

УДК 541(127 + 64)

КИНЕТИКА СОРБЦИИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ВЕЩЕСТВ СТРУКТУРНО НЕОДНОРОДНЫМИ ПОЛИМЕРАМИ

© 1993 г. О. В. Никитина, Л. И. Кузуб, В. И. Иржак

*Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка*

Поступила в редакцию 05.06.92 г.

Методом изотермической калориметрии изучена кинетика сорбции жидкых низкомолекулярных веществ полимерными арамидными и полиэтиленовыми волокнами. Предложен временной интервальный метод анализа кинетических кривых. Показано, что в зависимости от характера надмолекулярной организации полимеров процесс может описываться или не описываться фиксовским законом. В последнем случае это может быть диффузия на фрактальной структуре.

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические закономерности сорбционного взаимодействия полимеров с низкомолекулярными веществами (НМВ) обусловлены особенностями транспорта НМВ в полимерном теле, в частности временной и концентрационной зависимостью коэффициента диффузии. В структурно однородных полимерных средах коэффициент диффузии низкомолекулярных пенетрантов не меняется во времени, если скорость релаксационных процессов в системе достаточно велика. Когда скорости релаксации малы, как в стеклах, и к тому же пенетрант может играть роль пластифицирующего агента, коэффициент диффузии возрастает во времени вследствие повышения концентрации диффузанта в среде полимера. Таким образом, в случае полимеров с однородной структурой коэффициент диффузии в ходе процесса не меняется или увеличивается [1, 2].

В то же время известно, что полимеры обычно имеют развитую надмолекулярную структуру, которую можно характеризовать распределением плотности или, с точки зрения диффузионного процесса, распределением величины коэффициента диффузии в пространстве. Если коэффициенты диффузии различаются не более, чем в пределах одного порядка, то эффект распределения практически не скажется на интегральных значениях, и в эксперименте будет выполняться обычный закон Фика с некоторым усредненным коэффициентом диффузии. Если различие велико (например, аморфные и кристаллические области в кристаллических полимерах), то можно считать, что диффузия осуществляется только в низкоплотных областях полимера. В таком случае их топологическая организация будет определять кинетические закономерности диффузионного процесса.

В первом приближении топологическую структуру пространства, по которому происходит

транспорт НМВ, можно представить как развитую сеть каналов. В случае бездефектной или слабодефектной структуры процесс подчиняется уравнению Фика, а коэффициент диффузии определяется диаметром канала и коэффициентом самодиффузии пенетранта [3].

Процесс диффузии по дефектной сети каналов описывают [4, 5], исходя из представлений о фрактальной геометрии случайно неоднородных структур. Тогда коэффициент диффузии D представляет собой убывающую функцию времени

$$D = D_0 t^{-n}, \quad (1)$$

где D_0 – коэффициент пропорциональности, $n = 3 - d_f$ (d_f – фрактальная размерность [5]).

Заметим, что соотношение (1) справедливо только в определенном масштабе времени и пространства.

Таким образом, закономерности процесса диффузии определяются структурой неоднородной системы. Соответственно кинетическими параметрами диффузии можно характеризовать структуру полимера. Сопоставление эффективного коэффициента диффузии с коэффициентом самодиффузии позволяет оценить размер канала или фактор усложнения диффузионного пути [3, 6], а величина фрактальной размерности служит мерой дефектности сетки каналов, т.е. структурной неоднородности.

Поскольку падение коэффициента диффузии в ходе диффузионного процесса может быть надежно установлено экспериментально, кажется странным, что такие данные не были известны, если не считать работ [7, 8]. В последней была сделана попытка связать характер кинетического закона с распределением в аморфном полимере центров специфической сорбции. Однако можно показать, что система использованных доказательств не вполне корректна, и полученные

результаты скорее свидетельствуют о нормальном характере диффузионного процесса, чем наоборот.

Мы полагаем, что дело заключается в выборе подходящих условий: высокая степень неоднородности полимерной системы, соответствующий размер молекулы диффузанта, надежный способ измерения величины коэффициента диффузии по ходу процесса, – вот те факторы, которые должны обеспечить выявление данной закономерности.

В настоящей работе поставлена цель продемонстрировать наличие нефиксовой диффузии, обусловленной структурными факторами. Для этого возникла необходимость найти метод корректной обработки кинетических кривых в том случае, когда коэффициент диффузии зависит от времени и (или) концентрации сорбата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования служили промышленные волокна на основе ароматических полiamидов. Волокно СВМ, полученное осаждением из жидкокристаллических растворов полiamид-бензимидазола (ПАБИ) [9], по данным рентгеновской дифракции [10] состоит из аморфных и мезоморфных областей, проявляющихся на дифрактограмме только меридиональными рефлексами, характерными для нематиков. Волокно терлон, полученное на основе кристаллического полимера поли-*n*-фенилентерефталамида (ПФТА) [9], является аналогом волокон Кевлар [11, 12] и имеет степень кристалличности около 90%. В основе волокна армос лежит сополимер ПФТА и ПАБИ, содержащий около 60 мас. % звеньев ПАБИ [13].

В качестве сорбатов (пенетрантов) использовали воду и эпоксидированную смолу ЭД-22.

Кинетику сорбции жидких сорбатов органическими волокнами изучали методом изотермической калориметрии [14]. Чувствительность калориметра ДАК-1 составляла 1×10^{-7} Дж/с, постоянная прибора 25 с. Скорость тепловыделения регистрировали с помощью установки МЭКС на основе ЭВМ "Электроника-60", что позволяло производить регистрацию экспериментальных точек через каждые 20 с. Тепловыделение изменили при 30°C в случае сорбции воды и при 100°C в случае эпоксидной смолы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены термокинетические кривые сорбции воды волокнами СВМ, терлон и армос. На начальном участке кривой, соответствующем адсорбции на поверхности волокна, скорости, как и следовало ожидать, практически одинаковы, поскольку практически одинакова удельная поверхность этих волокон, измеренная методом низкотемпературной адсорбции криптона:

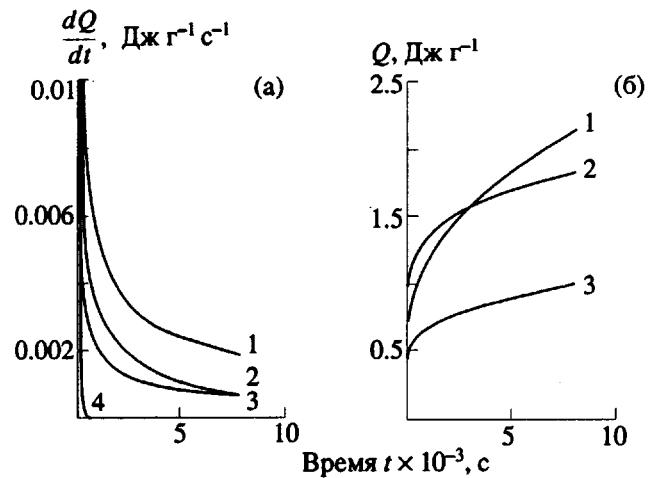


Рис. 1. Термокинетические кривые сорбции воды арамидными волокнами. а – скорость сорбции; б – интегральные кривые. 1 – СВМ, 2 – терлон, 3 – армос, 4 – кварцевое волокно.

$S_{\text{уд}} = 0.2 \text{ м}^2/\text{г}$ волокна. Для сравнения приведены термокинетические кривые адсорбции тех же жидкостей на поверхности стекловолокна (рис. 1а, кривая 4). Как видно, характерным для термокинетических кривых сорбции органическими волокнами является наличие протяженных "хвостов", обусловленных диффузией сорбатов в объем волокон. При этом достаточно существенно различие между волокнами в скоростях диффузии.

Тепловые эффекты сорбции, приведенные на рис. 1б, соответствуют ван-дер-ваальсову взаимодействию молекул жидкости и полимера. Хотя молярные теплоты сорбции исследованных жидкостей не определены, можно полагать, что регистрируемый тепловой эффект пропорционален количеству поглощенной волокном жидкости при отсутствии капиллярной конденсации в порах в объеме волокна.

Для вычисления коэффициента диффузии удобно пользоваться кривой $dQ/dt - t$, поскольку в этом случае не мешают тепловые эффекты, связанные с разбиванием мембранны, с адсорбицией на поверхности волокна, которое может рассматриваться как цилиндр. Уравнение Фика для сплошного цилиндра имеет вид

$$W(t) = Q_\infty \sum \alpha_n \exp \left\{ -D/R^2 t \beta_n \right\}, \quad (2)$$

где α_n и β_n – известные коэффициенты [15].

Для определения коэффициента диффузии термокинетическую кривую разбивали по времени на интервалы (~ 500 с), величина которых мала по сравнению с длительностью процесса ($\sim 10^4$ с). Это позволяет считать коэффициент диффузии внутри интервала неизменным и пользоваться уравнением Фика. Выбранный интервал содержал достаточное количество экспериментальных

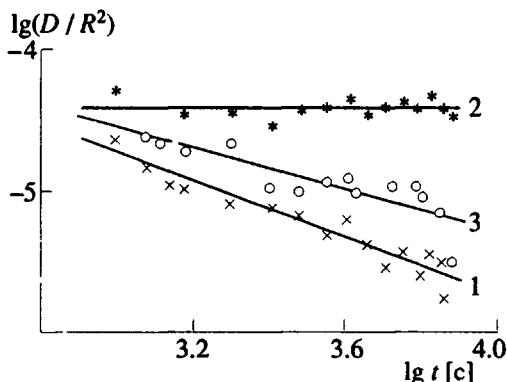


Рис. 2. Зависимость приведенного коэффициента диффузии воды в арамидные волокна от времени: 1 – СВМ, 2 – терлон, 3 – армос.

точек (~20), что давало возможность производить вычисления коэффициента диффузии симплексным методом [16] с разумной ошибкой. Сравнение величин, полученных для разных интервалов, дает возможность находить временную зависимость коэффициента диффузии, не выходя за рамки уравнения Фика.

Обработка данных эксперимента с помощью уравнения (2) позволила найти наиболее вероятные значения коэффициента диффузии внутри каждого из выбранных интервалов. На рис. 2 приведены полученные результаты. Видно, что по мере протекания процесса коэффициент диффузии может оставаться неизменным (волокно терлон), либо уменьшаться (волокна СВМ, армос). Увеличения коэффициента диффузии не наблюдалось. Зависимость коэффициента диффузии от времени хорошо описывается степенным законом в соответствии с уравнением (1), причем $0 \leq n \leq 1$. Таким образом, кинетику процесса диффузии следует описывать тремя параметрами D , Q_∞ и n вместо двух, фигурирующих в уравнении Фика.

В табл. 1 представлены значения кинетических параметров диффузии воды. При этом используется приведенное значение коэффициента диффузии $D^* = D / R^2 (c^{-1})$, где R – радиус волокна.

Как видно, в случае волокна терлон коэффициент диффузии не меняется во времени ($n = 0$), т.е. диффузия осуществляется по нормальному фиксовскому закону. В работах [17 - 19] показано, что воду сорбируют только аморфные области полимера. Выполнение закона Фика означает, что аморфные области связаны в бесконечный перколяционный кластер. По-видимому, этим обусловлена довольно большая предельная емкость терлона по отношению к воде. О том же свидетельствуют данные работы [20], в которой показано, что волокно Кевлар становится проводником тока, если заполимеризовать сорбированный волокном пиррол.

При сорбции воды волокном армос изменения надмолекулярной структуры (пластификации) также не наблюдается [18]. Поэтому можно полагать, что транспорт воды осуществляется только в низкоплотной области. Вместе с тем коэффициент диффузии падает во времени. Это может быть объяснено на основе представления о том, что низкоплотные области связаны в кластеры критических размеров, т.е. система находится на перколяционном пороге. По-видимому, результатом именно этого обстоятельства является нестабильность значений показателя n (от 0.18 до 0.71).

Предельная теплота (количество сорбированного вещества) для волокна армос также достаточно велика. Однако среднее значение коэффициента диффузии несколько ниже, чем для терлона. Вероятно, это результат более высокой "контрастности" волокна терлон по плотности: в отличие от волокна армос оно обладает трехмерной кристаллической решеткой, однако средняя плотность обоих волокон одинакова. Следовательно, при более низкой плотности "высокоплотных" областей волокна армос необходимо допустить более высокую плотность "низкоплотных" областей, по которым и осуществляется транспорт воды.

Что касается волокна СВМ, то обращает на себя внимание большая величина показателя степени n наряду с высокой сорбционной емкостью. Это не укладывается в модель перколяционного кластера. Принимая во внимание, что вода пластифицирует волокно СВМ [17 - 19], логично предположить, что на сорбцию накладывается процесс релаксации системы, и временной закон изменения коэффициента диффузии в данном случае отражает протекание обоих процессов. Показано, что если лимитирующей является релаксация структуры, то кажущийся коэффициент диффузии может быть падающей функцией времени [21]. Эффектом изменения структуры объясняется и тот факт, что в ходе сорбции растет величина Q_∞ . Сама величина коэффициента диффузии воды в волокне СВМ в исследованном

Таблица 1. Кинетические параметры диффузии воды в арамидные волокна

Волокно	$-\lg D_0^*$	n	$D^* \times 10^6, c^{-1}$	$Q_\infty, Дж/г$
Терлон	4.486	0	45	19
	4.400	0	40	20
Армос	2.419	0.71	5 - 30	20
	3.456	0.45	10 - 30	20
	4.376	0.18	10 - 30	20
СВМ	1.815	0.97	2 - 10	50 - 100
	1.606	0.82	1 - 50	10 - 100
	1.556	1.12	1 - 10	40 - 150

ряду наименьшая, что также может указывать на участие пластифицированных "высокоплотных" областей в транспорте сорбата.

Как показывают данные, приведенные в табл. 2, аморфные области терлона и в случае сорбции эпоксидной смолы образуют бесконечный переколяционный кластер. Коэффициент диффузии и сорбционная емкость несколько меньше по сравнению с водой. По-видимому, это обусловлено большими размерами молекулы эпоксидной смолы.

Структура "низкоплотных" областей волокон армос и СВМ в таком случае может быть представлена кластерами критических размеров. Вероятно, пластификацией волокна СВМ в условиях эксперимента можно пренебречь, хотя известно, что продолжительный контакт с различными эпоксидными смолами может приводить к его заметному набуханию [22].

Следует отметить, что сорбционная емкость по эпоксидным смолам (см. также работу [7]) ниже, чем в случае воды, что вполне естественно, если учесть молекулярные размеры сорбатов. Вместе с тем коэффициент диффузии заметно выше. Возможно, это связано с термодинамической совместимостью сорбата и сорбента, а также с тем, что сорбция ограничивается сравнительно небольшой областью волокна, приповерхностным слоем, структура которого может быть более рыхлой по сравнению со средней [23].

Таким образом, приведенные данные демонстрируют факт нефиксированной диффузии, связанной с особенностями надмолекулярной структуры полимера. Дополнительным свидетельством влияния структурной организации являются данные, полученные при исследовании сорбции растворителя (декалин) высокомодульным полиэтиленовым волокном (ВМПЭВ) при различных температурах (рис. 3, табл. 3).

Исследованное ВМПЭВ имеет структуру КВЦ с температурой плавления $\sim 145^\circ\text{C}$ и степенью кристалличности более 90%.

При низких температурах ($40, 60^\circ\text{C}$) декалин не затрагивает кристаллические области, диффузия протекает с низкой скоростью, сравнительно большим коэффициентом диффузии и относительно малым тепловым эффектом (рис. 3, табл. 3). Коэффициент диффузии слабо падает по ходу процесса ($1 > n \geq 0$). Это означает, что сорбция ограничивается приповерхностной областью полиэтиленового волокна и протекает в структурах, которые можно описывать как критический или подкритический (конечный) кластер.

С повышением температуры показатель n растет и достигает высоких значений, $n > 1$; величина коэффициента диффузии уменьшается, тепловой эффект возрастает. Это означает

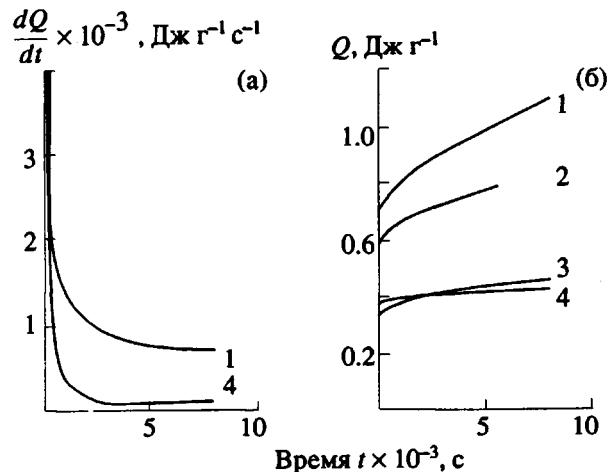


Рис. 3. Дифференциальные (а) и интегральные (б) термокинетические кривые сорбции декалина полиэтиленовым волокном при 373 (1), 353 (2), 333 (3) и 313 К (4).

существенное расширение области, доступной для сорбции за счет пластификации кристаллической структуры полимера. Интервал температур $80 - 100^\circ\text{C}$ оказывается достаточно близким к $T_{\text{пл}}$, и существенное влияние начинает оказывать релаксация всей системы. Отметим, что определяемая по ходу процесса предельная величина сорбции Q_∞ в данном случае растет по ходу процесса.

Таким образом, результаты эксперимента с полиэтиленовыми волокнами указывают на структурное происхождение показателя времени зависимости коэффициента диффузии.

Таблица 2. Кинетические параметры диффузии эпоксидных смол в арамидные волокна

Волокно	Смола	$-\lg D_0^*$	n	$D^* \times 10^6, \text{с}^{-1}$	$Q_\infty, \text{Дж/г}$
Терлон	ЭД-22	4.449	0	30	10
Армос	ЭД-22	0.946	0.32	90 - 100	10
	ДЭГ-1	1.122	0.26	75 - 100	10
СВМ	ЭД-22	1.451	0.77	50 - 100	17

Таблица 3. Кинетические параметры диффузии декалина в полиэтиленовое волокно

$T, \text{К}$	$-\lg D_0^*$	n	$D^* \times 10^6, \text{с}^{-1}$	$Q_\infty, \text{Дж/г}$
333	3.985	0.14	50	20
	3.768	0.37	15 - 25	20
353	1.862	1.04	2 - 8	10 - 40
	1.533	1.89	5 - 40	25 - 65

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Временной интервальный метод анализа термокинетических кривых сорбции жидких НМВ полимерными волокнами позволил выявить случаи, когда процесс, протекающий в системах со сложной надмолекулярной структурой, подчиняется фикновскому закону. Условием осуществления этого является наличие разветвленной бесконечной сети областей, по которым происходит транспорт сорбата, и стабильность надмолекулярной структуры системы в условиях эксперимента. Если транспортная сеть дефектна, лежит вблизи порога протекания, то возможным является вариант фрактальной диффузии. При этом необходимое условие – стабильность структуры сорбента. В противном случае коэффициент диффузии может меняться во времени по любому закону: возрастать, если диффузия является лимитирующей стадией; падать более существенно, чем это предписывает фрактальный закон, если лимитирующей стадией является релаксация системы.

Таким образом, характер зависимости коэффициента диффузии от времени позволяет обнаружить изменение надмолекулярной структуры под действием НМВ. Однако для корректного установления этого, а также для получения точного вида зависимости D от концентрации сорбата безусловно необходимо проведение специальных экспериментов интервальным концентрационным методом. К сожалению, такие эксперименты вряд ли возможны, если изучается взаимодействие полимера с жидким агентом. В этом случае временной интервальный метод является, по-видимому, наиболее подходящим для установления самого факта воздействия сорбата на структуру сорбента.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barrer R.M. Diffusion in Polymers / Ed. Crank J., Park G.S. New York: Acad. Press. 1968. P. 165.
2. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
3. Николаев Н.И. Диффузия в мембрanaх. М.: Химия, 1980.
4. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. С. 401.
5. Stauffer D. Introduction to Percolation Theory. L. and Philadelphia: Tailor and Francis. 1985.
6. Чалых А.Е., Злобин В.Б. // Успехи химии. 1988. Т. 57. № 6. С. 903.
7. Кузуб Л.И., Никитина О.В., Иржак Т.Ф., Иржак В.И. // Механика композит. материалов. 1991. № 3. С. 539.
8. Попова Е.Д., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 8. С. 2574.
9. Волохина А.В. // Хим. волокна. 1991. № 5. С. 7.
10. Шустер Н.М., Добровольская И.П., Черейский З.Ю., Егоров Е.А. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 348.
11. Li L.-S., Allard L.F., Bigelow W.C. // J. Macromol. Sci., Phys. 1983. V. 22. N. 2. P. 269.
12. Dolb M.G., Jonson D.L., Savill B.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1977. V. 15. N. 12. P. 2201.
13. Рождественская Т.А., Тиканова Л.Я., Волохина А.В., Шельдин В.К., Квитко И.Я., Мигаев Г.И., Кудрявцев Г.И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 5. С. 389.
14. Домашнева Г.С., Кузуб Л.И., Никитина О.В., Рапопорова Е.Н., Иржак В.И. // Механика композит. материалов. 1987. № 6. С. 1081.
15. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford, 1957.
16. Бронштейн И.Н., Семендейев К.А. Справочник по математике. М.: Наука, 1986. С. 466.
17. Курземиекс А.Х. // Механика композит. материалов. 1980. № 5. С. 919.
18. Ефремова А.И., Дудина Л.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. // Механика композит. материалов. 1985. № 3. С. 542.
19. Мясникова Н.В., Негодяева Г.С., Коновалова Л.Я., Теканова Л.Я., Иовлева М.М., Волохина А.В. // Хим. волокна. 1989. № 1. С. 11.
20. Rector L.P., De Groot D.C., Schindler J.L., Marks T.J., Carr S.H. // Synth. Metals. 1991. V. 41. N. 3. P. 935.
21. Petropoulos J.H., Sanopoulos M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1988. V. 26. N. 5. P. 1087.
22. Добровольская И.П., Кузьмин В.Н., Черейский З.Ю., Леликов О.С., Перепелкин К.Е., Колонистов В.П., Москалев В.В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1900.
23. Ефремова А.И., Кузуб Л.И., Иржак В.И. // Механика композит. материалов. 1990. № 4. С. 736.

Sorption Kinetics of Low-Molecular-Mass Compounds by Structurally Inhomogeneous Polymers

O. V. Nikitina, L. I. Kuzub, and V. I. Irzhak

Institute of Chemical Physics, Chernogolovka, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Oblast', 142432 Russia

Abstract – The kinetics of sorption of low-molecular-mass liquids by polymer (aramide and polyethylene) fibers was studied by isothermal calorimetry. A time interval analysis of the kinetic curves was suggested. It was shown that, depending on the type of supermolecular organization, the process can be either Fickian or non-Fickian. The non-Fickian behavior may be due to diffusion on fractal structures.