

УДК 541.64:532.73:546.264-31

НАБУХАНИЕ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ПОЛИБУТИЛМЕТАКРИЛАТА В СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ДВУОКИСИ УГЛЕРОДА И ФОРМИРОВАНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ¹

© 2002 г. М. О. Галлямов*, Р. А. Винокур**, Л. Н. Никитин**,
Э. Е. Саид-Галиев**, А. Р. Хохлов**, К. Schaumburg***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. Физический факультет
119899 Москва, Ленинские горы

**Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Вавилова, 28

***Centre for Interdisciplinary Studies of Molecular Interactions
Department of Chemistry, University of Copenhagen, Universitetsparken 5
DK-2100, Copenhagen, Denmark

Поступила в редакцию 04.07.2001 г.

Принята в печать 11.10.2001 г.

Проведено изучение набухания *in situ* в сверхкритической двуокиси углерода образцов полиметилметакрилата и полибутилметакрилата. Показано, что применяемая оптическая методика наблюдения процесса сорбции в сверхкритической среде позволяет определять значения коэффициентов диффузии молекул двуокиси углерода в образцах как из анализа движения оптических границ, так и по кинетике объемного набухания. Сделано предположение о концентрационной зависимости коэффициентов диффузии в полиметилметакрилате и полибутилметакрилате, показано, что предложенные модели объясняют формирование в образцах оптических границ, наблюдаемых в эксперименте. Проведен сравнительный анализ экспериментальных данных и результатов компьютерного моделирования процесса сорбции. Методами оптической микроскопии (*in situ*) и атомно-силовой микроскопии (*ex situ*) визуализировано формирование пор в образцах при десорбции двуокиси углерода для различных режимов экспозиции и декомпрессии. Обсуждено влияние пластифицирующего действия CO₂ на процесс порообразования.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время ширится интерес к исследованию поведения полимеров различных классов в сверхкритических средах, и особенно в сверхкритической двуокиси углерода [1, 2]. Это повышенное внимание обусловлено тем, что сверхкритическая CO₂ является растворителем или пластификатором для целого ряда полимеров, обладая при этом такими преимуществами в сравнении с традиционными растворителями (пластификато-

рами), как низкая стоимость, экологическая чистота, негорючесть и легкость удаления из полимера после проведения процесса.

Наряду с этим, интерес к данной среде связан с возможностью изменения морфологических и функциональных свойств полимеров в результате выдержки их в сверхкритической CO₂, а также способностью последней экстрагировать из полимеров низкомолекулярные вещества, в том числе воду, остаточные растворители, мономеры [3]. Кроме того, весьма перспективной представляется возможность, варьируя давление и температуру сверхкритической CO₂ при экспозиции и декомпрессии, формировать в полимерах пористую структуру, что находит применение при создании

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32766а).

E-mail: glm@spm.phys.msu.su (Галлямов Марат Олегович).

пористых материалов адсорбентов, фильтров, мембран и т.д.

Однако для успешной реализации подобных технологий на практике необходимо детальное изучение как механизмов набухания, так и порообразования при сорбции и десорбции сверхкритической CO_2 .

Исследование набухания полидиметилсилоксанов в вязкотекучем состоянии в сверхкритической CO_2 выполнено авторами работы [4]. Были определены равновесные степени набухания и коэффициенты диффузии по динамике смещения физической границы набухающего полимера, помещенного в пробирку. В работе [5] представлены результаты анализа кинетики массового и объемного набухания в сверхкритической CO_2 образцов ПЭТФ в форме протяженных цилиндров, определены равновесные степени набухания и коэффициенты диффузии, получены изотермы сорбции.

В настоящей работе изучено набухание в сверхкритической CO_2 образцов ПММА и ПБМА в форме параллелепипедов, проведен анализ как кинетики увеличения объема, так и перемещения оптических границ, формирующихся в этих образцах в процессе сорбции CO_2 .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения исследований в сверхкритической CO_2 ($p_{\text{кр}} = 7.38$ МПа, $T_{\text{кр}} = 31.1^\circ\text{C}$, $\rho_{\text{кр}} = 470$ кг/м³) была создана оригинальная установка на базе описанной ранее [6, 7]. Для получения давления в интервале 9–15 МПа использовали ручной плунжерный генератор давления (рабочий объем 150 мл). Система вентиля обеспечивала подачу CO_2 в реакционную кювету. Генератор давления и кювета были снабжены механическими манометрами для оперативного контроля давления и системой напуска–выпуска газа.

Задача исследования процессов *in situ* в сверхкритической CO_2 потребовала разработки специальной кюветы высокого давления. Она представляла собой резервуар объемом ~10 см³, выполненный из нержавеющей стали. Толщина стенок выбрана многократно превышающей расчетное значение для давления 15 МПа, что дало возможность разместить в корпусе камеры нагреватели, капиллярные вводы и датчик температуры. Адаптивное пропорционально-интегрально-дифференциальное регулирование температуры осуществляли с точностью не хуже $\pm 0.2^\circ\text{C}$. Эксперименты вели при $T = 38\text{--}65^\circ\text{C}$. Электрон-

ный датчик позволял измерять давление в камере с точностью 0,1 МПа.

Для реализации оптического канала в камере высокого давления применяли кварцевые оптические окна толщиной 10 мм, устанавливаемые на индиевые уплотнения. За набуханием образцов и движением в них оптических границ наблюдали с помощью оптического микроскопа, снабженного цифровой видеокамерой “Logitech QuickCam Pro”. Информацию записывали в виде растровых изображений (640 × 480 точек) на жесткий диск компьютера через заданные интервалы времени (от 10 до 60 с). В качестве осветителя использовали двухцветный суперяркий светодиод.

Работой установки управлял персональный компьютер (процессор “Pentium III”, 750 МГц, оперативная память 128 Мб), снабженный платой сбора и обработки информации DT-322 (“Data Translation Inc.”, США). Для выполнения экспериментов в режиме реального времени было разработано специальное программное обеспечение.

Эксперименты по наблюдению сорбции CO_2 проводили по следующей схеме. Образец полимера, представляющий собой параллелепипед с длиной ребер 1–5 мм, устанавливали в кювете, герметизировали ее и поднимали температуру до заданной величины. Далее увеличивали давление в прессе, осуществляли напуск сверхкритической CO_2 в кювету и проводили наблюдение за образцом с помощью видеокамеры через оптический канал кюветы. Эта схема эксперимента позволяла исследовать кинетику изменений линейных размеров полимерных образцов в сверхкритической среде (кинетику набухания); изучать распространение оптических границ, формирующихся в образцах в процессе сорбции; наблюдать порообразование при декомпрессии.

Для анализа изменений морфологии поверхности образцов после экспозиции в сверхкритической среде применяли метод атомно-силовой микроскопии (АСМ). АСМ-эксперименты проводили на зондовом микроскопе “Nanoscope-IIIa” (“Digital Instruments”, США) в режиме контакта при постоянной силе воздействия зонда на образец (единицы наноньютонов) на воздухе. Использовали коммерческие кантилеверы “Nanoprobe” (жесткость 0.32 Н/м) с иглами из нитрида кремния. Зондовый микроскоп был оснащен D-сканером (динамический диапазон $15 \times 15 \times 4$ мкм³), прокалиброванным с использованием калибровочной решетки от фирмы-производителя. АСМ-изображения записывали при частоте строчной развертки сканирования 5–15 Гц с плотностью записи информации 512×512 точек. Какую-либо

предварительную обработку поверхностей образцов перед АСМ-исследованием не проводили. При построении изображений АСМ, а также изображений, рассчитанных методом компьютерного моделирования, использовали программу построения и обработки изображений "Femtoscan Online v. 1.2" (Центр перспективных технологий, Россия) [8].

Характеристики использованных полимерных материалов следующие. ПБМА: $M_w = 2236000$, $M_n = 861400$, $M_w/M_n = 2.6$ (определяли с помощью ГПХ), $\rho = 1070$ кг/м³, $T_c = 27^\circ\text{C}$; ПММА: $M_w = 4098000$, $M_n = 2530400$, $M_w/M_n = 1.6$ (ГПХ), $\rho = 1170$ кг/м³, $T_c = 114^\circ\text{C}$.

Использовали CO₂ высокой степени чистоты (>99.997%, ГОСТ 8050-85, O₂ – 0.0002%, H₂O – 0.001%) без дополнительной очистки.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы ПБМА и ПММА были выбраны для исследования набухания в сверхкритических условиях из-за их способности сорбировать CO₂ до десятков массовых процентов: действительно, согласно данным работ [9–11] равновесная степень набухания ПММА в сверхкритической CO₂ может достигать 20 и более мас. %; набухание ПБМА в тех же условиях, по нашим наблюдениям, еще более эффективно.

Формирование и перемещение оптических границ в образцах

Методика определения коэффициентов диффузии из анализа кинетики перемещения оптической границы, формирующейся при определенных условиях в набухающем или растворяющемся оптически прозрачном образце, широко используется в практике диффузионных исследований полимеров [12, 13]. Мы впервые применили этот подход для анализа сорбции в условиях сверхкритической среды.

На рис. 1 представлены фотографии стадий сорбции CO₂ полимерами, полученные с помощью оптического микроскопа. Видно, что в образце ПММА (рис. 1А) формируется четко выраженная оптическая граница (темная, относительно узкая полоса), которая перемещается (по мере сорбции CO₂) от поверхности к центру образца. Участки образца по обе стороны от границы выглядят существенно более светлыми по сравнению с границей. При этом перемещение оптической границы можно проследить вплоть до момента ее стягивания в центре образца.

Для ПБМА (рис. 1Б) наблюдаемая картина несколько отличается. Здесь формируются участки потемнения, характеризующиеся резкой границей, которая также перемещается (по мере сорбции) к центру образца (по достижении центральных областей образца становится слабо различимой). Вся область между оптической границей и физической границей образца выглядит существенно более темной по сравнению с центральной. Особенно четко эффект потемнения выражен на начальном этапе сорбции, а далее потемневшие участки постепенно просветляются.

Типичные результаты анализа кинетики перемещения оптических границ в образцах ПММА и ПБМА приведены на рис. 2а. При измерении пройденного границей расстояния в качестве реперной точки выбирали центр образца. Видно, что для обоих полимеров зависимость квадрата пройденного расстояния от времени может быть с хорошей точностью аппроксимирована прямой линией.

Известно, что при условии постоянства коэффициента диффузии начальное распределение концентрации в образце с течением времени "сглаживается": характерные размеры областей со значительными изменениями концентрации и градиента концентрации увеличиваются. Для случая сорбции распределение градиента концентрации описывается гауссовыми кривыми, максимум которых расположен на физической границе образца, а ширина возрастает пропорционально $t^{1/2}$. Если показатель преломления зависит от концентрации сорбата, то в начальные моменты времени в сорбирующем образце возможно формирование участков потемнения, характеризующихся резкой переходной областью (оптической границей), но с течением времени ширина переходной области увеличивается пропорционально $t^{1/2}$, и оптическая граница "расплывается".

Поскольку в эксперименте наблюдаются перемещающиеся в образцах четкие оптические границы без характерного "диффузионного расплывания" (рис. 1), для объяснения механизма их формирования следует исходить из предположения о выраженной концентрационной зависимости коэффициента диффузии CO₂ в ПММА и ПБМА.

Формирование оптической границы в образцах ПММА

Задача Стефана. Для объяснения формирования оптической границы в случае ПММА предлагается следующая модель.

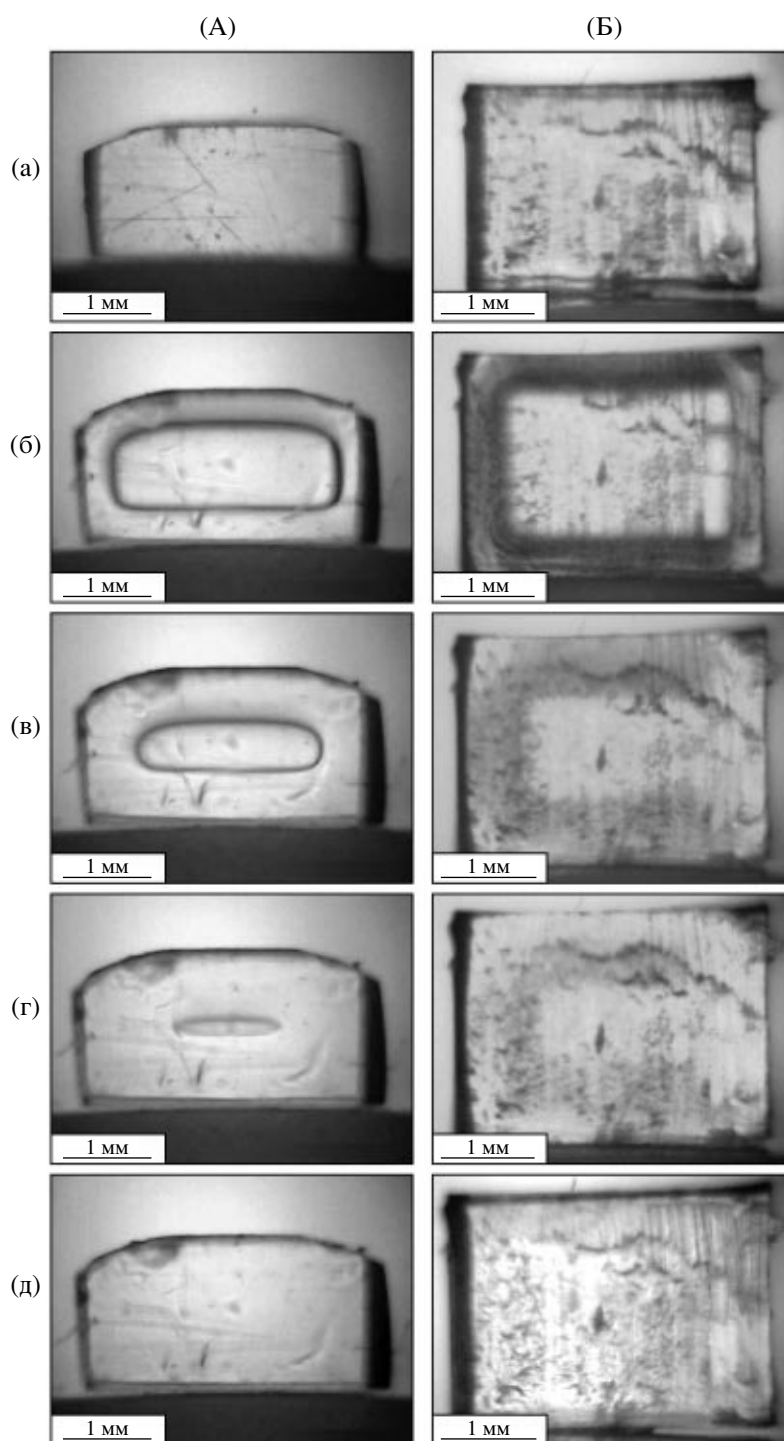


Рис. 1. Стадии сорбции CO_2 полимерными образцами ПММА (А) и ПБМА (Б). Экспозиция в сверхкритических условиях при температуре 38°C и давлении 12.5 МПа. А: время экспозиции 0 (а), 20 (б), 40 (в), 60 (г) и 80 мин (д); Б: время экспозиции 0 (а), 2 (б), 4 (в), 6 (г) и 8 мин (д).

Так как эксперименты проводили при температуре ниже T_c ПММА, образец, помещенный в сверхкритическую CO_2 , в начальный момент экспозиции находился в застеклованном состоянии. Далее по мере сорбции CO_2 полимер, согласно

работам [14, 15], должен переходить в высокоэластичное состояние. Можно предположить, что в каждом участке образца переход имел место при превышении локального значения концентрации сорбированного CO_2 некоторой пороговой вели-

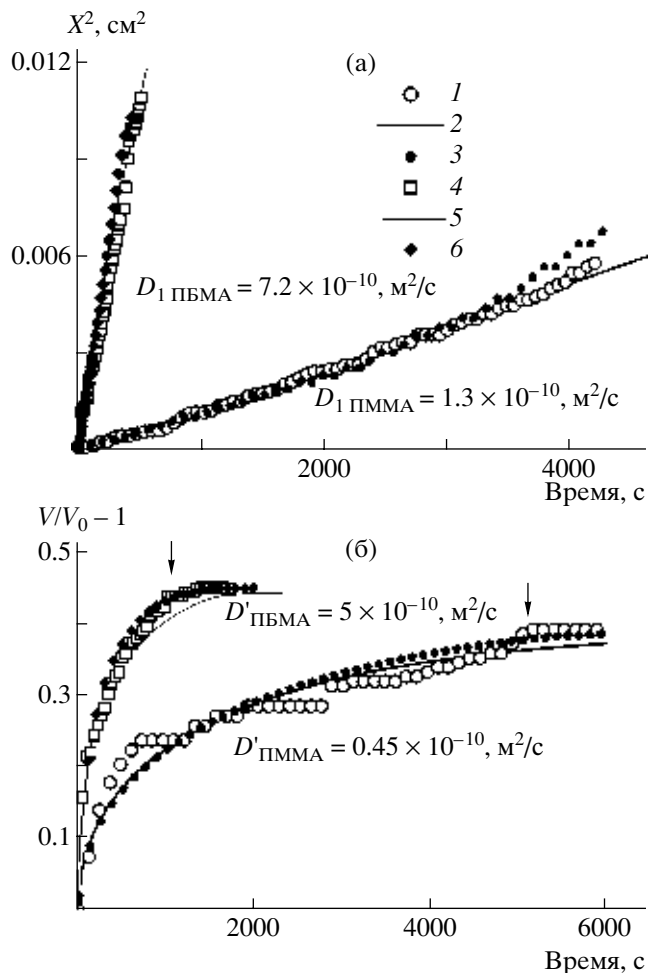


Рис. 2. Типичные результаты исследования распространения оптических границ в образцах ПММА (1–3) и ПБМА (4–6) и их набухания при экспозиции в сверхкритической CO_2 (температура 38°C , давление 9 МПа). 1, 4 – экспериментальные данные; 2, 5 – теоретические аппроксимации экспериментальных данных по формулам (2) и (10); 3, 6 – результаты компьютерного моделирования (соответствуют рассчитанным по формуле (10) значениям D') для моделей ПММА ($c_x/c_0 = 0.7$, $D_1/D_2 = 20$) и ПБМА ($D_1/D_2 = 7.5$). а – Зависимость квадрата расстояния X^2 , проходимого оптическими границами, от времени; б – зависимость относительного увеличения объема образца от времени (V_0 – объем полимерного образца до набухания).

чины c_x . Предположим также, что коэффициенты диффузии CO_2 в высокоэластичном полимере D_1 и в застеклованном полимере D_2 различаются, причем $D_1 > D_2$ (в простейшем случае можно считать, что значения D_1 и D_2 от концентрации не за-

висят). Таким образом, простейшая зависимость коэффициента диффузии в ПММА имеет вид

$$D(c) = \begin{cases} D_1 = \text{const} & \text{при } c > c_x \\ D_2 = \text{const} & \text{при } c < c_x \end{cases} \quad D_1 > D_2 \quad (1)$$

Тогда анализ сводится к известной задаче Стефана [16, 17], решение которой (решение Неймана для полубесконечной среды) предсказывает линейную зависимость квадрата смещения фронта постоянной концентрации c_x от времени

$$X^2 = \alpha D_1 t \quad (2)$$

При этом безразмерный коэффициент пропорциональности α является корнем уравнения

$$\frac{c_x - 1}{c_0} e^{-\frac{\alpha}{4}} + \frac{c_x}{c_0} \frac{e^{-\frac{\alpha D_1}{4 D_2}}}{\sqrt{\frac{D_1}{D_2} \left(1 - \text{erf}\left(\frac{\sqrt{\alpha} D_1}{2 D_2}\right)\right)}} = 0, \quad (3)$$

где $\text{erf}(x)$ – функция ошибок, c_0 – концентрация CO_2 на физической границе полимера.

Таким образом, величина α однозначно определяется двумя отношениями: D_1/D_2 и c_x/c_0 .

Область распространяющегося фронта постоянной концентрации c_x характеризуется конечным скачком градиента концентрации, для величины которого справедлива формула

$$D_1 \frac{dc_1}{dx} = D_2 \frac{dc_2}{dx} \quad (4)$$

Здесь c_2 и c_1 – концентрации в области перед перемещающимся фронтом и за ним соответственно. Из соотношения (4) видно, что если D_1 и D_2 существенно различаются, то область непосредственно перед фронтом характеризуется значительной величиной градиента концентрации. В случае зависимости показателя преломления от концентрации это приводит к формированию в данной области оптической границы [12, 13]. Действительно, отклонение распространяющегося в оптически неоднородной среде луча на малом участке длиной dz определяется выражением [18]

$$d\alpha = \frac{|\nabla_{\perp} n|}{n} dz, \quad (5)$$

где $\nabla_{\perp} n$ – проекция градиента показателя преломления на направление главной нормали к траектории луча. Лучи, проходящие параллельно фронту постоянной концентрации c_x вблизи него, будут существенно отклоняться, что приведет к формированию участка потемнения на изображении образца. Локализованы такие участки по-

темнения будут только в достаточно узкой области непосредственно перед фронтом, где, согласно формуле (4), соответствующая компонента градиента концентрации характеризуется значительной величиной. Тогда формируемая оптическая граница будет иметь вид относительно узкой темной полосы, как в образцах ПММА (рис. 1А). Поэтому мы предполагаем, что выражение (1) служит хорошим приближением реальной концентрационной зависимости коэффициента диффузии в ПММА.

Движение оптической границы будет определяться движением фронта постоянной концентрации c_x и, в силу этого, должно подчиняться закону (2), что и наблюдается в эксперименте (рис. 2а).

Анализ кинетики перемещения оптической границы позволяет определять коэффициент диффузии D_1 , если известно значение α в законе (2). Чтобы определить данный параметр по формуле (3), нужно знать отношения c_x/c_0 и D_1/D_2 . Задача их поиска потребовала реализации численного моделирования для проведения сравнительного анализа с результатами эксперимента.

Численное моделирование. При реализации численного моделирования процесса исходили из следующих посылок.

1. Уравнение диффузии аппроксимировали конечно-разностной схемой [19] первого порядка точности по времени (явно выписана производная только по одной пространственной координате)

$$c_{ijk}^{t+1} = c_{ijk}^t + M \left(\frac{D(c_{i+1jk}^t) + D(c_{ijk}^t)}{2} (c_{i+1jk}^t - c_{ijk}^t) - \frac{D(c_{ijk}^t) + D(c_{i-1jk}^t)}{2} (c_{ijk}^t - c_{i-1jk}^t) \right) + \dots, \quad (6)$$

где c – нормированная концентрация в узлах сетки, D – коэффициент диффузии, зависящий от концентрации. Параметр схемы M выбирали исходя из условия устойчивости $MD \leq 1/6$. Индексами ijk и t обозначены пространственные узлы и временные моменты соответственно. В начальный момент времени во всех узлах $c_{ijk} = 0$, в граничных узлах в любой момент времени $c_{ijk} = 1$.

2. Концентрационную зависимость D описывали в соответствии с предложенными моделями для ПММА (формула (1)) и для ПБМА.

3. Концентрационную зависимость показателя преломления в соотношении (5) определяли исходя из формулы Лоренц-Лоренца [18]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 1} = \frac{4}{3} \pi \sum_i N_i \alpha_{эл}^i, \quad (7)$$

последовательно записывая ее для чистых компонент и для смеси. Здесь N_i – число частиц в единице объема, а $\alpha_{эл}^i$ – электронная поляризуемость частиц сорта i . Система уравнений с учетом величины равновесной степени набухания образцов в сверхкритической CO_2 позволяет явно выразить показатель преломления смеси через нормированную локальную концентрацию сорбата (выражение (6)), а также через показатели преломления полимера (для ПММА и ПБМА использовали значение $n = 1.49$ [20]) и сверхкритической CO_2 (использовали значение $n = 1.11$ при $P = 9$ МПа, $T = 42^\circ C$ [21]).

4. Величину потемнения образца считали пропорциональной суммарному отклонению луча, распространяющегося в плоскопараллельном пучке в направлении одной из осей образца, и рассчитывали численным интегрированием соотношения (5).

Результатами численного эксперимента были изображения оптических границ, формирующихся и распространяющихся в моделируемых образцах (рис. 3); зависимости расстояния, пройденного оптической границей, от времени (рис. 2а); рассчитанные (численным интегрированием концентрации по объему образцов) зависимости массы сорбата от времени (рис. 2б).

Определение коэффициента диффузии по анализу кинетики перемещения оптической границы. Задачу поиска отношений c_x/c_0 и D_1/D_2 , необходимых для расчета коэффициента диффузии D_1 по формулам (2) и (3), решали итерационной процедурой.

Для предварительной оценки c_x/c_0 использовали следующий подход. Поскольку процесс распространения оптических границ в ПММА удается проследить вплоть до момента их соединения в центре образца и исчезновения, можно экспериментально измерить время распространения t . В момент соединения оптических границ концентрация в центре образца равна c_x . С другой стороны, как известно из теории диффузии, сорбционное поведение образца в виде параллелепипеда с линейными размерами $l_x \times l_y \times l_z$, помещенного в среду, в которой создана некоторая концентрация сорбата, описывается решением уравнения диффузии с нулевыми начальными и постоянными граничными условиями, причем для концент-

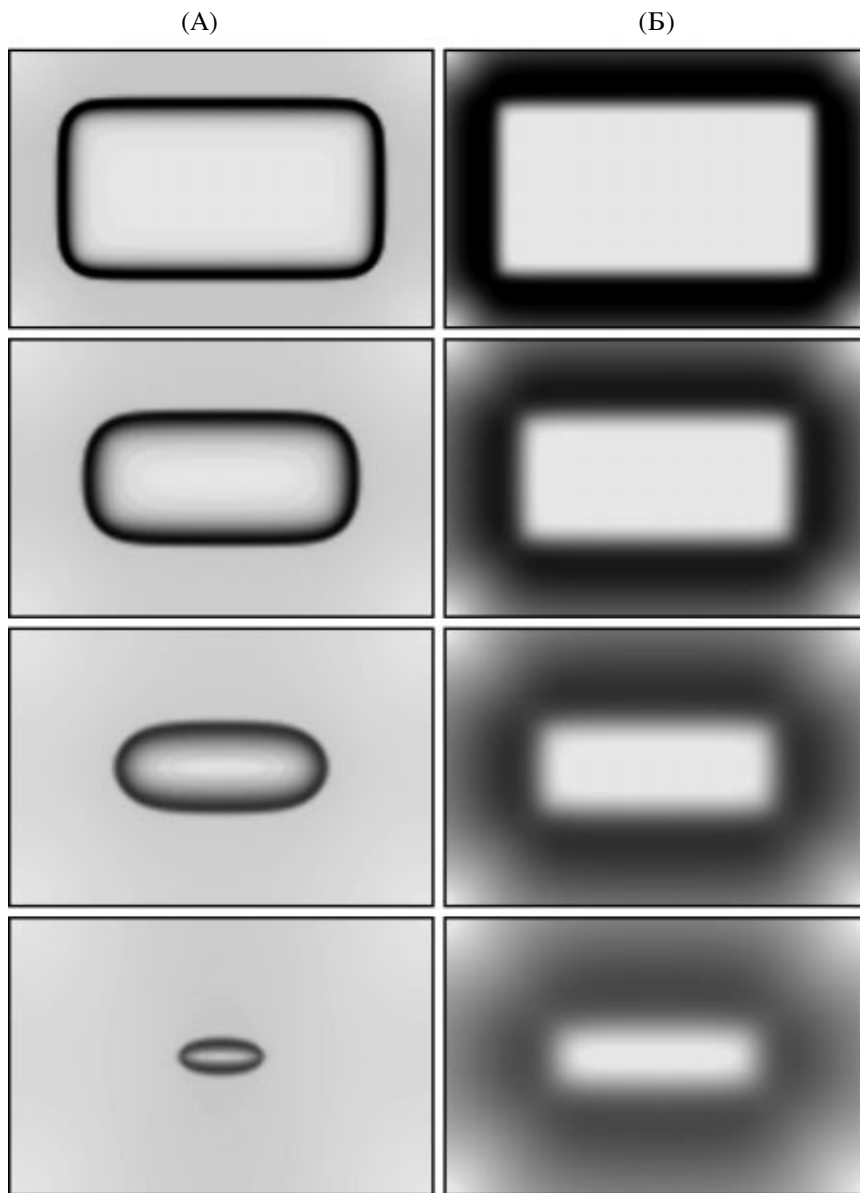


Рис. 3. Результаты компьютерного моделирования процессов формирования и распространения оптических границ в полимерных образцах для модели ПММА (формула (1)) ($c_x/c_0 = 0.7, D_1/D_2 = 20$) А и ПБМА (формула (9)) ($D_1/D_2 = 7.5$) Б. Для каждой серии изображения рассчитаны через равные интервалы времени.

рации сорбата в центре параллелепипеда справедлива формула [16, 17]

$$\frac{c_x}{c_0} = 1 - \frac{64}{\pi^3} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{(-1)^i}{2i+1} \exp\left(\frac{-(2i+1)^2 \pi^2 D' t}{l_x^2}\right) \times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{(-1)^j}{2j+1} \exp\left(\frac{-(2j+1)^2 \pi^2 D' t}{l_y^2}\right) \times \quad (8)$$

$$\times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{(-1)^k}{2k+1} \exp\left(\frac{-(2k+1)^2 \pi^2 D' t}{l_z^2}\right)$$

Измеряя время распространения фронтов t (типичные значения 1–1.5 ч), зная линейные размеры образцов ($\sim 2 \times 2 \times 4$ мм³) и воспользовавшись оценками эффективных коэффициентов диффузии D' по методу анализа объемного набухания ($\approx 0.7 \times 10^{-10}$ м²/с, см. ниже), мы оценили, что ти-

пичные значения искомым c_x/c_0 , согласно выражению (8), лежат в диапазоне 0.7–0.9. Следует отметить, что формула (8) справедлива в приближении постоянного коэффициента диффузии, поэтому значение $c_x/c_0 = 0.8$ использовали только в качестве предварительной оценки, требующей дальнейшей корректировки.

Критериями контроля при итерационном определении параметров c_x/c_0 и D_1/D_2 служили результаты сравнения, во-первых, рассчитанной степени набухания образца в момент соединения фронтов t с измеренной в эксперименте; во-вторых, вида оптической границы на изображениях, полученных экспериментально и в результате компьютерного моделирования.

Первый критерий контроля обусловлен тем, что в момент соединения фронтов (когда концентрация сорбата в центре образца равна c_x) степень набухания образца определяется искомыми параметрами и соотношениями между линейными размерами образца. Экспериментально было определено, что в среднем (с учетом разброса, обусловленного различием соотношений линейных размеров исследованных образцов) этому моменту соответствует достижение 90–98% от равновесного значения набухания.

Второй критерий контроля связан с тем, что, в соответствии с формулой (4), вид моделируемой оптической границы определяется отношением D_1/D_2 и значением c_x .

Итерационная процедура позволила получить скорректированную оценку: $c_x/c_0 \approx 0.7$, $D_1/D_2 > 10$. При данных значениях погрешность в определении α по формуле (3) в первую очередь обусловлена погрешностью c_x/c_0 в силу большей чувствительности α к вариации этого параметра: так, при увеличении c_x/c_0 в пределах 0.6–0.8 при фиксированном $D_1/D_2 = 20$ коэффициент α уменьшается от 1.0 до 0.4, а при увеличении D_1/D_2 от 10 до 100 при фиксированном $c_x/c_0 = 0.7$ значение α возрастает от 0.63 до 0.74 (при дальнейшем повышении D_1/D_2 α стремится к предельному значению 0.75).

Таким образом, при найденных условиях $c_x/c_0 \approx 0.7$, $D_1/D_2 > 10$ закон движения (2) фронта c_x (оптической границы) определяется значением D_1 и практически не зависит от D_2 (поскольку α слабо меняется при вариации D_1/D_2). При $c_x/c_0 = 0.7$ и $D_1/D_2 = 20$ значение α составит 0.7; этим значением мы и пользовались при определении коэффициента D_1 из экспериментальных данных (по формуле (2)). Поскольку методика не позволяет оценить D_1/D_2 с приемлемой точностью, коэффи-

циент D_2 не рассчитывали и в дальнейшем не анализировали.

Полученные компьютерным моделированием изображения оптических границ в ПММА приведены на рис. 3А. Видно, что наблюдается качественное соответствие с результатами эксперимента – ср. изображения на рис. 1А. На рис. 2а представлена полученная численно зависимость координаты фронта c_x от времени. Видно, что она хорошо аппроксимирует данные эксперимента и подчиняется закону (2) вплоть до момента стягивания фронтов в центре образца.

Формирование оптической границы в образцах ПБМА

Поскольку в эксперименте образцы ПБМА изначально находились в высокоэластичном состоянии (при температурах выше T_c), процесс сорбции имел несколько иной характер, чем в ПММА.

Как уже было отмечено, факт экспериментального наблюдения распространяющихся оптических границ приводит к предположению о зависимости коэффициента диффузии от концентрации $D = D(c)$. Вид оптической границы и сравнение с результатами численного моделирования позволяет предположить, что в ПБМА коэффициент диффузии по мере сорбции CO_2 увеличивается постепенно (а не скачком, как в ПММА). В силу сложности применения аналитических методов к решению задачи диффузии в этом случае мы воспользовались реализацией численного моделирования для сравнения с экспериментальными данными.

Численное моделирование. Моделирование было проведено исходя из тех же посылок, что и при анализе диффузии в ПММА, за исключением предположения о характере концентрационной зависимости коэффициента диффузии.

В качестве простейшей модели зависимости $D(c)$ для ПБМА выбрали линейный рост по мере увеличения концентрации сорбата:

$$D(c) = D_2 + (D_1 - D_2)c, \quad D_1 > D_2, \quad (9)$$

где c – концентрация сорбата, нормированная на равновесное значение. Вариацией параметра D_1/D_2 добивались качественного согласования результатов моделирования и экспериментальных данных. Подобный анализ позволил сделать предположение, что для ПБМА отношение D_1/D_2 лежит в диапазоне 5–10. В этих условиях на изображениях, полученных численным моделированием, формируются участки потемнения с относительно резкой границей (рис. 3Б), вид которых ка-

чественно совпадает с экспериментом (рис. 1Б). Численный анализ показывает, что закон распространения границы (в качестве “репера” выбрали точку, где интенсивность потемнения составляет половину от его максимальной величины, как и в реальном эксперименте), и в этом случае имеет вид, определяемый формулой (2) (рис. 2а). Как оказалось, в области локализации границы значение концентрации сорбата составляет 2–4% от равновесного. Был определен коэффициент $\alpha \approx 3$ (при $D_1/D_2 \approx 7$ и более); этим значением мы и воспользовались при расчетах коэффициента D_1 в ПБМА по данным эксперимента, используя формулу (2).

Анализ кинетики объемного набухания

Полученные значения D_1 сравнивали с результатами анализа кинетики объемного набухания. Из рис. 1 видно, что в процессе экспозиции образцов в сверхкритической CO_2 их линейные размеры возрастают. Наша схема наблюдения набухания образца в сверхкритической CO_2 дает возможность измерять рост двух линейных размеров, на основании чего мы делали вывод о динамике увеличения объема.

Формула точного решения задачи сорбции для зависимости массы сорбата в образце от времени при нулевых начальных и постоянных граничных условиях имеет вид [16, 17]

$$\begin{aligned} \frac{M(t)}{M_\infty} = & 1 - \frac{512}{\pi^6} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{(2i+1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2i+1)^2 D' t}{l_x^2}\right) \times \\ & \times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{1}{(2j+1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2j+1)^2 D' t}{l_y^2}\right) \times \\ & \times \sum_{k=0}^{\infty} \frac{1}{(2k+1)^2} \exp\left(-\frac{\pi^2(2k+1)^2 D' t}{l_z^2}\right), \end{aligned} \quad (10)$$

где $M(t)$ – масса сорбата, M_∞ – равновесная масса сорбата, D' – коэффициент диффузии. Эта формула справедлива для $D' = \text{const}$. Однако, как показал численный эксперимент (рис. 2б), и в случае зависимости коэффициента диффузии от концентрации вида (1) или (9), формула (10) удовлетворительно аппроксимирует расчетные зависимости $M(t)$. При этом коэффициент диффузии D' следует рассматривать как эффективный, характеризующий скорость сорбции для образца в целом.

В дальнейшем анализе с применением уравнения (10) мы делаем предположение, как и авторы

работы [4], что изменение объема образца пропорционально массе сорбированного CO_2

$$\frac{V(t) - V_0}{V_\infty - V_0} = \frac{M(t)}{M_\infty} \quad (11)$$

Здесь V_0 – объем полимерного образца до набухания, V_∞ – объем полностью набухшего образца, M_∞ – равновесная масса сорбата. Тогда относительное изменение объема образца также описывается выражением (10). Согласно, например, результатам работы [11], отклонение от линейного закона в зависимости равновесной массовой степени набухания от объемной для ПММА при фиксированной температуре экспозиции ($T = 35^\circ\text{C}$) и вариации давления в диапазоне 1–10 МПа составляет не более 7%, что оправдывает сделанное предположение в формуле (11).

По своей сути методика определения коэффициента диффузии из анализа кинетики объемного набухания с использованием формулы (10) аналогична известному подходу, основанному на анализе кинетики перемещения физической (фазовой) границы набухающего полимера [12, 13]. Однако формулы, приведенные в работах [12, 13], получены в предположении, что при смешении компонентов не происходит изменения объема системы. Очевидно, что используемое нами условие (11) является менее жестким.

Полученные экспериментально зависимости относительного увеличения объема образца от времени аппроксимировали законом (10). Задача поиска наилучшей аппроксимации была реализована численно методом наименьших квадратов, что позволило находить эффективное значение коэффициента диффузии CO_2 в полимере.

Типичные кривые набухания для ПММА и ПБМА приведены на рис. 2б, там же даны наилучшие аппроксимации экспериментальных точек теоретической зависимостью (10) и соответствующие этим аппроксимациям значения коэффициентов диффузии D' . Кроме того, на рис. 2б приведены результаты численного моделирования набухания для двух типов концентрационной зависимости коэффициента диффузии – по законам (1) и (9). Видно, что на начальном этапе (вплоть до сближения фронтов диффузии в центре образца – отмечено стрелками) формула (10) хорошо согласуется с результатами численного моделирования, также позволяя из аппроксимации определять эффективные значения D' . При равенстве эффективных значений D' в эксперименте и компьютерном моделировании соответствующие зависимости степени набухания удов-

летворительно согласуются на всем временном интервале (рис. 2б).

По результатам численного моделирования для концентрационной зависимости вида (1) при условии $c_x/c_0 = 0.7$ и $D_1/D_2 > 10$, с хорошей точностью выполняется соотношение $D' \approx 0.5D_1$, а для концентрационной зависимости вида (9) при условии $D_1/D_2 > 5$ эффективный коэффициент $D' \approx 0.7D_1$. Оба соотношения удовлетворительно выполняются в реальных экспериментах с образцами ПММА и ПБМА соответственно (табл. 1 и 2). Таким образом, эти эмпирические соотношения могут служить дополнительным критерием адекватности моделей концентрационной зависимости коэффициента диффузии в полимерах.

В силу полученных соотношений можно переписать закон (2) в виде

$$X^2 = \beta D' t \tag{12}$$

и, принимая во внимание найденные значения α в законе (2) для ПММА и ПБМА (≈ 0.7 и ≈ 3 соответственно), определить коэффициент пропорциональности $\beta \approx 1.4$ и ≈ 4 соответственно. Полученные цифры сопоставимы с оценкой $\beta \approx 3$, предложенной в работах [12, 13] для определения эффективного коэффициента диффузии в ограниченно набухающих системах из закона (12). (В работе [12] отмечено, что оценка справедлива с точностью до порядка величины.) Таким образом, нами получены скорректированные значения, справедливые для предложенных моделей концентрационной зависимости в ПММА (формула (1)) и ПБМА (формула (9)).

Анализ зависимости полученных значений коэффициентов диффузии и степеней набухания от температуры и давления при экспозиции

Результаты экспериментов для различных давлений сверхкритической CO_2 при одном значении температуры (38°C), представлены в табл. 1. Приведенные цифры являются средними арифметическими, определенными по трем-четырем независимым опытам. В табл. 2 приведены результаты, полученные при одной величине давления (12.5 МПа) и различных температурах. Максимальные значения коэффициента диффузии D_1 (см. формулы (1) и (9)) рассчитаны по методике наблюдения движения оптических границ; эффективный коэффициент диффузии D' (см. формулу (10)) определен из анализа кинетики набухания (движения фазовых границ).

Полученные результаты показывают, что коэффициенты диффузии (D_1 и D') и равновесные

Таблица 1. Результаты измерения равновесной степени набухания и коэффициентов диффузии CO_2 в ПБМА и ПММА при фиксированной температуре (38°C) и различных давлениях

Полимер	Давление, МПа	$D_1 \times 10^{-10}$, м ² /с	$D' \times 10^{-10}$, м ² /с	Степень набухания, об. %
ПБМА	9	5.1 ± 0.2	5.8 ± 0.7	49 ± 8
	12.5	6.5 ± 0.5	4.4 ± 0.4	46 ± 7
	15	4.8 ± 1.0	4.4 ± 0.4	47 ± 10
ПММА	9	1.04 ± 0.10	0.51 ± 0.08	24 ± 5
	12.5	1.35 ± 0.12	0.69 ± 0.09	26 ± 8
	15	2.0 ± 0.30	0.7 ± 0.30	37 ± 5

Таблица 2. Результаты измерения равновесной степени набухания и коэффициентов диффузии CO_2 в ПБМА и ПММА при фиксированном давлении (12.5 МПа) и различных температурах

Полимер	Температура, °C	$D_1 \times 10^{-10}$, м ² /с	$D' \times 10^{-10}$, м ² /с	Степень набухания, об. %
ПБМА	50	6.6 ± 0.7	7.2 ± 1.0	21 ± 6
	55	10 ± 3	6.4 ± 1.3	34 ± 3
	65	10 ± 2	8 ± 2	31 ± 6
ПММА	50	1.4 ± 0.2	0.69 ± 0.10	32 ± 6
	65	1.6 ± 0.3	0.99 ± 0.12	10 ± 4

степени набухания для исследованных образцов зависят от условий экспозиции в сверхкритической CO_2 .

Для ПММА обнаружено увеличение коэффициентов диффузии в 1.5–2 раза с ростом давления от 9 до 15 МПа; с повышением температуры в кювете от 38 до 65°C коэффициент диффузии в ПММА увеличивается на 20–40%.

Результаты, полученные для ПБМА, не позволяют сделать однозначный вывод о характере зависимости коэффициента диффузии от давления. В то же время оказалось, что с повышением температуры в кювете от 38 до 65°C коэффициенты диффузии в ПБМА также возрастают на 50–80%.

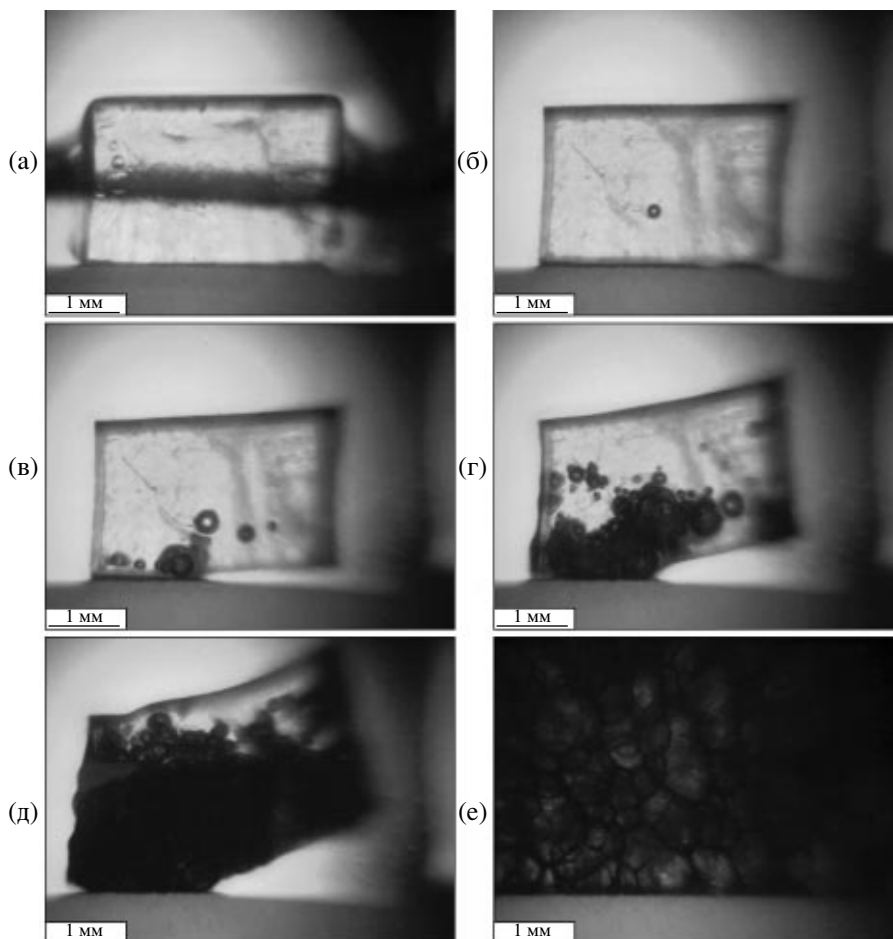


Рис. 4. Изменения морфологии ПБМА в процессе десорбции CO_2 . Образец предварительно экспонирован в сверхкритической CO_2 при 38°C и 9 МПа. Перед началом десорбции кювета охлаждена до 25°C (на рисунке а виден мениск жидкого CO_2). Время десорбции 0 (а), 25 (б), 30 (в), 34 (г), 37 (д) и 60 с (е).

Несколько больший статистический разброс результатов для ПБМА может объясняться следующим. В ПБМА коэффициент диффузии имеет примерно на порядок большие значения, чем в ПММА, поэтому диффузионные процессы протекают существенно быстрее. Согласно выражению (10), характерное время диффузии определяется соотношением $\tau = l_{eff}^2 / \pi^2 D$, где эффективный размер l_{eff} связан с линейными размерами образца

выражением $\frac{1}{l_{eff}^2} = \frac{1}{l_x^2} + \frac{1}{l_y^2} + \frac{1}{l_z^2}$. Использование

этих соотношений дает характерные времена диффузии 5–10 мин и ~1 ч для исследованных образцов ПБМА и ПММА соответственно. Следовательно, основная часть CO_2 входит в образцы ПБМА за первые минуты эксперимента. Флуктуации плотности и температуры на начальном этапе экспозиции, обусловленные возмущениями сверхкритической среды в процессе ее напуска в кювету, влияя на процессы сорбции, могут в

большей степени исказить измеряемые значения именно в том случае, когда характерные времена диффузии меньше или сравнимы с временами релаксации начальных возмущений (как это имеет место для образцов ПБМА).

Из анализа измеренных равновесных значений объемной степени набухания (табл. 1 и 2) видно, что в случае ПММА при фиксированной температуре экспозиции (38°C) степень набухания увеличивается с ростом давления. При фиксированном давлении (12.5 МПа) и повышении температуры от 38 до 65°C степень набухания ПММА проходит через максимум (50°C), а затем уменьшается. Эти результаты согласуются с данными работы [9], где исследовано набухание ПММА в CO_2 при давлениях до 10 МПа. Авторы также отмечали увеличение степени набухания с ростом давления и немонотонность ее зависимости от температуры: при увеличении последней от 33 до 42°C (давление 10 МПа) степень набухания возрастала от ~20 до ~29%; при дальнейшем повыше-

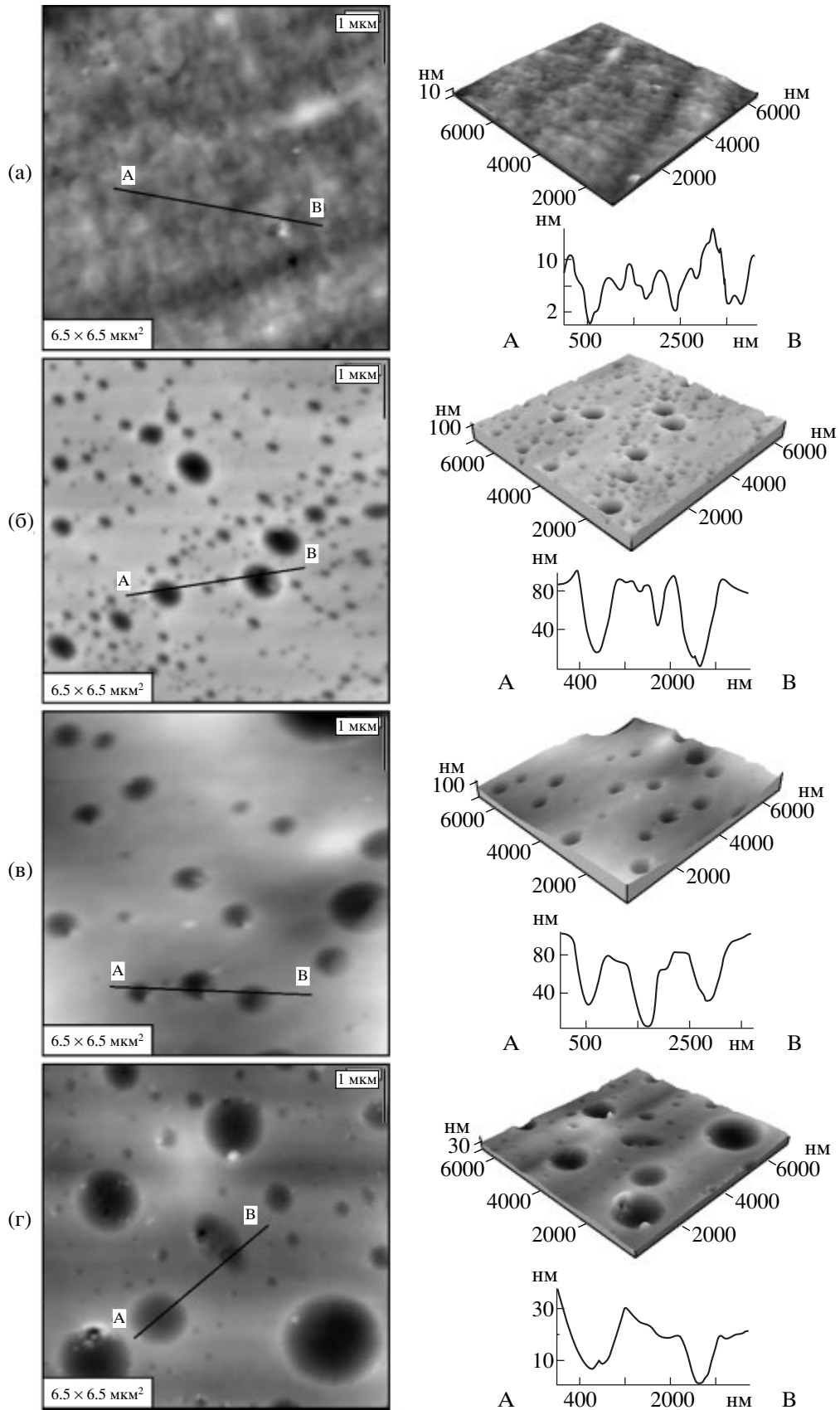


Рис. 5. АСМ-изображения поверхности ПБМА после экспозиции в сверхкритической CO_2 : а – поверхность образца до экспозиции; б – экспозиция при 38°C , 15 МПа; в – 38°C , 25 МПа; г – 70°C , 8 МПа.

нии температуры от 42 до 59°C степень набухания уменьшалась от ~29 до ~26%. Подобную немонотонность зависимости степени набухания от температуры в стеклообразных полимерах описывали и авторы работы [5].

Формирование пористой структуры

Как видно из рис. 1, в процессе сорбции CO₂ в образцах не происходит формирование какой-либо пористой структуры. Поры в ПММА и ПБМА образуются только в процессе десорбции CO₂ после предварительной экспозиции в сверхкритических условиях. На рис. 4 приведены изображения стадий процесса порообразования в ПБМА.

Было обнаружено, что если перед процессом десорбции предварительно понизить температуру в кювете до комнатной (~20°C), поддерживая постоянное давление, и только потом начать декомпрессию, то в образце ПММА пористая структура не образуется. По нашему мнению, это является следствием препятствующего порообразованию застекловывания ПММА, которое имеет место при понижении температуры до комнатной. В то же время для образцов ПБМА в условиях декомпрессии после понижения температуры, процесс порообразования протекает еще более интенсивно по сравнению с декомпрессией без предварительного понижения температуры. Кроме увеличения степени набухания при понижении температуры, данный эффект, по-видимому, связан с тем, что, в отличие от ПММА, набухший ПБМА остается в высокоэластичном состоянии и при комнатной температуре.

Для выяснения влияния условий экспозиции на характер порообразования и морфологию пор, формируемых в образцах исследуемых полимеров, было предпринято изучение поверхности и сколов образцов с помощью метода АСМ.

При исследовании ПБМА обнаружили, что после завершения цикла сорбции–десорбции сверхкритической CO₂, на поверхности образца формируется значительное количество четко выраженных пор, имеющих геометрию “кратеров”, глубина и диаметр которых варьируются от десятков и сотен нанометров до нескольких микрометров (поры глубже 2–3 мкм было невозможно адекватно визуализировать зондом микроскопа в силу ограниченности динамического диапазона используемого сканера). Метод АСМ позволил обнаружить различия в морфологии поверхности образцов ПБМА, экспонированных в различных условиях. Оказалось, что количество и характерный размер пор, детектируемых на поверхности полимера, зависит от температуры и давления

при его экспозиции в сверхкритической CO₂. На рис. 5 приведены результаты АСМ-исследования образцов ПБМА, экспонированных при одной температуре (38°C) и различных давлениях (15–25 МПа). Видно, что максимальное количество пор формируется при давлении 15 МПа (рис. 5б), причем поры весьма широко распределены по размерам (диаметр 0.2–2 мкм, глубина 1–100 нм). После экспозиции при больших давлениях (25 МПа, рис. 5в) или при меньших (8 МПа, изображения не приведены) пор формируется меньше. Однако, если при давлении 8 МПа повысить температуру в ячейке до 50–70°C (рис. 5г), то поверхность экспонированного полимера также будет содержать значительное количество пор с широким распределением их по размерам.

В то же время для образцов ПММА некоторая область вблизи поверхности, как правило, оставалась свободной от пор (в отличие от ПБМА). Эти закономерности (отсутствие пор на поверхности и вблизи нее) мы объясняем тем, что в процессе декомпрессии в области вблизи поверхности происходит застекловывание ПММА, поэтому процесс порообразования идет только в более “глубоких” участках образца.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование набухания образцов ПБМА и ПММА *in situ*. Из анализа перемещения оптических границ и из анализа кинетики набухания вычислены коэффициенты диффузии CO₂ в полимерах. Определены равновесные степени набухания. Наблюдаемая в эксперименте специфика формирования оптических границ в ПММА и ПБМА объяснена в сравнительном анализе с результатами компьютерного моделирования, что позволило сделать вывод о характере концентрационной зависимости коэффициентов диффузии CO₂ в этих полимерах.

Согласно модели, предложенной для ПММА, коэффициент диффузии резко увеличивается более чем на порядок при достижении концентрации сорбата некоторого порогового значения (~70% от равновесного). Мы предполагаем, что в условиях экспериментов при этом значении концентрации сорбированного CO₂ происходит переход полимера из стеклообразного в высокоэластичное состояние. В модели для ПБМА коэффициент диффузии по мере сорбции CO₂ увеличивается постепенно (суммарно в 5–10 раз), что приводит к формированию оптической границы иного вида, чем в ПММА.

Проанализированы зависимости полученных значений степеней набухания и коэффициентов диффузии CO₂ в полимерах от давления и температуры; полученные результаты согласуются с имеющимися литературными данными, что свидетельствует об адекватности оптической методики, впервые примененной для исследования набухания полимеров в сверхкритической среде.

С помощью методов оптической и атомно-силовой микроскопии охарактеризована морфология пористых структур, образующихся в образцах при десорбции CO₂. Отсутствие процесса порообразования в ПММА в приповерхностных областях или во всем объеме (при десорбции CO₂ в условиях пониженной температуры) объяснено застекловыванием полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cooper A.I. // J. Mater. Chem. 2000. V. 10. P. 207.
2. Kendall J.L., Canelas D.A., Young J.L., DeSimone J.M. // Chem. Rev. 1999. V. 99. P. 543.
3. McHugh M.A., Krukoni V.J. Supercritical fluid extraction. Butterworth-Heinemann: Stoneham, 1994.
4. Royer J.R., DeSimone J.M., Khan S.A. // Macromolecules. 1999. V. 32. № 26. P. 8965.
5. Schnitzler von J., Eggers R. // J. Supercritical Fluids. 1999. V. 16. P. 81.
6. Popov V.K., Bagratashvili V.N., Krasnov A.P., Said-Galiyev E.E., Nikitin L.N., Afonicheva O.V., Aliev A.D. // Tribology Lett. 1998. № 5. P. 297.
7. Соболев Э. Н., Баграшаивили В. Н., Попов В. К., Соболев А.Э., Саид-Галиев Э.Е., Никитин Л. Н. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 1. С. 23.
8. Филонов А. С., Гаврилко Д. Ю., Яминский И.В. Программное обеспечение "ФемтоСкан" для обработки трехмерных изображений. М.: Центр перспективных технологий, 2001.
9. Wissinger R.G., Paulaitis M.E. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. P. 2497.
10. Kikic I., Lora M., Cortesi A., Sisti P. // Fluid Phase Equilibria. 1999. V. 158-160. P. 913.
11. Zhang Y., Gangwani K.K., Lemert R.M. // J. Supercritical Fluids. 1997. V. 11. P. 115.
12. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
13. Васенин Р.М., Чалых А.Е., Коробко В.И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 4. С. 593.
14. Chiou J.S., Barlow J.W., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. P. 2633.
15. Wang W.-Ch.V., Kramer E.J., Sachse W.H. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1982. V. 20. P. 1371.
16. Карслоу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
17. Crank J. The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1975.
18. Борн М., Вольф Э. Основы оптики. М.: Наука, 1973.
19. Press W.H., Teukolsky S.A., Vetterling W.T., Flannery B.P. Numerical Recipes in C. The Art of Scientific Computing. Cambridge: Cambridge Univ. Press, 1992.
20. Askadskii A.A., Kondraschenko V.I. Computer-Based Materiology of Polymers. М.: Scientific World, 1999. V. 1.
21. Marioth E., Koenig B., Krause H., Loebbecke S. // Ind. Eng. Chem. Res. 2000. V. 39. P. 4853.

Poly(methyl methacrylate) and Poly(butyl methacrylate) Swelling in Supercritical Carbon Dioxide and the Formation of a Porous Structure

M. O. Gallyamov*, R. A. Vinokur**, L. N. Nikitin**,
E. E. Said-Galiyev**, A. R. Khokhlov**, and K. Schaumburg***

*Faculty of Physics, Moscow State University,
Leninskie gory, Moscow, 119899 Russia

**Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences,
ul. Vavilova 28, Moscow, 119991 Russia

***Center for Interdisciplinary Studies of Molecular Interactions, Department of Chemistry, University of Copenhagen,
Universitetsparken 5, DK-2100, Copenhagen, Denmark

Abstract—The swelling of poly(methyl methacrylate) and poly(butyl methacrylate) samples in supercritical carbon dioxide was studied *in situ*. It was shown that the optical technique used to monitor the sorption process in the supercritical fluid allowed the diffusion coefficients of carbon dioxide molecules in the samples to be determined both by analyzing the movement of optical boundaries and from volume swelling kinetics. The diffusion coefficients in poly(methyl methacrylate) and poly(butyl methacrylate) were assumed to be concentration-dependent, and the models proposed were found to explain the formation of optical boundaries that had been detected experimentally in these samples. The experimental data were fitted to the results of computer simulation of the sorption process. Pore formation in the samples upon desorption of carbon dioxide in different exposure and decompression modes was visualized using optical (*in situ*) and atomic-force (*ex situ*) microscopy. The plasticizing effect of CO₂ on the pore formation process is discussed.