

УДК 541.64:546.264-31

## ИЗУЧЕНИЕ ПЛОТНОСТИ УПАКОВКИ И ФИЗИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА В ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

© 1995 г. Е. И. Бледных, Н. И. Макарова

Институт теплофизики Уральского отделения Российской академии наук  
620219 Екатеринбург, ул. Первомайская, 91

Поступила в редакцию 20.05.94 г.

Измерение объема и плотности ПММА, насыщаемого газообразной двуокисью углерода, показало, что набухание полимера сопровождается уменьшением молярного объема твердого раствора. На основании нелинейного характера изменения коэффициента упаковки, рассчитанного по экспериментальным данным, сделан вывод о том, что в газополимерном растворе кроме молекулярно диспергированной двуокиси углерода существует структурно диспергированная фаза этого компонента. Вывод подтверждается аддитивностью объемов полимерной матрицы и сорбированного газа при больших давлениях насыщения, а также тем, что полученное значение плотности растворенной двуокиси углерода характерно для конденсированного состояния вещества. Отмечается необратимое изменение матрицы ПММА в процессе интенсивного газонасыщения.

Известно, что путем сорбции молекул газа идет образование твердых газополимерных растворов [1, 2]. Свойства полученной композиции зависят от природы сорбируемого вещества и структурных особенностей полимера. В одних условиях такие соединения ведут себя как истинный раствор, в других обладают признаками коллоида [1, 3]. Цель настоящей работы – проследить за изменением упаковки стеклообразного ПММА и растворяющейся в нем газообразной двуокиси углерода в процессе газонасыщения, а также охарактеризовать физическое состояние низкомолекулярного пенетранта.

Эксперименты проводились на пластинках листового ПММА марки ТОСП размером  $100 \times 30 \times 2$  мм, имеющих исходную плотность  $\rho_0 = 1.1840 \pm 0.001$  г/см<sup>3</sup>. Пластиинки насыщали двуокисью углерода при постоянном давлении  $p = 0.2 - 4.0$  МПа и комнатной температуре периодически извлекая из газовой камеры для измерений. После того как прекращалось заметное изменение массы образцов, давление в камере понижали до атмосферного и продолжали измерения в процессе десорбции газа. При давлении насыщения 4.0 МПа эксперимент продолжался в течение месяца, а в условиях низких давлений (0.2 и 0.5 МПа) из-за малого значения коэффициента диффузии измерения в процессе газонасыщения шли около года. Поскольку при давлении насыщающего газа 5.0 МПа и выше извлечение образцов из газовой камеры при комнатной температуре может сопровождаться спонтанным зарождением газовых пузырьков и всепениванием полимера [4], измерения при указанных условиях не проводили.

Объем  $V$ , изменение массы  $\Delta m$  и плотность  $\rho$  образцов определяли методом взвешивания на

воздухе и в дистиллированной воде [5] с точностью до 0.1 мг (относительная погрешность измерений 0.01 - 0.10%). Молярный объем раствора рассчитывали по формуле

$$V_s(c) = [(1 - c)\mu_1 + c\mu_2]/\rho(c), \quad (1)$$

где  $c$  – молярная концентрация двуокиси углерода;  $\mu_1$  и  $\mu_2$  – соответственно, молекулярные массы ПММА и CO<sub>2</sub>. Набухание полимера (рис. 1), характеризуемое относительным изменением объема  $\alpha = V/V_0$ , хорошо описывается линейной зависимостью во всем интервале концентраций растворенного газа, кроме начальных. Экстраполяция прямой на значение  $c = 0$  приводит к  $\alpha_0 \approx 0.985$ . Такой результат можно объяснить не вызывающим набухание заполнением молекулами газа части свободного объема полимера [6].

Уменьшение молярного объема  $V_s$  носит линейный характер, начиная примерно с концентрации 6%, соответствующей давлению насыщения 2.0 МПа (рис. 1). Экстраполяция прямой до  $c = 0$  дает значение  $V_s \approx 84.0$  см<sup>3</sup>/моль, что соответствует по формуле (1) плотности ПММА  $\rho_1 \approx 1.190$  г/см<sup>3</sup>. Столь заметное уплотнение полимера при малых концентрациях газа связано, как отмечалось выше, с более эффективным заполнением свободного объема.

Плотность упаковки раствора двуокиси углерода в ПММА рассчитывали по соотношению, полученному в работе [7] для сополимеров

$$K(c) = N_A [(1 - c)(\Sigma \Delta V_i)_1 + c(\Sigma \Delta V_i)_2]/V_s(c) \quad (2)$$

Здесь  $N_A$  – число Авогадро;  $(\Sigma \Delta V_i)_1 = 96.75$  Å<sup>3</sup> – инкремент ван-дер-ваальсова объема звена ПММА;  $(\Sigma \Delta V_i)_2$  – инкремент ван-дер-ваальсова объема

молекулы двуокиси углерода, значение которого, вычисленное по данным работы [7], равно  $34.0 \text{ \AA}^3$ . Как следует из рис. 2, при малых давлениях и соответственно при малых концентрациях растворенного газа происходит существенное уплотнение раствора, в то время как при больших (свыше  $2.0 \text{ MPa}$ ) превалирует процесс его разуплотнения. Максимальный коэффициент упаковки наблюдается в пределах молярной концентрации растворенного газа  $c = 3 - 6\%$ . Граница, к которой стремятся все графики  $K = K(c)$  – линия предельной упаковки, описывается уравнением  $K_{\lim}(c) = (1 - c)K_0 + cK_2$  при значениях  $K_0 = 0.697$  и  $K_2 = 0.62$ . Плотность упаковки молекул газа  $K_2 = K_{\lim}(1.0) \approx 0.62$  дает в соответствии с формулами (1) и (2) значение плотности  $\rho_2 = 1.3 \text{ g/cm}^3$ , что для свободной (нерастороженной) двуокиси углерода при комнатной температуре соответствует жидкокаплюобразному состоянию под давлением около  $300 \text{ MPa}$  [8]. Значение  $K_0 \approx 0.697$ , являющееся результатом экстраполяции прямой  $K_{\lim}(c)$  на  $c = 0$ , существенно превышает плотность упаковки исследуемых образцов ПММА,  $K_1 \approx 0.690$ .

В основе таких закономерностей изменения коэффициента упаковки, на наш взгляд, лежат следующие процессы. На первом этапе газонасыщения молекулы двуокиси углерода внедряются в свободный объем ПММА, приводя к образованию морфоз [9]. Следовательно, в пределе  $c \rightarrow 0$  выявляется плотность упаковки наиболее совершенных элементов структуры полимера и в таком случае значение  $K_0 = 0.697$ , соответствующее плотности  $1.196 \text{ g/cm}^3$ , близко к коэффициенту упаковки ПММА с минимально возможным свободным объемом. При дальнейшем заполнении структуры полимера двуокись углерода начинает концентрироваться в других "рыхлых" областях надмолекулярных образований, имея тенденцию к ассоциации молекул газа в кластеры и слои субмикронного размера [3, 10, 11]. При этом формируется спектр состояний, включающий как молекулярно сорбированную, так и дисперсно распределенную двуокись углерода различной степени диспергирования. При малых концентрациях растворенного газа преобладает упорядочение структуры полимера, а в условиях интенсивного газонасыщения этот эффект становится незаметным на фоне разуплотнения, связанного с увеличением в растворе доли низкомолекулярного компонента. Вполне возможно разрушение упорядоченных элементов структуры при увеличении концентрации растворенной двуокиси углерода, поскольку новообразования сорбированной двуокиси углерода могут иметь флюктуационную природу.

Для дисперсного газополимерного раствора аддитивными величинами являются масса  $m$  и объем  $V$  компонентов. В отличие от аддитивности объемов молекул, заложенной в уравнение (2),

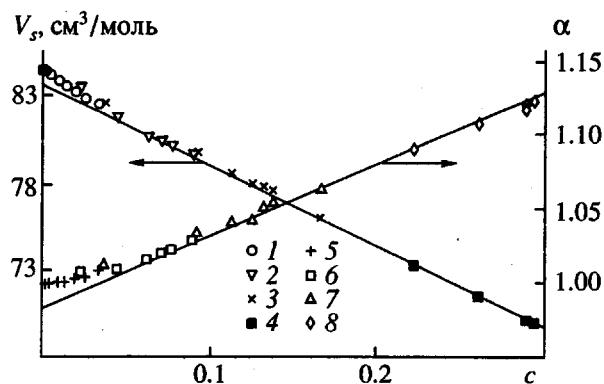


Рис. 1. Зависимость молярного объема раствора  $V_s$  (1 - 4) и относительного изменения объема образца ПММА  $\alpha$  (5 - 8) от молярной концентрации растворенной двуокиси углерода при газонасыщении (2 - 4, 6 - 8) и в процессе последующей дегазации (1, 5); давление насыщения газа  $0.5$  (1, 5),  $1.1$  (2, 6),  $2.0$  (3, 7) и  $3.0 \text{ MPa}$  (4, 8).

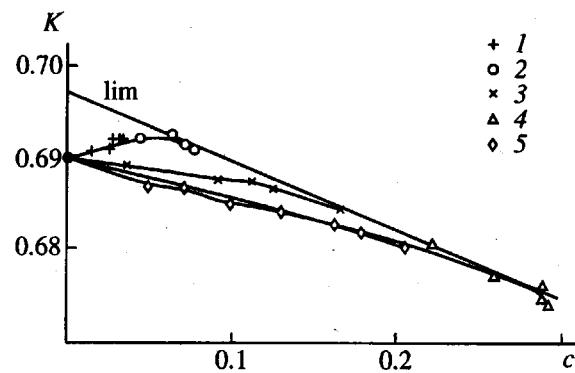


Рис. 2. Зависимость коэффициента упаковки твердого газополимерного раствора от молярной концентрации растворенного газа при различных давлениях насыщения (1 - 4) и в процессе дегазации (5); 1, 2, 3 –  $0.5$ ,  $1.1$  и  $2.0 \text{ MPa}$ , 4 и 5 –  $3.0 \text{ MPa}$ ;  $\lim$  – линия предельной упаковки. Пояснения в тексте.

здесь речь идет о суммировании объемов раствора, занятых диспергированной двуокисью углерода и дисперсионной средой – полимером. Плотность раствора  $\rho$  в таком случае равна

$$\rho = (m_1 + m_2) / (V_1 + V_2) \quad (3)$$

После преобразования выражение (3) принимает вид

$$\rho_0(1/\rho_1 - 1/\rho_2) = \alpha(1 - \rho/\rho_2), \quad (4)$$

где  $\alpha = V/V_0$  – степень набухания;  $\rho_1 = m_1/V_1$  – средняя плотность полимерной дисперсионной среды;  $\rho_2 = m_2/V_2$  – средняя плотность двуокиси углерода в локальных областях ее концентрации. Используя формулу (4), найдем производную массы раствора по его объему при том очевидном

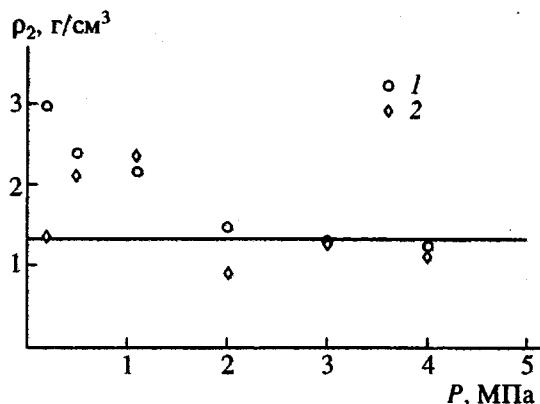


Рис. 3. Средняя плотность растворенной двуокиси углерода при различных давлениях газонасыщения (1) и в процессе последующей дегазации (2). Сплошная линия соответствует плотности 1.3 г/см<sup>3</sup>.

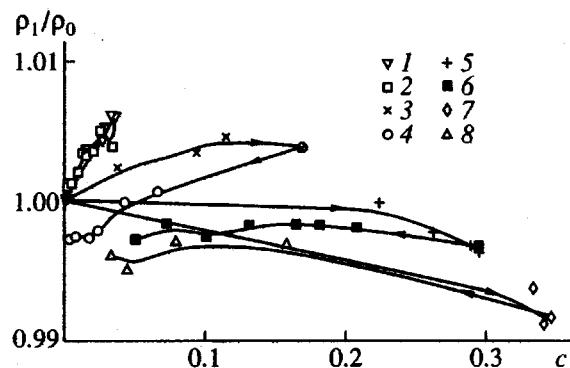


Рис. 4. Изменение относительной плотности полимерной матрицы при изменении молярной концентрации растворенной двуокиси углерода и различных давлениях насыщения (1, 3, 5, 7) и в процессе дегазации (2, 4, 6, 8); давление насыщения 0.5 (1, 2), 2.0 (3, 4), 3.0 (5, 6) и 4.0 МПа (7, 8). Направление процесса показано стрелками.

обстоятельстве, что  $\rho_1$  мало изменяется по мере насыщения полимера,

$$dm/dV = \rho_2 + (\alpha - 1)d\rho_2/d\alpha \quad (5)$$

Из данных, приведенных на рис. 1, следует линейная зависимость между изменением массы раствора  $\Delta m$  и изменением его объема  $\Delta V$ , так как для рассматриваемых концентраций газа ( $dm/dV$ ) пропорционально ( $d\alpha/d\alpha$ ); следовательно,  $(dm/dV) = \text{const}$ . А так как физически обоснованная неизменность правой части уравнения (5) может быть реализована лишь при  $\rho_2 = \text{const}$ , получаем уравнение для вычисления плотности сорбированного и диспергируемого вещества из экспериментальных данных

$$\rho_2 \approx \Delta m / \Delta V \quad (6)$$

На рис. 3 приведены экспериментальные результаты, обработанные в соответствии с выра-

жением (6) и усредненные для каждого давления при насыщении и дегазации. При давлении газонасыщения 2.0 МПа и выше плотность сорбированной фазы  $\rho_2$  изменяется мало и неплохо соглашается со значением  $\rho_2 = 1.3$  г/см<sup>3</sup>, полученным выше из расчетов коэффициента упаковки. Тот факт, что при малых давлениях насыщения расчетное значение плотности двуокиси углерода превосходит 2.0 г/см<sup>3</sup>, реализуемое лишь в сверхтвердой фазе, указывает на недостаточную корректность уравнения (3) в условиях, когда существенный вклад в состояние раствора вносит молекулярно диспергированный газ, внедренный в свободный объем полимера.

При плотности растворенной двуокиси углерода  $\rho_2 = 1.3$  г/см<sup>3</sup> по экспериментальным данным изменения плотности и объема образца вычисляли из уравнения (4) плотность полимера как компонента раствора  $\rho_1$  (рис. 4). Поскольку в данном случае мы рассматривали состояние полимерной матрицы ( $c = 0$ ), из выражений (1) и (2) следует пропорциональность коэффициента упаковки ПММА  $K_1$  и величины  $\rho_1$ . В связи с этим все представленные далее результаты можно с полным правом отнести как к плотности, так и к плотности упаковки ПММА. При давлении газонасыщения 0.5 МПа и при "пограничным" давлении газа 2.0 МПа наблюдается увеличение плотности полимера, связанное с обсуждавшимся упорядочением структуры при небольших концентрациях растворенного газа. Обращает на себя внимание следующий результат. При давлении 0.5 МПа изменение плотности в процессе газонасыщения совпадает с изменением этой величины при дегазации, а в условиях газонасыщения давлением 2.0 МПа и выше картина меняется. По мере роста концентрации газа плотность полимера как компонента раствора остается постоянной или уменьшается; после дегазации исходное значение плотности не восстанавливается. Наблюдаемое необратимое взаимодействие двуокиси углерода высокого давления с ПММА может происходить либо вследствие перестройки надмолекулярных образований, либо из-за микрорасслоения полимера, сопровождающегося, в частности, вытеснением некоторых ингредиентов. В пользу последнего свидетельствует тот факт, что при сбросе газа из камеры появляется устойчивый запах эфира метакриловой кислоты и иногда на поверхности полимера выпотевает бесцветная испаряющаяся жидкость или белый, механически удаляемый налет.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
- Оконишников Г.Б., Скрипов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 12. С. 890.

3. Smit E., Blume I., Mulder M.H.V., Smolders S.A. Networks'90: 10th Polym. Networks Group Meet. and IUPAC 10th Int. Symp. Polym. Networks. Jerusalem, 1990. Programme and Abstrs. P. 123.
4. Бледных Е.И., Скрипов В.П. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 61.
5. Кивилис С.С. Плотномеры. М.: Энергия, 1980.
6. Тагер А.А., Цилипопкина М.В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
7. Аскадский А.А. Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Химия, 1983.
8. Алтунин В.В. Теплофизические свойства двуокиси углерода. М.: Изд-во стандартов, 1975.
9. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров / Под ред. Ельяшевича А.М. Л.: Химия, 1990.
10. Шляпников Ю.А. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 9. С. 1291.
11. Христофоров А.В., Даутов Р.А. // Журн. прикл. спектроскопии. 1988. Т. 49. № 6. С. 1013.

## Packing Density and Physical State of Carbon Dioxide in Poly(methyl Methacrylate)

E. I. Blednykh and N. I. Makarova

*Institute of Thermal Physics, Ural Division, Russian Academy of Sciences  
ul. Pervomaiskaya 91, Ekaterinburg, 620219 Russia*

**Abstract** – Measurements of the volume and density of PMMA saturated with gaseous carbon dioxide showed that polymer swelling was accompanied by a decrease in the molar volume of a solid polymer. The nonlinear character of changes in the packing coefficient calculated from experimental data suggested that the gas–polymer solution involved not only the molecular dispersion of carbon dioxide but also the structurally dispersed phase of this component. This conclusion was proved by the fact that, at high saturation pressures, the volumes of the polymer matrix and sorbed gas were additive and the value of density of the dissolved carbon dioxide was characteristic of a condensed state. Irreversible changes in the PMMA matrix during intensive gas saturation were observed.