

УДК 541.64:536.4:532.73

ВЛИЯНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО КАЧЕСТВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 2003 г. Е. Я. Денисюк*, Е. Р. Волкова**

* Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук
614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

** Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук
614000 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 14.11.2002 г.
Принята в печать 14.01.2003 г.

Теоретически и экспериментально изучено влияние термодинамического качества растворителя на характер кинетики набухания высокоэластичных полимерных сеток. Набухание рассмотрено как совокупность взаимосвязанных процессов диффузии жидкости и деформирования материала. Показано, что качество растворителя, оцениваемое величиной параметра Флори–Хаггинаса, существенно влияет на характер кинетики набухания сетки. Установлена связь между качеством растворителя и асимптотическими свойствами кинетической кривой набухания. Предложен метод оценки коэффициента диффузии растворителя по кривой набухания, учитывающий термодинамическое качество растворителя.

Известно, что при набухании эластомеров и полимерных гелей в низкомолекулярных растворителях наблюдаются заметные отклонения от законов нормальной сорбции, вытекающих из классической теории Фика. В экспериментах эти отклонения проявляют себя в S-образной форме кинетических кривых набухания и называются аномалиями [1, 2]. Основная причина аномалий состоит в том, что поглощение растворителя приводит к напряженно-деформированному состоянию полимерной матрицы, которое в свою очередь влияет на диффузию растворителя [3–5]. Поэтому наиболее ярко S-образность кинетических кривых проявляется при набухании высокоэластичных полимерных сеток в хороших растворителях, в которых материал испытывает наибольшие деформации. По мере ухудшения термодинамического качества растворителя степень набухания материала и его деформации уменьшаются, а S-образность кинетических кривых становится менее выраженной. При набухании в плохих растворителях, в которых степень набухания материала ничтожно мала, кинетические кривые

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32845).

E-mail: denisyuk@icmm.ru (Денисюк Евгений Яковлевич).

набухания трансформируются в кривые нормальной сорбции.

В настоящее время определенное понимание закономерностей протекания неравновесных процессов набухания полимерных сеток достигнуто только в предельных случаях очень малых [6–8] и очень больших [3–5] степеней набухания. Однако реальные процессы набухания, как правило, сопровождаются конечными деформациями материала, величина которых определяется качеством растворителя и варьируется в широких пределах.

Данная работа посвящена теоретическому и экспериментальному исследованию влияния свойств растворителя на характер кинетики набухания высокоэластичных полимерных сеток при конечных деформациях полимерной матрицы. Основное внимание в ней сосредоточено на изучении связи асимптотических свойств кинетических кривых набухания с термодинамическим качеством растворителя. Это имеет важное значение для экспериментального исследования транспортных свойств полимерных сеток. Дело в том, что традиционный метод определения коэффициентов диффузии растворителей в полимерных материалах основан на обработке экспериментальных кинетических кривых сорбции с помощью уравнения,

описывающего асимптотическое поведение кривых на начальной или завершающей стадиях процесса [2]. Поскольку форма кинетических кривых набухания полимерных сеток и их асимптотические свойства зависят от термодинамического качества растворителя, расчет коэффициентов диффузии по экспериментальным данным необходимо проводить с учетом этого обстоятельства.

ТЕОРИЯ

Набухание полимерных материалов – частный случай механодиффузионных процессов, т.е. совместно протекающих и взаимосвязанных процессов диффузии жидкости и деформирования материала. Трехмерная нелинейная теория [3] таких процессов применена для изучения набухания высокоэластичных полимерных сеток в низкомолекулярных растворителях в работах [4, 5]. В работе [4] построена математическая модель, описывающая неравновесный процесс набухания плоского образца эластомера или полимерного геля, протекающий при конечных деформациях. Воспользуемся ею для анализа кинетики набухания полимерных сеток в растворителях различного термодинамического качества.

Модель включает в себя следующую систему уравнений и начально-краевых условий:

$$u_{\tau} = u_{xx}, \quad u = u(x, \tau), \quad 0 < x < 1 \quad (1)$$

$$u(x, 0) = 0, \quad u_x(1, \tau) = 0 \quad (2)$$

$$v(\tau) = \langle J^2(x, \tau) \rangle^{1/6} \quad (3)$$

$$\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2 + Z^{-1} \phi_E^{4/3} \phi^{-1} v^{-4} = 0 \quad (4)$$

при $x = 0$

$$\phi = \phi_E/J \quad (5)$$

$$J = (1 - \phi_E)u + \phi_E \quad (6)$$

Задача (1)–(6) представлена в безразмерном виде и описывает свободное набухание плоского образца в приближении бесконечно протяженного слоя. Единицами измерения расстояния и времени здесь служат соответственно полутолщина образца в отсчетном состоянии h и величина h^2/D , где D – коэффициент диффузии растворителя в материале.

Уравнение диффузии записано в лагранжевой системе координат, которая связана с полимерной матрицей и “деформируется” вместе с ней в процессе набухания материала. Лагранжева координата x направлена поперек образца. Определением безразмерной концентрации растворителя J служат соотношения (5) и (6), где ϕ – локальная объемная доля полимера, а ϕ_E – объемная доля полимера в равновесно набухшем состоянии материала. Функция $J(x, \tau)$ описывает текущие локальные объемные деформации набухающего материала, а $v = v(\tau)$ – продольное относительное удлинение образца, которое определяется соотношением (3), вытекающим из уравнения механического равновесия [4]. Угловые скобки здесь и далее означают операцию интегрирования по x :

$$\langle \dots \rangle = \int_0^1 \dots dx.$$

Продольные деформации образца приводят к повышению термодинамической совместимости полимера с растворителем и вызывают рост концентрации растворителя в поверхностном слое образца. Это обстоятельство учитывает граничное условие (4). Оно следует из условия термодинамического равновесия на границе образца с растворителем, которое выражается в равенстве химических потенциалов жидкой фазы и растворителя, поглощенного материалом. Химический потенциал жидкой фазы принимается равным нулю, а химический потенциал растворителя в набухающем образце определяется выражением [4]

$$\mu = RT(\ln(1 - \phi) + \phi + \chi \phi^2 + Z^{-1} \phi_E^{4/3} \phi^{-1} v^{-4}), \quad (7)$$

где χ – параметр Флори–Хаггинса; $Z = V_2/V_1$ – безразмерный параметр; (V_1 , V_2 – мольный объем растворителя и субцепей полимерной сетки соответственно).

Краевая задача (1)–(6) и соотношение (7) записаны для отсчетного состояния, в качестве которого здесь используется равновесно набухшее состояние материала. Это означает, что в данном состоянии $J = v = 1$, а в начальном (ненабухшем) состоянии $J = \phi_E$ и $v = \phi_E^{1/3}$. По той же причине h – это полутолщина образца в равновесно набухшем состоянии. Напомним, что отсчетным состоянием называется состояние материала, которое считается недеформированным и относительно которого определяются деформации. В случае набуха-

ющих материалов отсчетным состоянием может служить любое неискаженное состояние материала, в котором растворитель равномерно распределен по его объему [3, 4].

Отметим также, что выражение (7) задает химический потенциал растворителя в образце в условиях двусостного симметричного растяжения и сжатия. Приравняв его нулю, мы получим соотношение (4), с помощью которого можно рассчитать равновесную степень набухания образца в этих условиях. В частности, если в нем положить $v = \phi_E^{1/3}$, то получается выражение

$$\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2 + Z^{-1}\phi^{-1} = 0, \quad (8)$$

которое определяет локальную степень набухания на поверхности образца в момент его погружения в растворитель. При $v = 1$ условие (4) превращается в известную формулу Флори–Ренера

$$\ln(1 - \phi_E) + \phi_E + \chi\phi_E^2 + Z^{-1}\phi_E^{1/3} = 0 \quad (9)$$

Уравнение диффузии (1) записано в предположении, что коэффициент диффузии растворителя в материале является константой, хотя в общем случае он зависит как от концентрации растворителя, так и от деформаций полимерной матрицы. Влияние такой зависимости на кинетику свободного набухания плоского слоя в хорошем растворителе теоретически изучено в работе [4]. В этой же работе экспериментально установлено, что при свободном набухании многих материалов рассматриваемая зависимость весьма слаба. Поэтому мы пренебрегаем данной зависимостью и считаем коэффициент диффузии растворителя постоянной величиной. В таком случае коэффициент диффузии влияет только на время набухания.

Интегральной характеристикой процесса набухания является кинетическая кривая

$$g(\tau) = \langle u(x, \tau) \rangle, \quad (10)$$

которая обычно и определяется в опытах по набуханию [2].

Диффузионная кинетика набухания плоского образца, как следует из системы уравнений (1)–(6), зависит от параметров χ и Z . Параметр χ является количественной мерой термодинамического качества растворителя для данного полимера.

Для хороших растворителей $\chi < 1/2$, а для плохих $\chi > 1/2$. Значение $\chi = 1/2$ соответствует так называемому θ -растворителю. Как показано ниже, величина χ во многом определяет характер кинетики набухания. Величина Z влияет на равновесную степень набухания материала. Далее мы рассматриваем высокоэластичные полимерные сетки и низкомолекулярные растворители, для которых $Z \gg 1$.

Рассмотрим процесс набухания полимерной сетки в хорошем растворителе. В этом случае образец испытывает большие деформации, а объемная доля полимера в равновесно набухшем состоянии является малым параметром, $\phi_E \ll 1$. Разложив $\ln(1 - \phi_E)$ в уравнении (9) по степеням ϕ_E до членов второго порядка, нетрудно получить оценку

$$\phi_E \approx [(1/2 - \chi)Z]^{-3/5} \quad (11)$$

Поступая аналогично, т.е. используя разложение $\ln(1 - \phi) = -\phi - \phi^2/2 - \phi^3/3 + O(\phi^4)$, запишем граничное условие (4) следующим образом:

$$Z^{-1}\phi_E^{4/3}\phi^{-1}v^{-4} - (1/2 - \chi)\phi^2 - \phi^3/3 + O(\phi^4) = 0 \quad (12)$$

Ограничившись членами не выше второго порядка и используя соотношения (3), (5), (6), (11), граничное условие на поверхности образца представим в виде

$$(1 - \phi_E)u_1(\tau) + \phi_E = \langle [(1 - \phi_E)u(x, \tau) + \phi_E]^2 \rangle^d \quad (13)$$

Здесь u_1 – граничная концентрация растворителя, а $d = 2/9$.

Рассмотрим начальную стадию набухания. Поскольку $\phi_E \ll 1$, в первом приближении в выражении (13) можно положить $\phi_E = 0$. Процесс диффузии растворителя в плоском образце протекает симметрично – диффузионные потоки от противоположных границ направлены навстречу друг другу. При достаточно малых временах их взаимодействием можно пренебречь. Это позволяет приблизенно описать начальную стадию диффузии с помощью уравнения (1), определенного на полупрямой $0 < x < +\infty$, с граничным условием

$$u_1(\tau) = \langle u^2(x, \tau) \rangle^d, \quad (14)$$

в котором верхний предел интегрирования равен $+\infty$. Эта задача имеет автомодельное решение вида

$$u(x, \tau) = \tau^m f(\xi), \quad \xi = x/\tau^{1/2}, \quad (15)$$

где

$$m = 1/(2/d - 4), \quad (16)$$

а функция $f(\xi)$ является решением краевой задачи

$$f'' + \xi f'/2 - mf = 0, \quad f(0) = 1, \quad f(\infty) = 0$$

Эта функция имеет следующий вид [9]:

$$f(\xi) = 2^{2m+1} \pi^{-1/2} \Gamma(1+m) \exp(\xi^2/4) H_{-(2m+1)}(\xi/2)$$

($\Gamma(z)$ – гамма-функция, а $H_v(z)$ – функция Эрмита).

Решение (15) позволяет описать начальный участок кинетической кривой набухания. Подставив выражение (15) в соотношение (10) и перейдя к интегрированию по ξ , получим

$$g(\tau) = M\tau^q, \quad (17)$$

где

$$q = m + 1/2 = (1-d)/(2-4d), \quad (18)$$

а $M = \int_0^\infty f(\xi) d\xi$. Подставляя значение $d = 2/9$ в формулу (18), находим, что $q = 0.7$. Отсюда следует, что кинетические кривые набухания в хороших растворителях, представленные в координатах $(\tau^{1/2}; g)$, имеют S-образную форму, а их начальный участок описывается уравнением (17) с показателем $q > 0.5$.

Для описания конечной стадии набухания воспользуемся тем обстоятельством, что вблизи равновесного состояния деформации образца относительно этого состояния являются малыми величинами. Это позволяет рассмотреть конечную стадию набухания образца в линейном по деформациям приближении. Введем новые переменные

$$v(x, \tau) = 1 - u(x, \tau), \quad \theta = J - 1, \quad \epsilon = v - 1$$

Здесь θ – объемные деформации, ϵ – продольные деформации образца. В результате линеаризации по θ и ϵ соотношения (3), (4) примут вид

$$\epsilon = \langle \theta(x, \tau) \rangle / 3, \quad \theta(0, \tau) = 3\gamma\epsilon, \quad (19)$$

где

$$\gamma = \frac{4(1 - \phi_E)}{3[Z\phi_E^{5/3}(1 - 2\chi + 2\chi\phi_E) + 1]} \quad (20)$$

Второе из соотношений (19) по существу описывает изменение равновесной степени набухания материала при малых деформациях в условиях двусостого симметричного растяжения или сжатия. Отсюда вытекает и физический смысл константы γ .

После перехода к переменной v и исключения ϵ , уравнение диффузии и граничное условие (19) запишутся в виде

$$v_\tau = v_{xx}, \quad v(0, \tau) = \gamma \langle v(x, \tau) \rangle \quad (21)$$

Эта задача имеет решение

$$v(x, \tau) = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\alpha_n^2 \tau) \cos \alpha_n x, \quad (22)$$

где α_n – корни характеристического уравнения

$$\alpha_n = \gamma \operatorname{tg} \alpha_n, \quad (23)$$

а коэффициенты A_n определяются начальными условиями. Ограничавшись первым членом ряда (23), получим асимптотическое уравнение кинетической кривой на конечной стадии набухания, которое запишем в размерном виде

$$g(t) = 1 - C \exp(-\alpha_1^2 h^{-2} D t) \quad (24)$$

Здесь C – константа, а α_1 – первый положительный корень уравнения (23).

Оценим значения параметров γ и α_1 для сильно набухающих полимерных сеток. В качестве такой оценки можно использовать предел функции $\gamma(\phi_E)$ при $\phi_E \rightarrow 0$, который легко найти из соотношения (20) с помощью выражения (11). Величину α_1 определим, решив уравнение (23) с найденным значением γ . Эти вычисления дают

$$\gamma = 4/9, \quad \alpha_1 \approx 1.2220, \quad \alpha_1^2 \approx 1.4932 \quad (25)$$

(при $\chi < 0.5$)

Полученные выше приближенные решения описывают кинетику набухания полимерной сетки в хорошем растворителе, т.е. при при условии,

что χ заметно меньше 0.5. Если $\chi = 0.5$, то второе слагаемое в условии (12) обращается в нуль, и необходимо учесть слагаемое третьего порядка по ϕ . То же самое нужно сделать при выводе асимптотической формулы для ϕ_E . Это приводит к следующим соотношениям:

$$\phi_E \approx (Z/3)^{-3/8}$$

$$Z^{-1} \phi_E^{4/3} \phi^{-1} v^{-4} - \phi^3/3 = 0$$

По-прежнему полагая, что $\phi_E \ll 1$, и дословно повторяя изложенные выше рассуждения, мы получаем те же уравнения и соответствующие им решения (13)–(24). Отличие заключается в показателе степени d в граничном условии (13), который становится равным 1/6. В силу выражения (18) ему соответствует значение $q = 0.625$. Оценка предельных значений γ и α_1 при $\phi_E \rightarrow 0$ дает

$$\gamma = 1/3, \quad \alpha_1 \approx 1.3242, \quad \alpha_1^2 \approx 1.7537 \quad (26)$$

(при $\chi = 0.5$)

Таким образом, в случае θ -растворителя кинетика набухания полимерной сетки описывается теми же асимптотическими выражениями (17) и (24), что и для хорошего растворителя, но с другими значениями параметров q и α_1 . Это приводит к тому, что S-образность кинетической кривой набухания становится менее выраженной. Отсюда также следует, что в окрестности точки $\chi = 0.5$ в кинетике набухания полимерных сеток должен наблюдаться резкий переход, связанный с количественным изменением основных параметров, характеризующих процесс набухания. Однако в действительности данный переход оказывается сильно “размытым”. Это объясняется тем, что даже в случае хороших растворителей увеличение χ приводит к заметному уменьшению равновесной степени набухания материала, к сокращению интервала изменения граничной концентрации растворителя $u_1(\tau)$ и, как следствие, к “искажению” автомодельного решения (15).

Действительно, решение (15) является асимптотически точным при $\phi_E \rightarrow 0$. При конечных $\phi_E \ll 1$ оно дает приближенное описание кинетики набухания образца на достаточно развитой стадии процесса, т.е. при

$$u_0 \ll u_1(\tau) \ll 1, \quad (27)$$

где $u_0 = u_1(0)$ – начальная концентрация в точке контакта образца с растворителем. Легко видеть, что только в этом случае в формуле (13) можно пренебречь членами, содержащими ϕ_E в качестве множителя. Соотношение (27) выполняется, если относительное изменение граничной концентрации $\Delta u = 1 - u_0 \sim 1$. В случае хороших и θ -растворителей при малых ϕ_E справедлива оценка

$$\Delta u \approx (1 - \phi_E^{2d})/(1 - \phi_E), \quad (28)$$

которая следует из выражения (13). При сокращении интервала Δu в граничном условии (12) все более заметную роль начинают играть следующие члены разложения. В результате этого можно ожидать, что наблюдаемые значения показателя q по мере ухудшения качества растворителя будут все сильнее отличаться от предельных значений, полученных выше, причем изменение q будет происходить непрерывно и достаточно плавно. Это подтверждают результаты численного решения задачи (1)–(6), которые представлены ниже.

В случае плохих растворителей, т.е. при $\chi > 0.5$, автомодельное решение (15) и выражение (17) теряют смысл, однако решения (22) и (24) для конечной стадии набухания остаются в силе (при соответствующем значении α_1). При χ , незначительно превышающих 0.5, когда степень набухания материала еще достаточно высока, для описания кинетики набухания необходимо обратиться к решению исходной задачи (1)–(6), что можно сделать только численно.

Дальнейшее ухудшение качества растворителя приводит к резкому уменьшению степени набухания материала. Это позволяет описывать кинетику набухания в приближении малых деформаций, т.е. в рамках задачи (21) с начальным условием $v(x, 0) = 1$, которая в данном случае описывает процесс при всех $\tau > 0$. Она имеет решение (22), где

$$A_n = 2(1 - \gamma) \frac{\sin(\alpha_n)}{\alpha_n} \frac{\alpha_n^2 + \gamma^2}{\alpha_n^2 + \gamma^2 - \gamma}$$

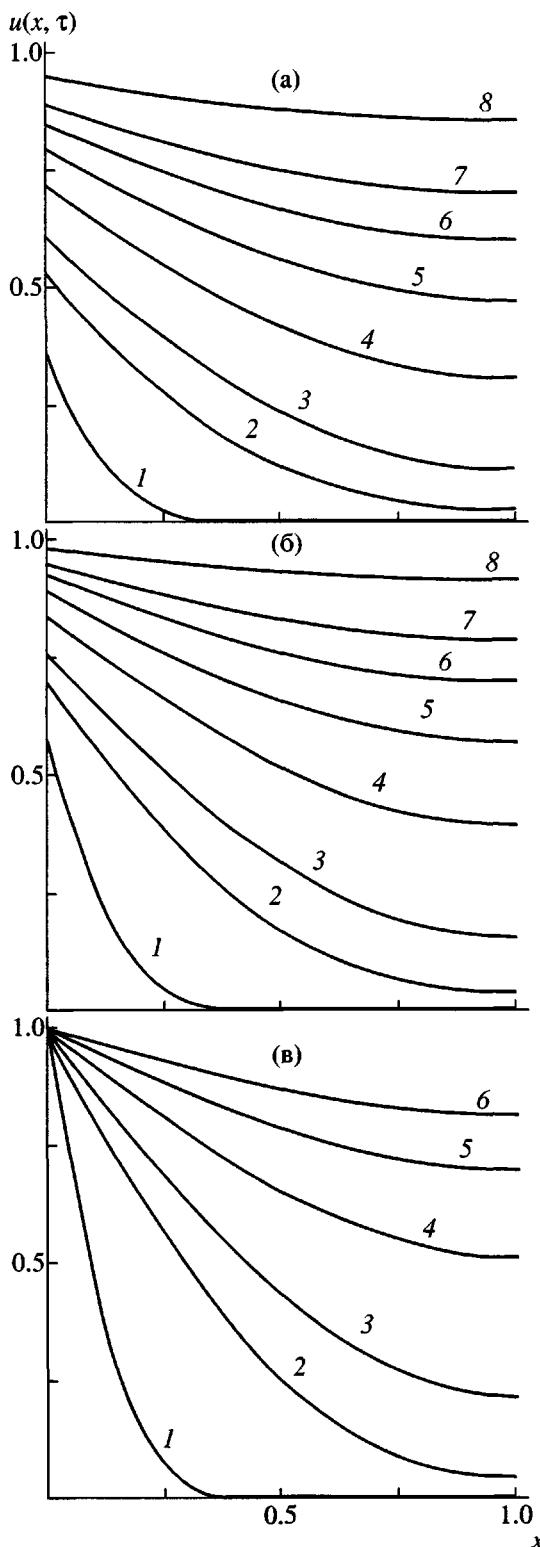


Рис. 1. Распределение диффундирующей жидкости в различные моменты времени $\tau = tD/h^2$ при набухании плоского слоя в хорошем растворителе ($\chi = 0$) (а), в θ -растворителе ($\chi = 0.5$) (б) и плохом растворителе ($\chi = 0.8$) (в). $\tau = 0.01$ (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.6 (5), 0.8 (6), 1.0 (7) и 1.5 (8). Кривые получены с помощью численного решения краевой задачи (1)–(6) при $Z = V_2/V_1 = 200$.

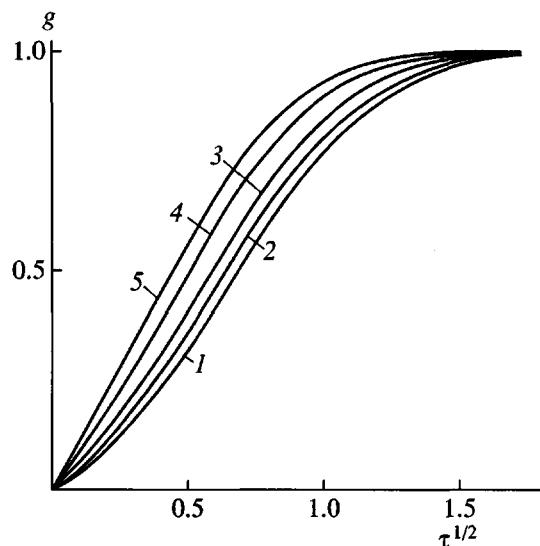


Рис. 2. Кинетические кривые набухания плоского слоя при различных значениях параметра Флори–Хаггинса $\chi = 0$ (1), 0.4 (2), 0.5 (3), 0.6 (4), 1.0 (5) и $Z = 200$.

Ему соответствует уравнение кинетической кривой

$$g(\tau) = 1 - \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2(1-\gamma)}{\alpha_n^2 + \gamma^2 - \gamma} \exp(-\alpha_n^2 \tau) \quad (29)$$

На конечной стадии набухания оно имеет вид (24). При достаточно больших значениях χ справедливы оценки

$$1 - \phi_E \approx \exp[-(\chi + 1)]$$

$$\Delta u = \gamma \approx 4 \exp[-(\chi + 1)]/[3(Z + 1)]$$

$$\alpha_n = \pi/2 - 2\gamma/(\pi(2n-1)) + O(\gamma^2/(2n-1)^2), \\ n = 1, 2, \dots,$$

которые вытекают из выражений (9), (20) и (23). С их помощью видно, что с ухудшением качества растворителя $\Delta u, \gamma \rightarrow 0$, а граничная концентрация растворителя $u_1 \rightarrow 1$. В частности, $\alpha_n \rightarrow \pi(2n-1)/2$ и $A_n \rightarrow 4(-1)^{n+1}/[\pi(2n-1)]$. Это означает, что кинетика набухания переходит в кинетику нормальной сорбции, и начальный участок кинетической кривой набухания описывается уравнением (17) с показателем $q = 0.5$.

На рис. 1 и 2 представлены результаты численного решения краевой задачи (1)–(6) для различ-

Таблица 1. Асимптотические свойства кинетических кривых набухания, рассчитанные по модели (1)–(6) при $Z = V_2/V_1 = 200$

χ	ϕ_E	$\Delta u, \%$	q	α_1	γ	α_1 расчет
0	0.06152	74.6	0.695	1.225	0.4381	1.228
0.2	0.08114	71.0	0.683	1.230	0.4310	1.235
0.4	0.1308	61.9	0.649	1.265	0.3966	1.268
0.45	0.1570	57.0	0.632	1.292	0.3687	1.293
0.5	0.1950	49.9	0.607	1.335	0.3192	1.336
0.55	0.2470	40.2	0.580	1.397	0.2452	1.397
0.6	0.3097	29.5	0.555	1.458	0.1656	1.458
0.8	0.5426	5.6	0.509	1.552	0.0308	1.551
1.0	0.6892	1.5	0.502	1.566	0.0101	1.564
2.0	0.9306	0.08	0.500	1.571	0.0007	1.570

ных значений χ . Из них хорошо видно, как меняется характер диффузионного процесса и форма кинетических кривых набухания с ухудшением качества растворителя. В частности, видно, что с ростом параметра Флори–Хаггинаса происходит сокращение интервала изменения граничной концентрации и трансформация кривых набухания в кривую нормальной сорбции.

В табл. 1 приведены данные, характеризующие поведение кинетических кривых набухания на начальной и конечной стадиях процесса. Они получены при обработке результатов численного решения задачи (1)–(6). В последних двух колонках для сравнения приведены значения γ и α_1 , которые рассчитаны с помощью уравнений (20)–(23).

Следует отметить, что уравнение (17) и параметр q имеют физический смысл только для хороших растворителей и θ -растворителя при $\phi_E \ll 1$ и для очень плохих растворителей, в которых набухание протекает в режиме нормальной сорбции. В остальных случаях соотношение (17) теряет силу. Тем не менее мы применяем его для формальной оценки величины q во всех случаях, чтобы количественно охарактеризовать степень S-образности кинетических кривых набухания.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментальной проверки результатов теоретического анализа была изучена кинетика набухания пространственно сшитого полидиенуретанэпоксидного эластомера (ПДУЭ) в растворителях различного термодинамического качества: диоктилсебацинате (ДОС), диоктилдипинате

(ДОА), дибутилсебацинате (ДБС), диоктилфталате (ДОФ), CCl_4 , толуоле, дибутилкарббитольформале (ДБКФ), диметилдипинате (ДМА) и триацетине. Эластомер получали путем отверждения олигодивинилизопренуретанэпоксида ($M = 5 \times 10^3$) бифункциональным олигодивинилкарбоксилатным олигомером СКД-КТР ($M = 3 \times 10^3$) при мольном соотношении 1 : 0.56. Образцы эластомеров отверждали в течение 4 суток при 80°C , затем их выдерживали не менее 30 суток при комнатной температуре.

Мольный объем цепей полимерной сетки V_2 оценивали по модулю сдвига G образца эластомера, набухшего до равновесия в толуоле. Расчет проводили по формуле $V_2 = RTG^{-1}\phi_E^{1/3}$. Величину G определяли методом одноосного сжатия. В результате этих измерений было установлено, что $V_2 = 16 \times 10^{-3} \text{ м}^3/\text{моль}$. Для каждого растворителя с помощью уравнения (9) оценивали параметр χ .

Для исследования кинетики набухания готовили образцы в форме дисков диаметром 35 и толщиной 2 мм. Кинетику набухания определяли гравиметрическим способом: образец помещали в растворитель и периодически взвешивали на аналитических весах. Эксперимент завершали при достижении образцом равновесной степени набухания. Кинетические кривые набухания рассчитывали по формуле $g(t) = m(t)/m_E$, где $m(t)$ и m_E – текущее и предельное значения массы жидкости, поглощенной образцом. Опыты по набуханию проводили при 25°C .

Для определения показателя степени q экспериментальные кинетические кривые представля-

ли в логарифмических координатах ($\ln t$, $\ln g$) и выделяли линейный начальный участок кривой. Величину q оценивали по наклону этого участка.

Относительное изменение концентрации растворителя в точке контакта образца с жидкостью Δu рассчитывали, решая численно систему уравнений (5), (6), (8).

Коэффициент диффузии D для каждого растворителя определяли с помощью соотношения (24) по конечным участкам кинетических кривых набухания, представив их в координатах $t - \ln(1 - g)$, в которых они при $g(t) \geq 0.5$ приобретают вид прямых с угловым коэффициентом $\alpha_1^2 D / h^2$. Величину α_1 находили из уравнения (23), предварительно рассчитав γ по формуле (23) и используя известные значения ϕ_E , χ , Z . В качестве h использовали $1/2$ толщины образца в равновесно набухшем состоянии. Полученные значения D характеризуют диффузионную кинетику переноса растворителя относительно набухшего состояния материала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 показаны типичные кинетические кривые набухания ПДУЭ в растворителях различного термодинамического качества. В табл. 2 приведены экспериментальные значения параметров, характеризующих кинетику набухания. Здесь же представлены величины Δu и q , полученные в результате численного решения задачи (1)–(6) при соответствующих значениях χ и Z .

Из рис. 3 и табл. 2 хорошо видно, как происходит трансформация кинетических кривых набухания эластомера при ухудшении качества растворителя. Например, для растворителей, у которых величина χ за-

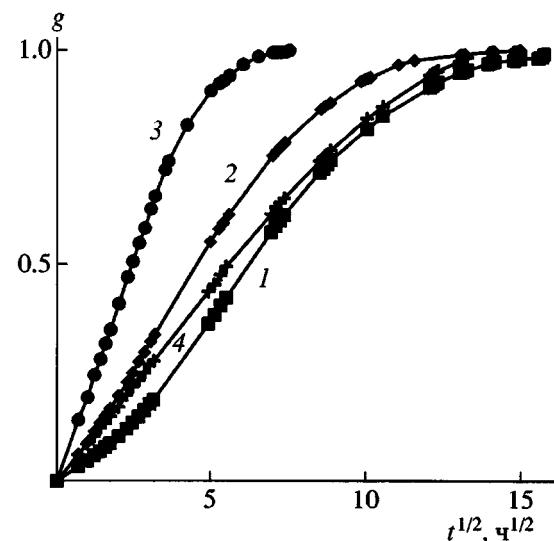


Рис. 3. Экспериментальные кинетические кривые набухания образцов ПДУЭ в растворителях различного термодинамического качества: ДОА (1), ДБКФ (2), DMA (3) и триацетине (4). $\chi = 0.02$ (1), 0.46 (2), 0.931 (3) и 2.14 (4).

метно меньше 0.5, кривые набухания имеют ярко выраженную S-образную форму. Об этом свидетельствует тот факт, что параметр $q > 0.5$ и близок к значению 0.7, отвечающему предельному автомодельному режиму набухания материала в хорошем растворителе при постоянном коэффициенте диффузии. S-образность кинетической кривой набухания в ДБКФ, который по своим свойствам близок к θ-растворителю, оказывается слабо выраженной. И наконец, кинетические кривые набухания в DMA и триацетине, которые являются плохими растворителями для данного полимера, имеют форму, характерную для кинетических кривых нормальной сорбции, – у них

Таблица 2. Параметры кинетических кривых набухания эластомера ПДУЭ в растворителях различного термодинамического качества

Растворитель	ϕ_E	χ	Z	$\Delta u, \%$	$q_{\text{эксп}}$	$q_{\text{расчет}}$	γ	α_1^2	$D \times 10^7, \text{ см}^2/\text{с}$
ДОС	0.157	0.0	35	64	0.68	0.665	0.4290	1.530	0.808
ДОА	0.156	0.02	41	64	0.70	0.665	0.4268	1.535	2.25
ДБС	0.161	0.132	49	63	0.70	0.660	0.4215	1.548	3.29
ДОФ	0.181	0.152	41	61	0.71	0.652	0.4170	1.558	0.71
CCl_4	0.0917	0.218	170	69	0.67	0.674	0.4285	1.531	32.8
Толуол	0.107	0.271	155	67	0.68	0.669	0.4223	1.546	50.4
ДБКФ	0.291	0.460	47	47	0.58	0.603	0.3353	1.749	1.89
DMA	0.654	0.930	94	4.2	0.52	0.506	0.0273	2.413	2.26
Триацетин	0.943	2.1	87	0.14	0.50	0.500	0.0013	2.465	0.240

есть ярко выраженный линейный участок, а S-образность практически отсутствует. Им соответствует значение $q \approx 0.5$.

Из сравнения экспериментальных и расчетных значений q можно сделать вывод, что теоретическая модель (1)–(6), несмотря на ее весьма приближенный характер, дает адекватное описание кинетики набухания полимерных сеток в растворителях различного термодинамического качества. Различие экспериментальных и расчетных значений q , возможно, объясняется зависимостью коэффициента диффузии от концентрации растворителя и деформаций материала, которая проявляется при больших степенях набухания и приводит к увеличению S-образности кривых набухания и росту q . Это явление изучено в работе [4]. Если указанная зависимость коэффициента диффузии известна, то учесть ее в рамках модели (1)–(6) не составляет особого труда.

Важный практический вывод, который можно сделать из проведенного анализа, касается метода исследования транспортных свойств полимерных сеток, основанного на изучении кинетики их набухания. Во-первых, определение коэффициента диффузии растворителя целесообразно проводить по конечному участку кинетической кривой набухания, который описывается универсальным асимптотическим выражением (24). Начальный участок кинетической кривой для этого мало пригоден, так как в общем случае для него не удается получить достаточно точного и простого аналитического выражения. Во-вторых, при определении коэффициента диффузии

растворителя в эластомерах и полимерных гелях необходимо учитывать его термодинамическое качество, поскольку от него довольно сильно зависит фактор α_1^2 , входящий в выражение (24). Это хорошо видно из табл. 2, в которой приведены значения γ и α_1^2 , рассчитанные с помощью уравнений (20) и (23). Эти уравнения можно рекомендовать для практической оценки величины α_1^2 , которая необходима при расчете коэффициента диффузии с помощью соотношения (24).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роджерс К. // Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968.
2. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
3. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.
4. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
5. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 12. С. 2130.
6. Tanaka T., Fillmore D. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. № 3. P. 1214.
7. Peters A., Candau S.J. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 2278.
8. Li Y., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 2. P. 1365.
9. Самарский А.А., Галактионов В.А., Курдюмов С.П., Михайлов А.П. Режимы с обострением в задачах для квазилинейных параболических уравнений. М.: Наука, 1987.

The Effect of the Thermodynamic Quality of Solvent on the Kinetics of Polymer Network Swelling

E. Ya. Denisyuk* and E. R. Volkova**

*Institute of Continuum Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia

**Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia

Abstract—The effect of the thermodynamic quality of solvent on the swelling kinetics of rubbery polymer networks was theoretically and experimentally studied. Swelling is treated as a set of interrelated processes of diffusion of the liquid and deformation of the material. The solvent quality measured by the value of the Flory–Huggins parameter was shown to significantly affect the kinetic behavior of network swelling. A relationship between the solvent quality and the asymptotic properties of the swelling rate curve is established. A method is proposed for estimating the diffusion coefficient of the solvent from the swelling curve with allowance for the thermodynamic quality of the solvent.