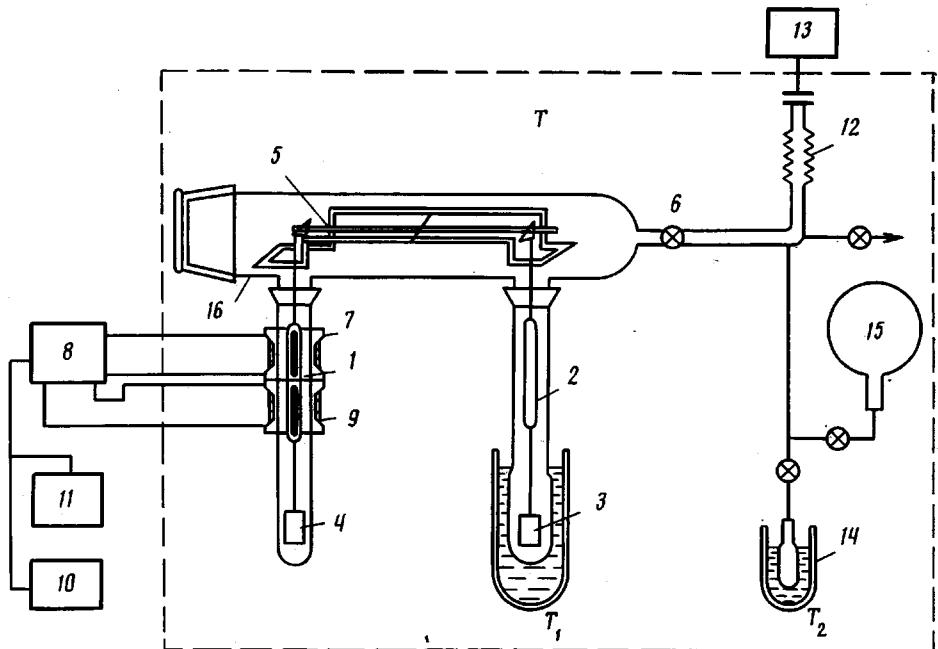


Рис. 1. Принципиальная схема сорбционной вакуумной установки с микровесами:
 1 – стеклянная ампула с магнитом и ферритовым сердечником; 2 – компенсирующая ампула; 3 – исследуемый образец; 4 – компенсирующий груз; 5 – коромысло весов; 6 – кран-натекатель; 7 – индуктивный датчик; 8 – электронный блок к микровесам; 9 – катушка соленоида; 10 – цифровой вольтметр с цифропечатающим устройством; 11 – графопостроитель; 12 – сильфонный дифференциальный манометр; 13 – цифровой измеритель емкости; 14 – ампула для паров сорбата; 15 – форбаллон; 16 – корпус весов

статическими силами и адсорбцией, коромысло весов изготовлено симметричным из стекла. Для этой же цели объем и поверхность ампулы 1 с магнитом для компенсации веса и ферритовым сердечником датчика перемещения скомпенсированы объемом и поверхностью ампулы 2, а объем образца 3 скомпенсирован объемом груза 4 с поверхностью, равной образцу. Такие меры позволили уменьшить погрешности, связанные с этими эффектами, до нескольких $\text{мкг}/\text{см}^3$ при изменении давления газа от 0 до атмосферного, в то время как для пружинных весов Мак-Бена эта величина составляет $\sim 1,3 \text{ мг}/\text{см}^3$.

Важным параметром весов при кинетических исследованиях является время успокоения в высоком вакууме и при быстрых изменениях давления газа в системе. Уменьшение времени успокоения весов в начале эксперимента достигается симметричным напуском газа через кран-натекатель 6 в оба колена стеклянного корпуса весов, что уменьшает аэродинамический удар, а также работой весов в апериодическом режиме с хорошим демпфированием их колебаний применением электронной схемы. Это позволяет проводить напуск исследуемого газа в реакционное пространство весов всего за несколько секунд без заметных колебаний коромысла весов.

Перемещение коромысла 5 регистрируется индуктивным датчиком 7, сигнал от которого усиливается и преобразуется электронным блоком 8 и подается на катушку соленоида 9. Магнитное поле последнего взаимодействует с полем постоянного магнита в ампуле 1 и возвращает коромысло весов в положение, близкое к первоначальному. При этом ток в соленоиде прямо пропорционален изменению веса образца, вызвавшему перемещение коромысла весов. Дополнительная обратная связь по скорости перемещения коромысла создает эффект демпфирования весов, чем улучшает условия их успокоения и делает весы малоочувствительными к внешним сотрясениям. Электрический сигнал электронного блока 8 об изменении веса непрерывно регистрируется графопостроителем 11 (выполненным на КСПП-4), а также цифровым вольтметром (Щ-143) с цифропечатающим устройством (Ф-5033) 10. Максимальное значение измеряемых изменений веса $\pm 100 \text{ мг}$ при общей нагрузке весов до 5 г. Диапазоны измерений $100-10-1 \text{ мг}$. Пределы дискретной электронной компенсации веса образца $0 \pm 100 \text{ мг}$. Цена деления графической записи в автоматическом режиме 10, 100 и 1000, а цифровой регистрации 0,1, 1, 10 и 100 мкг.

Давление газов или паров от 0,01 до атмосферного в рабочем пространстве весов измеряется специально разработанным сильфонным дифференциальным манометром 12 с емкостным датчиком С и цифровым измерителем емкости (Щ-301-2) 13. Изменение давления в ходе эксперимента может регистрироваться с помощью цифропечатающего устройства и записываться синхронно с весом в виде аналого-

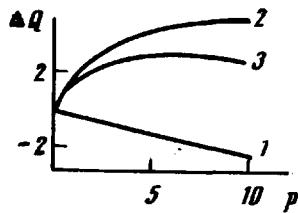


Рис. 2

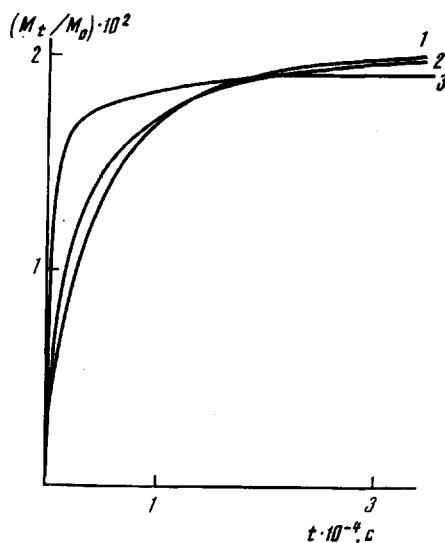
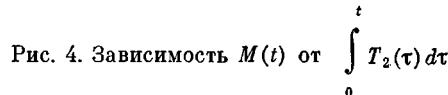


Рис. 3

Рис. 2. Влияние давления газа на показания весов: 1 — погрешности от аэростатических сил выталкивания; 2 — адсорбционная погрешность; 3 — суммарная погрешность

Рис. 3. Кинетические кривые сорбции паров воды при $p/p_0 = 0,08$: 1 — свободная пленка ЭД-20; 2 — ЭД-20 на обезжиренной алюминиевой фольге; 3 — ЭД-20 на алюминиевой фольге, обработанной γ -аминопропилтриэтоксисиланом



вого сигнала вторым каналом графопостроителя КСПП-4 на одну и ту же диаграммную ленту. Более низкие давления и вакуум при подготовке эксперимента изменили с использованием манометрических датчиков ЛТ-2 и ЛМ-2.

Особое внимание было уделено адсорбционному эффекту. Это связано с тем, что коромысло должно быть симметричным не только в отношении момента и длины, но и в отношении величин поверхностей, так как пары могут адсорбироваться на всех поверхностях элементов весов. Особенно большие погрешности могут быть вызваны адсорбцией паров воды. Для выделения отдельно погрешностей, связанных с адсорбцией, и погрешностей, обусловленных изменением сил выталкивания, строили график зависимости показаний весов от давления газа. Силы аэростатического выталкивания линейно зависят от давления, поэтому величина этой погрешности изображается прямой, выходящей из начала координат (рис. 2, кривая 1).

Величина погрешности, обусловленная различиями в адсорбции, определяется изотермой адсорбции (кривая 2). Суммарная погрешность определяется суммой этих двух погрешностей (кривая 3) или их разностью. По отклонению кривой суммарной погрешности от прямой в области малых давлений пара можно судить о величине погрешности, определяемой изменением адсорбции. Для получения более надежных данных при низких давлениях пара, особенно в вакууме, выдерживают систему в этой среде значительное время или прогревают в высоком вакууме до получения постоянных во времени показаний веса. Странят прямую, проходящую через начало координат с наклоном, равным наклону кривой суммарной погрешности в области больших давлений, и, вычитая кривую 1 из кривой 3, получают зависимость величины адсорбционной погрешности от давления пара.

В качестве объектов исследования были выбраны свободные пленки и твердые покрытия на основе отверженных эпоксидных смол.

Исследовали эпоксидную смолу ЭД-20 с эпоксидным числом 21, отверженную полиэтиленполиамином при 100° в течение 3 ч. Свободную эпоксидную пленку получали на тефлоне, эпоксидные покрытия формировали на алюминиевой фольге, обезжиренной ацетоном, обработанной γ -аминопропилтриэтоксисиланом.

Кинетические параметры процесса сорбции

Вид образца	$D \cdot 10^{-10}$, см ² /с	Параметры ядра $T_2(t)$ (время в мин)		Скорость изменения M_t/M_∞ при t	
		α	γ	1 мин	60 мин
Свободная пленка	4,361	0,0346	0,4	0,0297	0,00395
Покрытие на обезжирен- ной поверхности алю- миния	3,451	0,0209	0,5	0,0427	0,00414
Покрытие на обработан- ной поверхности алю- миния	2,707	0,104	0,3	0,0653	0,00433

Рассмотрим данные, полученные на описанной выше установке, причем аппроксимацию кинетических кривых сорбции будем проводить как с помощью описанного выше аппарата, так и с помощью традиционной методики. На рис. 3 показаны кинетические кривые сорбции, полученные на образцах отверженных эпоксидных смол, как в виде свободных пленок, так и в виде покрытий, сформованных на алюминиевой подложке с различным видом обработки.

Результаты расчетов приведены в таблице. Расчеты кинетических параметров процесса сорбции проводили по уравнениям (20) и (21),

используя табулированные значения интегралов $\int_0^t T_1(\tau) d\tau$ и $\int_0^t T_2(\tau) d\tau$, приведенные в работе [9]. Если уравнения (20) и (21) правильно описывают процесс сорбции, то графики в координатах $M(t) - \int_0^t T_1(\tau) d\tau$ или

$M(t) - \int_0^t T_2(\tau) d\tau$ должны представлять собой прямые, выходящие из начала координат, а наклон их равен $M(\infty)/A_1$ или $M(\infty)/A_2$. Приведенные расчеты показали, что этому требованию удовлетворяет уравнение (21), что хорошо видно из рис. 4. Экспериментальные точки хорошо укладываются на расчетную прямую в координатах $M(t) - \int_0^t T_2(\tau) d\tau$ с выходом

прямой из начала координат. Коэффициент корреляции колеблется от 0,998 до 0,996. Параметры ядра $T_2(t)$ приведены в таблице.

Описание кинетических кривых сорбции с привлечением ядра $T_1(t)$ показало худшее совпадение расчетных и экспериментальных значений $M(t)$. Напомним, что ядро $T_1(t)$ действует в том случае, если ход релаксационного процесса лимитируется скоростью взаимодействия релаксаторов. Если же этот процесс лимитируется их диффузией в материале (т. е. самодиффузией), то действует ядро $T_2(t)$.

В случае сорбции паров низкомолекулярных жидкостей, как показали первые проведенные нами расчеты, процесс хорошо описывается с помощью ядра $T_2(t)$, т. е. лимитирующей стадией процесса, лежащего в основе сорбции, является самодиффузия релаксаторов. Проанализируем влияние обработки поверхности алюминия на процесс сорбции паров воды эпоксидной смолой. В таблице приведены коэффициенты диффузии, рассчитанные по обычному уравнению Фика, и параметры ядра $T_2(t) - \alpha$ и γ . Из таблицы видно, что обработка поверхности алюминия приводит к снижению коэффициента диффузии, причем наиболее эффективна обработка γ -АПС. В таблице приведена также скорость изменения относительного привеса массы $\{d[M(t)/M(\infty)]\}/dt$, которая вычисляется на

основе соотношения (21)

$$v = d \left[\frac{M(t)}{M(\infty)} \right] / dt = \frac{1}{A_2} T_2(t),$$

где величина A_2 берется из таблиц, опубликованных в работе [9]. Зная параметры ядра $T_2(t)$ (они приведены в таблице), легко рассчитать v в различные моменты времени t . Такой расчет был проведен для $t=1$ и 60 мин. Оказалось, что обработка поверхности во всех случаях приводит к увеличению скорости относительного привеса массы $M(t)/M(\infty)$. Поэтому равновесие в случае обработки поверхности достигается за более короткое время, и относительный привес составляет меньшую величину. Эти данные не противоречат факту снижения фиксовского коэффициента диффузии, поскольку последний, как известно, рассчитывается с учетом квадрата толщины образца. Следовательно, оба подхода взаимно дополняют друг друга. Что касается исследованных нами способов обработки поверхности, то применение γ -аминопропилтриэтоксисилана более эффективно, снижает коэффициент диффузии и уменьшает предельное количество сорбированных паров воды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аскадский А. А., Андрющенко Т. А., Зубов П. И., Матвеев Ю. И. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 6. С. 1347.
2. Зубов П. И. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1949.
3. Гуль В. Е. // Коллоид. журн. 1953. Т. 15. № 3. С. 170.
4. Догадкин Б. А., Гуль В. Е. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 6. С. 1017.
5. Эйнштейн А. Сборник научных трудов. Т. 3. М., 1966. С. 108.
6. Аскадский А. А., Матвеев Ю. И. Химическое строение и физические свойства полимеров. М., 1983. 248 С.
7. Аскадский А. А. // Механика композит. материалов. 1987. № 3. С. 403.
8. Gaylord R. J., Joss B., Bendler J. T., DiMazzio E. A. // Brit. Polymer J. 1985. V. 17. № 2. Р. 126.
9. Аскадский А. А., Гальперн Е. Г., Чистяков А. Л., Блюменфельд А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 4. С. 886.
10. Арсламбеков В. А. Конструирование высокочувствительных весов для физико-химических исследований. М., 1972. 86 с.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
29.01.1988

Институт физической химии
АН СССР

A. A. Askadskii, V. A. Arslambekov, T. A. Andryushchenko,
Yu. I. Matveev, A. L. Blyumenfel'd

EVALUATION OF KINETIC PARAMETERS OF SORPTION AND SWELLING OF POLYMERS TAKING INTO ACCOUNT THE RELAXATIONAL MECHANISM OF SUCH PROCESSES

Summary

Sorptional kinetic measurements have been done using the automatic vacuum microbalance having the sensitivity 10^{-6} - 10^{-7} g under the load up to 5 g. The method of description of kinetic curves is proposed taking into account the relaxational character of processes using the new relaxation nuclei. Kinetic sorption curves are described well with derived expressions in all the range under study. Physical constants of sorption for free films and coatings on the basis of epoxide resins have been determined. Influence of the supporter treatment on kinetic characteristics of sorption is analysed.