

УДК 541.8+532.77

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Л. И. СУРДУТОВИЧ, А. Е. ЧАЛЫХ, А. А. ТАГЕР

**КИНЕТИКА НАБУХАНИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД ДАВЛЕНИЕМ**

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 13 I 1971)

С развитием техники возрастает значение процессов переработки и эксплуатации полимеров под давлением. Несмотря на это исследованию влияния давления на свойства полимеров и их взаимодействия с жидкими средами посвящено ограниченное число работ. Действительно, если процесс набухания полимеров в свободном состоянии исследован довольно подробно (<sup>1-3</sup>), то в условиях всестороннего сжатия он почти не изучен (<sup>4, 5</sup>). В настоящей работе исследована кинетика набухания шпшитых полимеров в зависимости от давления в условиях всестороннего сжатия. Объектами исследования служили ненаполненные вулканизаты натурального (НК) и нитрильного (СКН-18) каучуков. В качестве растворителей применяли химически чистые углеводороды: гексан, гептан, декан, гексадекан, циклогексан, бензол, декалин. Для изучения кинетики набухания была использована методика, основанная на непрерывном определении объема при набухании плоских образцов под постоянным давлением в условиях всестороннего сжатия. Специальными опытами показано, что изменение объема в таких условиях прямо пропорционально изменению веса. Измерения проводились при  $25 \pm 0,1^\circ \text{C}$  в интервале давлений 5—250 ати. Диффузию растворителей при нулевом избыточном давлении ( $P$ ) изучали интерференционным микрометодом (<sup>6</sup>).

На рис. 1 представлены типичные кривые кинетики набухания полимеров при различных давлениях. Характер кинетических кривых при всех давлениях одинаков. Однако по мере увеличения внешнего давления скорость набухания и величина набухания уменьшаются. Согласно современным представлениям (<sup>3, 7</sup>), при условии достаточно высокой подвижности сегментов макромолекул скорость набухания контролируется диффузией растворителя в полимер. Поэтому для изучения кинетики набухания вулканизатов под давлением нами были использованы диффузионные уравнения (с учетом одностороннего проникновения растворителя) (<sup>3, 8</sup>)

$$\frac{\Delta V}{\Delta V_\infty} = \frac{2}{l} \left( \frac{\bar{D}t}{\pi} \right)^{1/2}, \quad (1)$$

$$\lg \left( 1 - \frac{\Delta V}{\Delta V_\infty} \right) = \lg \frac{8}{\pi^2} - \frac{\pi^2 \bar{D}t}{2,3 \cdot 4 \cdot l^2}, \quad (2)$$

где  $\bar{D}$  — интегральный коэффициент диффузии растворителя,  $l$  — толщина образца,  $t$  — время,  $\Delta V$  и  $\Delta V_\infty$  — соответственно изменение объема образца за время  $t$  и в состоянии равновесия. Уравнение (1) описывает начальную стадию набухания (при  $\Delta V/\Delta V_\infty < 0,6$ ), уравнение (2) — конечную (при  $\Delta V/\Delta V_\infty > 0,4$ ). В согласии с теорией, опытные данные, представленные в координатах, соответствующих уравнениям (1) и (2) (рис. 2), удовлетворительно укладываются на прямые, углы наклона которых при увеличении давления закономерно изменяются. Однако по мере увеличе-

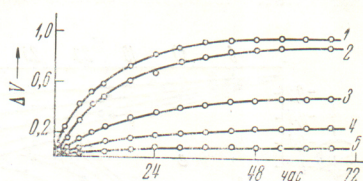


Рис. 1. Кинетика набухания НК в декане при различных давлениях ( $\text{кг/см}^2$ ): 1 — 5,4; 2 — 10,8; 3 — 27,0; 4 — 54; 5 — 108,0



ния внешнего давления кинетические кривые в координатах  $\Delta V / \Delta V_{\infty} - t^{1/2}$  приобретают аномальный S-образный характер. Как показано в работах (7, 9, 10), замедление набухания на начальной стадии связано с кинетикой установления поверхностной концентрации  $\phi_0$ . Обычно такие S-образные кривые классифицируются как «нефиковские». Поскольку они наблюдаются, как правило, при таких условиях, когда сегментальная подвижность макромолекул снижена до такой степени, что скорость конформационных превращений становится меньше скорости конкурирующей диффузии (3, 7, 10), то естественно предположить, что в наших условиях появление аномального характера набухания также связано со снижением сегментальной подвижности макромолекул в сжатом образце и, как следствие этого, не мгновенным установлением равновесной поверхностной концентрации растворителя в полимере. Очевидно, что косвенной характеристикой снижения сегментальной подвижности полимера под давлением может служить время установления  $t_0$  равновесной поверхностной концентра-

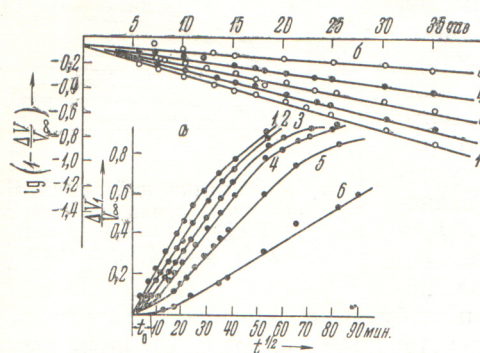


Рис. 2. Кинетика набухания НК в декане в координатах  $\Delta V / \Delta V_{\infty} - t^{1/2}$  (а) и  $\lg(1 - \Delta V / \Delta V_{\infty}) - t$  (б) при давлениях (кг/см<sup>2</sup>): 1 — 5,4; 2 — 27; 3 — 54; 4 — 108; 5 — 162

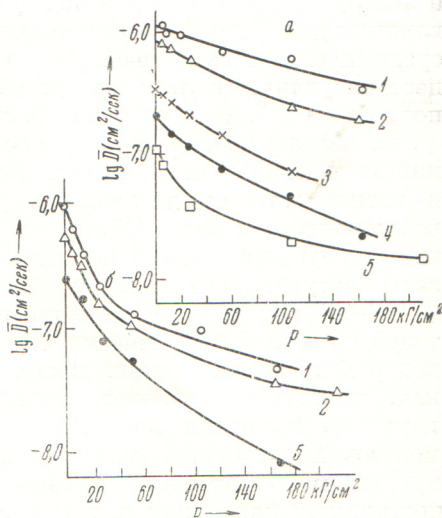


Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от давления для вулканизата НК (а) и для СКН-18 (б). 1 — гексан, 2 — гептан, 3 — декан, 4 — гексадекан, 5 — декалин

ции (табл. 1) (10). Как видно из табл. 1, величина  $t_0$  зависит от давления,  $\phi_0$  и природы диффундирующей молекулы. Чем больше размеры молекулы растворителя и чем выше внешнее давление, тем  $t_0$  больше. Следует отметить, что уменьшение гибкости цепей полимера под воздействием давления установлено также в работах (11-13).

По опытным данным и уравнениям (1) и (2) были рассчитаны интегральные коэффициенты диффузии. Определенные по начальному и конечному участкам кинетической кривой коэффициенты диффузии в пределах ошибки эксперимента (20%) совпадали между собой. Во всех исследованных системах  $\bar{D}$  уменьшаются по мере повышения давления (рис. 3), причем скорость изменения коэффициентов диффузии с увеличением давления снижается. Коэффициенты диффузии растворителей для обоих каучуков уменьшаются в последовательности

$$\bar{D}_{\text{гексан}} > \bar{D}_{\text{гептан}} > \bar{D}_{\text{бензол}} > \bar{D}_{\text{декан}} > \bar{D}_{\text{циклогексан}} > \bar{D}_{\text{декалин}},$$

которая соответствует изменению вязкости чистых растворителей

$$\eta_{\text{гексан}} < \eta_{\text{гептан}} < \eta_{\text{бензол}} < \eta_{\text{декан}} < \eta_{\text{циклогексан}} < \eta_{\text{декалин}}.$$

В то же время корреляция между  $\bar{D}$  и сродством  $\Delta\mu$ , характеризующим взаимодействие компонентов системы, а также  $\bar{D}$  и молекулярным объемом растворителей отсутствует.



До сих пор речь шла о зависимости коэффициента диффузии от внешнего давления. Однако при этом не следует забывать, что последнее оказывает существенное влияние на равновесную концентрацию растворителя в фазе полимера, а коэффициент диффузии, в свою очередь, является функцией и давления, и концентрации. На рис. 4 для сравнения представлены зависимости интегральных коэффициентов диффузии от состава системы НК — гексан, полученные при различных условиях набухания:

Таблица 1

Время установления поверхностной концентрации при набухании вулканизатов под давлением

Система	Давление, кг/см <sup>2</sup>	$\varphi_e$ , об. д.	$t_0$ , мин.	$\bar{D} \times 10^{-7}$ , см <sup>2</sup> /сек
НК — гексан	162	0,87	80	2,1
НК — гептан	162	0,85	140	1,8
НК — декан	162	0,88	210	0,2
СКН — гексан	54	0,91	16	1,45
	108	0,94	81	0,85
	162	0,97	256	0,62

Таблица 2

Интегральные коэффициенты диффузии в системе НК — гексан

Давление, кг/см <sup>2</sup>	$\varphi_1$ , об. д.	Коэффициент диффузии $D \cdot 10^7$ , см <sup>2</sup> /сек		$\Delta D/D$ экс, %
		эксперимент	расчет	
10,8	0,48	9,8	12,3	26
27,0	0,36	8,2	10,5	29
54,0	0,25	6,5	5,9	9
108,0	0,19	5,7	4,8	14
162,0	0,14	2,7	2,7	—
216,0	0,10	1,5	1,8	20

в свободном состоянии\* и в условиях всестороннего сжатия при разных давлениях. Можно видеть, что различие между коэффициентами диффузии тем больше, чем меньше концентрация растворителя и чем выше давление. Поэтому при рассмотрении вопроса о кинетике набухания полимеров в условиях всестороннего сжатия следует учитывать не только влияние внешнего давления, но и изменение состава системы.

Поведение коэффициента диффузии при таких условиях набухания можно описать в рамках теории свободного объема<sup>(15, 16)</sup>. Согласно этой теории скорость диффузии низкомолекулярного вещества в полимере определяется долей свободного объема диффузионной среды  $f$ :

$$\ln D = \ln A - B/f, \quad (3)$$

где  $A$  и  $B$  — постоянные, характерные для данной системы полимер — растворитель. Так как абсолютные значения  $A$  и  $B$  неизвестны, то нельзя определить и абсолютное значение коэффициента диффузии.

Введем некоторое стандартное состояние, которое будет служить системой отсчета для  $D$ , и обозначим его индексом 0. Примем в качестве такого состояния бинарной системы полимер — растворитель состояние с параметрами:  $T = \text{const}$ ,  $\varphi_1 = 0$  (объемная доля растворителя),  $P = 0$ . Очевидно, что в этом состоянии  $f_0$  равна доле свободного объема полимера при  $T$ , а  $D_0$  соответствует экстраполяционному значению коэффициента диффу-

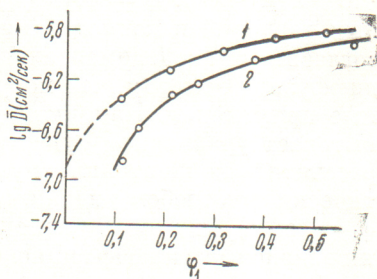


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузии от состава системы НК — гексан ( $\varphi_1$  — объемная доля растворителя). 1 — при набухании без давления, 2 — при набухании в условиях всестороннего сжатия

\* Интегральные коэффициенты диффузии в свободном состоянии были рассчитаны по  $\bar{D} = \frac{1}{\varphi_1} \int_0^{\varphi_1} D d\varphi_1^{(14)}$  и отнесены к соответствующим равновесным концентрациям.

Дифференциальные коэффициенты диффузии —  $D$  при различных концентрациях были определены интерференционным методом.



зии при  $\varphi_1 \rightarrow 0$ . Тогда уравнение (3) можно привести к виду

$$\left(\frac{D}{D_0} = \frac{B}{2,3} \left(\frac{1}{f_0} - \frac{1}{f}\right)\right).$$

Поскольку в общем случае  $f = F(P, T, \varphi_1)$ , то при  $T = \text{const}$  можно записать

$$df = \left(\frac{df}{d\varphi_1}\right)_P d\varphi_1 + \left(\frac{df}{dP}\right)_{\varphi_1} dP \quad (5)$$

Решая (5) совместно с уравнением  $f = f_1\varphi_1 + f_2(1 - \varphi_1)$ , где  $f_2$  и  $f_1$  — доли свободного объема полимера и растворителя соответственно, и принимая, следуя (16),  $(df/dP)_{\varphi_1=0} = \kappa_2$  и  $(df/dP)_{\varphi_1=1} = \kappa_1$ , где  $\kappa_2$  и  $\kappa_1$  — сжимаемости полимера и растворителя, получим

$$f = f_0 + \beta_0\varphi_1 - (\kappa_2 + \Delta\kappa\varphi_1)P, \quad (6)$$

где  $\beta_0$  — параметр, учитывающий влияние растворителя на свободный объем системы,  $\Delta\kappa = \kappa_1 - \kappa_2$ .

Подставив выражение (6) в уравнение (4), получим после соответствующих преобразований

$$\lg \frac{D}{D_0} = \frac{B}{2,3f_0} \frac{\beta_0\varphi_1 - (\kappa_2 + \Delta\kappa\varphi_1)P}{f_0 + \beta_0\varphi_1 - (\kappa_2 + \Delta\kappa\varphi_1)P}. \quad (7)$$

Соотношение (7) показывает, каким образом давление и состав системы одновременно влияют на коэффициент диффузии. Рассчитанные по этому уравнению интегральные коэффициенты диффузии для системы НК — гексан при значениях постоянных  $\kappa_2 = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ атм}^{-1}$ ,  $\Delta\kappa = 1,30 \cdot 10^{-4} \text{ атм}^{-1}$  (17),  $B = 0,45$  (18),  $\beta_0 = 0,198$  (18),  $f_0 = 0,062$  (16) для различных давлений и концентраций (табл. 2) находятся в удовлетворительном согласии с экспериментально найденными величинами коэффициентов диффузии. Отметим, что полученное соотношение (7) имеет многочисленныя применения. Например, при нулевом избыточном давлении из него вытекает уравнение Фуджиты (16); при помощи уравнения (7) можно рассчитать концентрационную зависимость коэффициента диффузии практически при любом внешнем давлении ( $P = \text{const}$ ); при  $\varphi_1 = 0$  (либо при  $\varphi_1 = \text{const}$ ) из этого уравнения легко получить выражение для объяснения зависимости коэффициента диффузии от давления.

Авторы пользуются случаем поблагодарить А. Л. Штерензона и Д. Б. Добрушкина за участие в обсуждении результатов.

Уральский государственный университет  
им. А. М. Горького

Поступило  
30 XII 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., 1967. <sup>2</sup> А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, М., 1968. <sup>3</sup> Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 6, 624, 1700 (1964). <sup>4</sup> J. Nam, M. C. Volen, H. James, J. Polymer Sci., 57, 7 (1962). <sup>5</sup> L. R. Treloar, Polymer, 10, 279 (1969). <sup>6</sup> А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Научн. тр. Московск. технол. инст. легкой пром., сборн. 30, 1964, стр. 202. <sup>7</sup> К. Роджерс, Сборн. Проблемы физики и химии твердого состояния органических веществ, М., 1968. <sup>8</sup> J. S. Anderson, R. Saddington, J. Chem. Soc., 1949, 81. <sup>9</sup> D. Richman, F. Long, J. Am. Chem. Soc., 84, 502 (1960). <sup>10</sup> Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, В. И. Коробко, Высокомолек. соед., 7, 599 (1965). <sup>11</sup> Е. Б. Файнштейн, Л. И. Игонин, Высокомолек. соед., А11, 1150 (1969). <sup>12</sup> J. E. Anderson, D. D. Davis, W. P. Slichter, Macromolecules, 2, 66 (1969). <sup>13</sup> G. Rehage, H. Breuer, J. Polymer. Sci., C, 16, 2299 (1967). <sup>14</sup> В. Н. Цветков, В. Е. Эскин, С. Я. Френкель, Структура макромолекул в растворах, «Наука», 1964. <sup>15</sup> H. Fujita, Fortsch. Hochpolym. Forsch., 3, 1 (1961). <sup>16</sup> Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, ИЛ, 1963. <sup>17</sup> Справочник химика, 1, М., 1967. <sup>18</sup> С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., А10, 1778 (1968).