

УДК 541.64:620.192.5.

**К ВОПРОСУ О НАБУХАНИИ ПОЛИМЕРОВ В ПАРАХ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЖИДКОСТЕЙ НА ПРИМЕРЕ
БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИСТИРОЛА С ПОЛИБУТАДИЕНОМ**

***Зубов П. И., Матвеев Ю. И., Аскадский А. А.,
Андрющенко Т. А.***

Проведен анализ набухания полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей с учетом релаксационных явлений, сопровождающих этот процесс. Введено представление о коэффициенте диффузии, зависящем от времени, и на основе предложенной модели для описания вязкоупругого поведения полимерных тел проведен анализ кинетики процесса. Показано, что учет релаксационных явлений в процессе сорбции позволяет описать все кинетические особенности процесса. Найдено также, что проникновение молекул жидкости в полимер вызывает вырождение больших времен релаксации напряжения.

Ранее нами были изучены механические релаксационные свойства блок-сополимеров ПС с полибутадиеном и было показано, что их структуру и свойства можно легко менять подбором селективных осадителей и растворителей, используемых при получении пленок [1, 2].

В работе [1] было проведено также предварительное исследование сорбции пленками блок-сополимеров в зависимости от предыстории их получения. Данная работа посвящена детальному анализу процессов сорбции и набухания для данных объектов. Как показали полученные нами экспериментальные данные, количество сорбированного растворителя в блок-сополимерах настолько велико, что процесс сорбции не может происходить без существенного набухания образцов. Поэтому в дальнейшем мы будем пользоваться этим термином.

Ранее одним из нас было высказано предположение [3], что процесс диффузии низкомолекулярных жидкостей или паров этих жидкостей в полимеры определяется не только проникновением молекул сорбата в поры полимера, но также связан с конформационными перестройками макромолекул, т. е. с релаксационными процессами, сопровождающими процессы диффузии. Далее [4, 5] рассматривалось изменение релаксационных свойств полимеров в процессе набухания, изменение конформационного набора макромолекул, а также проводилось модельное описание кинетики набухания.

Среди экспериментальных исследований в этой области отметим работу [6], в которой изучалось набухание каучуков в ряде растворителей различной полярности. Следует отметить, что конформационные перестройки макромолекул в процессе набухания могут привести к вырождению больших времен релаксации. В случае полимера, находящегося в напряженном состоянии, проникновение паров растворителя, приводя к разрушению локальных (межмолекулярных) связей, способствует конформационной перестройке макромолекул в сторону упорядочения. Это может вызвать выталкивание растворителя из полимерного образца. Все эти факторы влияют как на величину, так и на кинетику процесса набухания и приводят к своеобразному виду кинетических кривых.

Попытаемся дать описание кинетических кривых набухания с учетом отмеченных выше факторов. Для этого необходимо решить дифференциальное уравнение, соответствующее второму закону Фика.

Как известно [7], решение дифференциального уравнения

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

для пластины (пленки), ограниченной плоскостями $x=0$ и $x=l$, при граничных условиях: $C=C_1$ при $x=0$ для всех t , $C=C_2$ при $x=l$ для всех t , $C=f(x)$ при $t=0$ для $0 < x < l$ – можно записать в следующем виде:

$$C(x, t) = C_1 + (C_2 - C_1) \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{C_2 \cos n\pi - C_1}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2} \right) + \\ + \frac{2}{l} \sum_{n=1}^{\infty} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left[-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2} \right] \int_0^l f(x') \sin \frac{n\pi x'}{l} dx' \quad (1)$$

В случае, если при $t=0$, $f(x)=0$ и $C_1=C_2=C_0$, решение (1) примет следующий вид:

$$C(x, t) = C_0 - \frac{4}{\pi} C_0 \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{n\pi}{2}}{n} \sin \frac{n\pi x}{l} \exp \left(-\frac{Dn^2\pi^2 t}{l^2} \right) \quad (2)$$

Количество вещества, поглощенного пластиною (пленкой), равно

$$M(t) = - \int_0^t D \left[\left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} - \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=l} \right] d\tau \quad (3)$$

Выражение (3), найденное при $C(x, t)$, определяемой по формуле (2), и постоянном коэффициенте диффузии, не позволяет точно описать процесс набухания полимерных образцов.

Покажем теперь, что экспериментальные данные по набуханию полимерных пленок можно описать дифференциальным уравнением с переменным коэффициентом диффузии вида

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D(t) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Для того чтобы решить уравнение (4), необходимо найти конкретный вид выражения для коэффициента диффузии.

Коэффициент диффузии определим так же, как это сделано Эйнштейном для броуновского движения [8], из системы уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} f v - \frac{\partial P}{\partial x} = 0. \end{array} \right. \quad (5)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} v v - D \frac{\partial v}{\partial x} = 0, \end{array} \right. \quad (6)$$

где f – сила, действующая на диффундирующую частицу; v – число диффундирующих частиц; v – скорость диффундирующей частицы; P – осмотическое давление.

В случае броуновского движения Эйнштейн принял

$$P = \frac{v}{N} RT, \quad f = 6\pi\eta r v$$

Отсюда из системы уравнений (5), (6) получается известное выражение для коэффициента диффузии

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r},$$

где η — вязкость жидкости, r — радиус частицы.

Чтобы учесть релаксационные свойства полимеров, необходимо найти связь между скоростью движения диффундирующей частицы v в уравнении (6) и параметрами модели, позволяющей описать термодинамические свойства полимеров и их реакцию на внешнее воздействие (динамическое и статическое). В качестве такой модели рассмотрим параллельное соединение из двух элементов Александрова — Лазуркина, изображенное на рис. 1.

Выбор такой модели диктуется тем, что она позволяет описать два перехода (α - и γ -переходы), которые имеют место во всех полимерах при динамических испытаниях, кривые релаксации напряжения и ползучести, термодинамические свойства. Справедливость этой модели при описании механических релаксационных свойств полимеров будет обсуждена нами ниже.

Проанализируем смещение диффундирующей частицы в полимере, который мы будем рассматривать как сильновязкую жидкость, описываемую предлагаемой моделью (рис. 1). Анализ модели проведен в «Приложении». Скорость смещения частицы v , определяемая из выражения (34) (см. «Приложение») будет равна

$$(k_1 + k_3)v(t) = -f \left(\frac{a_2}{\theta_2} e^{-t/\theta_2} + \frac{a_3}{\theta_4} e^{-t/\theta_4} \right)$$

или

$$v(t) = -f \frac{a_2 e^{-t/\theta_2} + \alpha a_3 e^{-t/\theta_4}}{(k_1 + k_3)\theta_2}. \quad (7)$$

Подставив выражение (7) в систему уравнений (5), (6), определим коэффициент диффузии паров в полимере

$$D(t) = -D_0(a_2 e^{-t/\theta_2} + \alpha a_3 e^{-t/\theta_4}), \quad (8)$$

где

$$D_0 = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{(k_1 + k_3)\theta_2}.$$

Коэффициент диффузии зависит от геометрических размеров. Характер геометрических размеров определим путем предельного перехода к формуле Эйнштейна.

Заметим, что систему уравнений (5), (6) для оценки D в аморфных полимерах можно применить в том случае, если $\theta \ll \theta_1$ и $\theta \ll \theta_2$, где θ — время соударения атомов макромолекулы с диффундирующими веществом, θ_1 и θ_2 — характерные времена запаздывания (релаксации) макромолекулы (условия квазистатичности). Условие квазистатичности выполняется практически всегда в полимерах, так как θ значительно меньше времени перестройки всей макромолекулы или отдельных ее частей.

Уточним теперь решение уравнения диффузии (2) с учетом того, что коэффициент диффузии зависит от времени, согласно выражению (8).

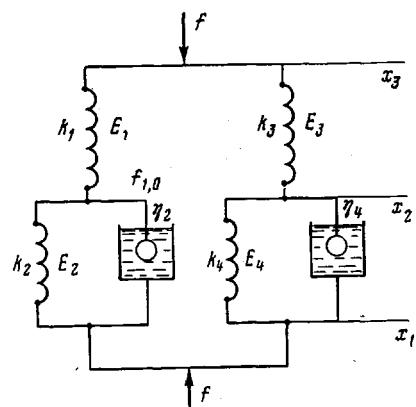


Рис. 1. Модель для описания релаксационных и диффузионных явлений в полимерных телах

Временную составляющую концентрации найдем из уравнения

$$\frac{d \ln C(t)}{dt} = -\lambda D(t), \quad (9)$$

где $\lambda = (\pi n/l)^2$, $n=1, 2 \dots$, причем $D(t)$ определяется согласно (8).

Зависимость $C(t)$, найденная из уравнения (9), будет иметь следующий вид:

$$C(t) = A e^{-\left(\frac{\pi n}{l}\right)^2 \frac{RT}{N} f(t)}, \quad (10)$$

где A — постоянная интегрирования,

$$f(t) = \frac{a_1 + a_2 e^{-t/\theta_2^*} + a_3 e^{-t/\theta_3^*}}{k_1 + k_3}, \quad (11)$$

и общее решение уравнения диффузии (4) при рассмотренных выше начальных и граничных условиях записывается так

$$\frac{C(t)}{C_0} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin^2 \frac{n\pi}{2}}{n} \sin \frac{\pi n x}{l} \exp \left[-\left(\frac{\pi n}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(t) \right] \quad (12)$$

Количество вещества, поглощенное пластиной за время t , найдем по формуле (3) при $C(x, t)$ и $D(t)$, определяемым из выражений (12) и (8) соответственно

$$M(t) = \frac{8}{\pi^2} C_0 l \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[-\left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(0) \right] - \exp \left[-\left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(t) \right] \right\} \quad (13)$$

или в безразмерном виде

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[-\left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(0) \right] - \exp \left[-\left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(t) \right] \right\}}{\sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \left\{ \exp \left[-\left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(0) \right] - \exp \left[-\left(\pi \frac{2n+1}{l} \right)^2 \frac{RT}{N} f(\infty) \right] \right\}}, \quad (14)$$

где

$$f(0) = \frac{1}{k_1 + k_3}, \quad f(\infty) = \frac{a_1}{k_1 + k_3}$$

При $t=0$

$$D(0) = -D_0(a_2 + \alpha a_3) \quad (15)$$

Так как $\frac{RT}{N} \cdot f(t) \ll 1$, то

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = \frac{f(0) - f(t)}{f(0) - f(\infty)} = \frac{a_2(1 - e^{-t/\theta_2^*}) + a_3(1 - e^{-t/\theta_3^*})}{a_2 + a_3} \quad (16)$$

или

$$\frac{M(t)}{M(\infty)} = A_1(1 - e^{-t/\theta_2^*}) + A_2(1 - e^{-t/\theta_4^*}), \quad (17)$$

где

$$A_1 = \frac{a_2}{a_2 + a_3}; \quad A_2 = \frac{a_3}{a_2 + a_3}$$

Таким образом, если предложенная нами модель (рис. 1) правильно отражает основные закономерности релаксационных и диффузионных процессов в полимерах, кинетические кривые сорбции (набухания) долж-

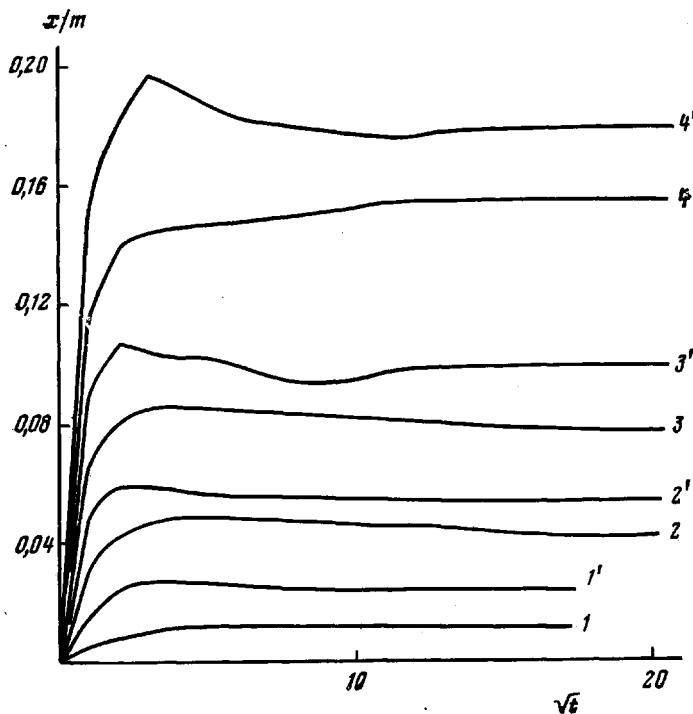


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции паров изооктана для образца блок-сополимера ПС с полибутиадиеном, содержащего 30% полистирольных блоков.

$P/P_s = 0,2$ (1, 1'); 0,4 (2, 2'); 0,6 (3, 3'); 0,8 (4, 4'); образцы 1—4 получены из раствора; 1'—4' — из дисперсии

ны описываться суммой экспонент с двумя характерными временами запаздывания θ_2^* и θ_4^* . Ниже будет показано, что уравнение (17) хорошо передает ход кинетических кривых.

Рассмотрим экспериментальные данные, согласно которым на кинетических кривых сорбции появляются максимумы.

Как следует из приведенных выше формул, релаксационные процессы в полимере не могут вызвать появление максимумов на кинетических кривых сорбции $M(t)$. Образование максимумов на кривых $M(t)$ может быть связано с наличием фазовых переходов или других структурных превращений, происходящих под влиянием сорбированных молекул в процессе опыта. Такие переходы связаны с кристаллизацией или любой другой формой упорядоченности. Это явление описывается в рамках предложенной модели. Действительно, при фазовом переходе время запаздывания $\theta \rightarrow \infty$ и масса абсорбируемого вещества, согласно уравнению (17), резко убывают. В предельном случае при кристаллизации в парах растворителя до

идеального кристалла весь сорбируемый растворитель может выйти из полимера и на кривой $M(t)$ образуется глубокий максимум.

На практике помимо резкого уменьшения $M(t)$ наблюдаются периодически повторяющиеся неглубокие максимумы и минимумы (рис. 2). Чтобы выяснить, с чем связаны колебания массы $M(t)$, определим частоту таких колебаний из экспериментальных данных. Поскольку колебания происходят в замкнутом объеме, они могут быть обусловлены стоячими волнами, которые возбуждаются в цилиндрической полости весов Мак-Бена при очередном заполнении ее парами. Необходимо выяснить путем соответствующих оценок какие это волны, упругие или диффузионные. Условие возникновения первой моды стоячей волны можно записать следующим образом:

$$\kappa L = \pi, \quad (18)$$

где κ — волновое число возбуждаемого типа волн, L — длина цилиндрической полости в весах Мак-Бена.

Взяв из экспериментальных данных частоту колебаний массы, определим фазовую скорость звука в парамах. В нашем случае период колебаний $T_0 = 320$ мин (рис. 2). Из условия возникновения стоячих волн (18) определим волновое число $\kappa = \pi/L$ (при $L = 0,5$ м, $\kappa = 6,28$ м⁻¹). Если бы стоячая волна носила упругий характер, то $\kappa_y = \omega/c$, где $c \approx 300$ м/с, $\omega = 2\pi/T_0 \approx 3 \cdot 10^{-4}$ с⁻¹, $\kappa_y = 10^{-6}$ м⁻¹. Таким образом, рассматриваемая волна не может быть упругой.

В случае диффузионной волны, согласно работе [9], $|\kappa| = \sqrt{\omega/D^*}$, где ω — круговая частота собственных колебаний, D^* — коэффициент диффузии. Тогда $D^* = 2\pi/T_0 \cdot \kappa^2$. В нашем случае ($T_0 = 320$ мин) $D^* \approx 0,08$ см²·с⁻¹, что соответствует коэффициенту диффузии паров изооктана. Величину D^* можно также оценить согласно кинетической теории газов.

Известно, что

$$D^* = \frac{1}{3} \frac{\bar{u}}{\sqrt{2} n_0 s} \quad (19)$$

где \bar{u} — средняя скорость теплового движения молекул паров, n_0 — число молекул в 1 см³, s — эффективное поперечное сечение молекулы. При этом

$$\bar{u} = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \quad (20)$$

где k — константа Больцмана, T — абсолютная температура, m — масса молекулы.

Эффективную площадь s рассчитаем на основании вандерваальсового объема молекулы $\sum_i \Delta V_i$ изооктана, согласно данным работы [10]

$$\sum_i \Delta V_i = 150,7 \text{ А}^3; \quad s = 34,2 \text{ А}^2$$

Тогда при $P/P_s = 0,6$ величина D , вычисленная по формуле (19), составляет 0,09 см²·с⁻¹, т. е. совпадает с величиной D^* , определенной из кинетических кривых набухания на основе периода колебаний массы. Следовательно, мы имеем хорошее совпадение величин D^* , полученных независимым путем. Отсюда можно сделать однозначный вывод, что в цилиндрической полости весов Мак-Бена возникают диффузионные стоячие волны, которые и вызывают колебания массы образца в процессе набухания (при условии $P/P_s = \text{const}$).

После того как нами отождествлена волна, выражение для определения концентрации при наполнении будет иметь следующий вид: $M(t, x) =$

$= (M_\infty + Ap' \sin kx e^{i\omega t}) \exp \dots$, где x — координата образца в весах Мак-Бена; P' — амплитуда колебаний давления.

Подтверждением того, что указанные колебания массы вызваны стоячими волнами диффузионного типа, могут быть помимо проведенных вычислений результаты специально поставленного эксперимента. Научившись поддерживать амплитуду давлений P' постоянной от эксперимента к эксперименту, можно путем перемещения образца в полости весов менять амплитуду колебаний массы. Такого же результата можно добиться изменением режима заполнения полости парами сорбата.

Перейдем к анализу экспериментальных данных по сорбции паров растворителей в блок-сополимерах. Нами были проведены опыты на двух сериях образцов. Пленки первой серии образцов получены из раствора в бензоле; пленки второй серии получены из смеси растворителя с селективным осадителем для полистирольных блоков (изооктаном), причем количество изооктана было таково, что образец блок-сополимера в этой смеси образовывал дисперсию.

Использованные образцы блок-сополимеров различались также по своему составу и содержали от 20 до 62% полистирольной фазы.

Опыты по сорбции проводили при ступенчатом изменении относительного давления P/P_s , поэтому в каждой последующей ступени (за исключением первой) образец уже содержал определенное количество растворителя*. На рис. 2 приведены зависимости x/m , где x — количество сорбированного растворителя в каждой ступени, а m — масса образца, включающая массу сухого полимера и массу сорбированного растворителя во всех предыдущих ступенях.

На рис. 2 показаны кинетические кривые сорбции паров изооктана для пленок блок-сополимера, содержащего 30% полистирола, полученных из раствора и из дисперсии.

Изооктан является селективным растворителем для полибутидановых блоков и осадителем для полистирольных блоков; следовательно, молекулы сорбата проникают в области полибутидановой матрицы.

Ранее нами было показано, что образцы блок-сополимера, полученные из раствора, обладают большей жесткостью, чем образцы, полученные из дисперсии, поскольку наличие селективного осадителя в системе приводит к скручиванию полистирольных блоков, которые играют меньшую роль в проявлении комплекса механических релаксационных свойств [1, 2].

При сорбции паров селективного растворителя также оказывается очень важной предыстория получения образцов. Образцы, полученные из дисперсии, при сорбции паров изооктана обнаруживают большие значения как текущих, так и равновесных величин x/m .

При этом образец, полученный из дисперсии, при больших отношениях P/P_s , показывает наличие максимумов на кинетических кривых. Проведем анализ кинетики процесса сорбции с рассмотренных выше позиций.

Проведенные нами расчеты показали, что для точного описания кинетических кривых сорбции до выхода на равновесие по уравнению (17) достаточно максимум двух времен запаздывания.

Ниже представлены значения времен запаздывания θ_2^* и θ_4^* и времен релаксации τ_1 и τ_2 для блок-сополимера ПС с ПБ с содержанием 62% ПС. τ_1 и τ_2 определены по кривым релаксации напряжения при $\epsilon=30\%$; θ_2^* и θ_4^* — по кинетическим кривым сорбции в бензоле ($P/P_s=0,4$).

Время, мин	τ_1	θ_2^*	τ_2	θ_4^*
Образец получен из раствора	76	79	5,5	14
Образец получен из дисперсии	31	41	3,4	6

* Авторы благодарят В. И. Сидоренко за помощь при измерении кинетики сорбции.

Расчетные значения $M(t)$ хорошо укладываются на экспериментальные кинетические кривые (рис. 2). Следовательно, предложенная нами модель для описания релаксационного поведения полимеров в виде двух параллельно соединенных элементов Александрова — Лазуркина вполне приемлема в данном случае.

Если релаксационные процессы в полимере действительно определяют ход диффузии низкомолекулярной жидкости в полимер, то времена запаздывания, определенные из сорбционных данных, должны совпадать с временами релаксации, полученными на основе опытов по измерению ре-

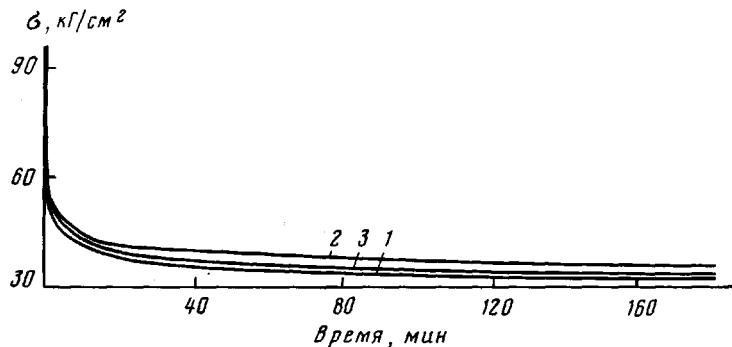


Рис. 3. Кривые релаксации напряжения для блок-сополимера, содержащего 62% полистирольных блоков при значении деформации 10 (1), 15 (2) и 30% (3)

лаксации напряжения с использованием той же модели. Для проверки этого положения необходимо прежде всего убедиться в том, что кривые релаксации напряжения хорошо описываются данной моделью.

Проверка применимости соотношения (36) к экспериментальным данным показала, что оно удовлетворительно описывает кривые релаксации напряжения для изученных блок-сополимеров.

На рис. 3 показаны кривые релаксации напряжения для блок-сополимера, содержащего 62% ПС. Расчетные точки достаточно хорошо укладываются на экспериментальные кривые. Определенные по уравнению (36) времена релаксации для различных образцов представлены выше. Хорошо видно, что эти времена с достаточной точностью совпадают с временами запаздывания θ_2^* и θ_4^* , полученными по сорбционным данным. Следовательно, механизм набухания действительно связан с релаксационными процессами, проходящими в условиях конформационных перестроек макромолекул.

Ранее [1] нами отмечалось, что в системах с незавершенными релаксационными процессами набухание может проходить с большей скоростью и до больших равновесных значений. Экспериментально это было подтверждено в процессе сорбции паров бензола в блок-сополимер ПС с полибутидаценом. При этом еще раз необходимо отметить, что бензол является хорошим растворителем как для полибутидаценовых, так и для полистирольных блоков, и поэтому в процессе сорбции могут наблюдаться глубокие конформационные превращения.

В данной работе в качестве сорбата использовался изооктан, который является селективным растворителем только для полибутидаценовых фрагментов и может проникать только в полибутидаценовую матрицу. Поэтому кинетика сорбции и равновесная ее величина во многом зависят от жесткости системы. Менее жесткий образец, полученный из дисперсии, обнаруживает большую величину как скорости набухания, так и равновесного значения количества сорбированного растворителя. При замене изооктана на бензол картина меняется (рис. 4). Более напряженный (жесткий) об-

разец обнаруживает большую равновесную величину сорбированного растворителя.

Проникновение молекул сорбата в полимер должно приводить к вырождению больших времен релаксации, как это отмечено в работах [3, 6]. Этот тезис нуждался в экспериментальной проверке. Как показано

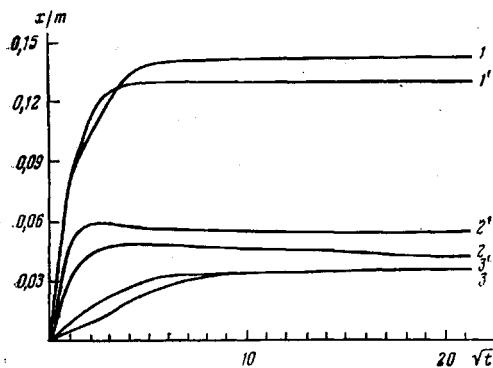


Рис. 4

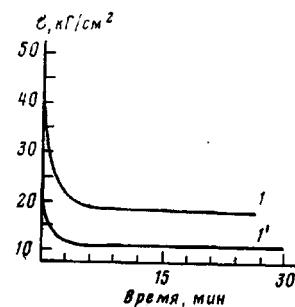


Рис. 5

Рис. 4. Кинетические кривые сорбции для образцов блок-сополимера ПС с полибутадиеном при $P/P_s=0,4$:

1, 1' — 62% ПС, набухание в бензоле; 2, 2' — 30% ПС, набухание в изооктане; 3, 3' — 62% ПС, набухание в изооктане; образцы 1—3 получены из раствора; 1'—3' — из дисперсии

Рис. 5. Кривые релаксации напряжения для образцов блок-сополимера (62% ПС), полученные из раствора (1) и из дисперсии (1'), измеренные в среде изооктана

нами в работе [2], если для описания релаксационных кривых пользоваться дискретным спектром времен релаксации, определяемым по методу Тобольского — Мураками, то в пределах длительности релаксационного процесса 180 мин требуется пять дискретных времен релаксации. В связи с этим представляло интерес провести эксперименты по релак-

Времена релаксации τ_i (мин), определенные по Тобольскому — Мураками для образца блок-сополимера ПС с ПБ

Образец блок-сополимера	Условия испытания	τ_1	τ_2	τ_3	τ_4	τ_5
Из раствора	На воздухе	934,8	14,2	7,42	0,75	0,062
Из дисперсии	»	1535,7	161,2	9,05	0,73	0,067
Из раствора	В среде изооктана	—	—	—	—	4,150
Из дисперсии	»	—	—	—	1,79	0,135

сации напряжения в той среде, в которой происходит сорбция, т. е. в условиях $P/P_s=1$.

На рис. 5 показаны релаксационные кривые, полученные в этих условиях. Релаксация напряжения быстро проходит на начальных стадиях процесса, после чего напряжение перестает релаксировать — наступает равновесие. Расчет дискретного спектра времен релаксации по Тобольскому — Мураками приводит только к двум значениям малых времен релаксации. Большие времена релаксации вырождаются (таблица).

Таким образом, проведенное нами исследование показало, что процесс набухания полимеров в парах низкомолекулярных жидкостей несомненно связан с релаксационными явлениями (конформационными перестройками), приводящими к характерному виду кинетических кривых набухания. Кинетика этого процесса хорошо описывается с привлечением

предложенной модели, содержащей два характерных времени запаздывания. Процесс сорбции при этом сопровождается вырождением больших времен релаксации в системе. Все это свидетельствует о преобладании релаксационного механизма в процессе набухания полимеров.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Проведем анализ деформации модели, изображенной на рис. 1. Поскольку рассматривается одномерная среда, смещение $x(t)$ при действии постоянной силы f , обусловленной осмотическим давлением, согласно работе [10], необходимо записать так

$$\begin{cases} f_{1,0}(t) = k_2 \left[\varepsilon l - \frac{f_{1,0}(t)}{k_1} \right] + \eta_2 \frac{d}{dt} \left[\varepsilon l - \frac{f_{1,0}(t)}{k_1} \right] \\ f - f_{1,0}(t) = k_4 \left[\varepsilon l - \frac{f - f_{1,0}(t)}{k_3} \right] + \eta_4 \frac{d}{dt} \left[\varepsilon l - \frac{f - f_{1,0}(t)}{k_3} \right], \end{cases} \quad (21)$$

где $\varepsilon l = x_3 - x_4$.

После преобразования системы (21) получаем

$$\begin{cases} f_{1,0}(t) = k_2 \varepsilon l - \frac{k_2 f_{1,0}(t)}{k_1} + \eta_2 l \frac{de}{dt} - \frac{\eta_2}{k_1} \frac{df_{1,0}(t)}{dt} \\ f - f_{1,0}(t) = k_4 \varepsilon l - \frac{k_4 [f - f_{1,0}(t)]}{k_3} + \eta_4 l \frac{de}{dt} + \frac{\eta_4}{k_3} \frac{df_{1,0}(t)}{dt} \end{cases} \quad (22)$$

Продифференцируем первое уравнение системы (22)

$$\frac{df_{1,0}(t)}{dt} = k_2 \frac{de}{dt} - \frac{k_2}{k_1} \frac{df_{1,0}(t)}{dt} + \eta_2 l \frac{d^2e}{dt^2} - \frac{\eta_2}{k_1} \frac{d^2f_{1,0}(t)}{dt^2} \quad (23)$$

Из первого уравнения системы (22) также имеем

$$f_{1,0}(t) = a\varepsilon + b \frac{de}{dt} - c \frac{df_{1,0}(t)}{dt}, \quad (24)$$

где

$$a = \frac{k_2 l}{1 + \frac{k_2}{k_1}}; \quad b = \frac{\eta_2 l}{1 + \frac{k_2}{k_1}}; \quad c = \frac{\eta_2}{k_1 \left(1 + \frac{k_2}{k_1} \right)} = \frac{\eta_2}{k_1 + k_2} \quad (25)$$

Подставляя уравнение (24) во второе уравнение системы (22), получаем

$$f - a\varepsilon - b \frac{de}{dt} + c \frac{df_{1,0}(t)}{dt} = a' \varepsilon + b' \frac{de}{dt} + c' \frac{df_{1,0}(t)}{dt}, \quad (26)$$

где

$$a' = \frac{k_4 l}{1 + \frac{k_4}{k_3}}; \quad b' = \frac{\eta_4 l}{1 + \frac{k_4}{k_3}}; \quad c' = \frac{\eta_4}{k_3 + k_4} \quad (27)$$

Перепишем уравнение (26) в виде

$$f = \varepsilon (a + a') + \frac{de}{dt} (b + b') + \frac{df_{1,0}(t)}{dt} (c' - c) \quad (28)$$

Из (28) имеем

$$\frac{df_{1,0}(t)}{dt} = \frac{f - \varepsilon (a + a') - \frac{de}{dt} (b + b')}{c' - c} \quad (29)$$

и

$$\frac{d^2f_{1,0}(t)}{dt^2} = \frac{\frac{de}{dt} (a + a') - \frac{d^2e}{dt^2} (b + b')}{c' - c} \quad (30)$$

Подставляя уравнения (29) и (30) в уравнение (23), получаем

$$\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{\frac{f - \varepsilon(a+a') - \frac{d\varepsilon}{dt}(b+b')}{c'-c}}{= k_2 l \frac{d\varepsilon}{dt} + \eta_2 l \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} - \frac{\eta_2}{k_1} \frac{\frac{d\varepsilon}{dt}(a+a') - \frac{d^2\varepsilon}{dt^2}(b+b')}{c'-c}}$$
(31)

Введем обозначения

$$\begin{aligned} a^* &= \frac{\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) f}{c'-c}; & b^* &= -\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{a+a'}{c'-c}; \\ c^* &= -\left(1 + \frac{k_2}{k_1}\right) \frac{b+b'}{c'-c} - k_2 l + \frac{\eta_2}{k_1} \frac{a+a'}{c'-c}; \\ d^* &= -\eta_2 l - \frac{\eta_2}{k_1} \frac{(b+b')}{(c'-c)} \end{aligned}$$
(32)

С этими обозначениями выражение (31) перепишется в виде

$$a^* + b^* \varepsilon + c^* \frac{d\varepsilon}{dt} + d^* \frac{d^2\varepsilon}{dt^2} = 0$$
(33)

Решение дифференциального уравнения (33) при граничных условиях

$$\varepsilon(0) = \frac{f}{(k_1+k_2)l} \Big|_{t=0} \quad \text{и} \quad \frac{d\varepsilon}{dt} = \frac{f}{(\eta_1+\eta_2)l} \Big|_{t=0}$$

приводит к следующей зависимости деформации от времени

$$(k_1+k_2)l\varepsilon(t) = f(a_1 + a_2 e^{-t/\theta_2} + a_3 e^{-t/\theta_4}),$$
(34)

где

$$a_2 = \frac{\frac{\lambda_2(k_1+k_3)}{k_1+k_2} - \frac{k_1+k_3}{(\eta_1+\eta_2)}}{\frac{1}{1/k_1+1/k_2} + \frac{1}{1/k_3+1/k_4}},$$

$$a_3 = \frac{\frac{k_1+k_3}{(\eta_1+\eta_2)} - \frac{(k_1+k_3)\lambda_1}{(k_1+k_2)}}{\frac{1}{1/k_1+1/k_2} + \frac{1}{1/k_3+1/k_4}},$$

$$a_1 = \left(\frac{1}{1/k_1+1/k_2} + \frac{1}{1/k_3+1/k_4} \right)^{-1},$$

$$\theta_2 = \left(\frac{c^*}{2d^*} + \sqrt{\frac{(c^*)^2}{(2d^*)^2} - \frac{b^*}{d^*}} \right)^{-1},$$

$$\theta_4 = \left(\frac{c^*}{2d^*} - \sqrt{\frac{(c^*)^2}{(2d^*)^2} - \frac{b^*}{d^*}} \right)^{-1}$$

Уравнение (34) описывает ползучесть полимеров при условии $f=\text{const}$. В случае релаксации напряжения, учитывая параллельное соединение элементов Александрова — Лазуркина, необходимо записать [10]

$$\sigma(t) = \sigma_1(t) + \sigma_2(t) = \frac{E_1^2}{E_1+E_2} \varepsilon_0 e^{-t/\tau_2} + \frac{E_1 E_2}{E_1+E_2} \varepsilon_0 + \frac{E_3^2}{E_3+E_4} \varepsilon_0 e^{-t/\tau_4} + \frac{E_3 E_4}{E_3+E_4} \varepsilon_0, \quad (35)$$

где $\sigma(t)$ — напряжение; t — время; E_1 , E_2 , E_3 и E_4 — модули в модели на рис. 1; ε_0 — постоянная деформация

$$\tau_2 = \frac{\eta_2}{E_1+E_2}; \quad \tau_4 = \frac{\eta_4}{E_3+E_4}$$

Преобразуя уравнение (35), запишем

$$\sigma(t) = \sigma_1^* e^{-t/\tau_2} + \sigma_2^* e^{-t/\tau_4} + \sigma_\infty^*, \quad (36)$$

где

$$\sigma_1^* = \frac{E_1^2}{E_1+E_2} \varepsilon_0; \quad \sigma_2^* = \frac{E_3^2}{E_3+E_4} \varepsilon_0; \quad \sigma_\infty^* = \varepsilon_0 \left(\frac{E_1 E_2}{E_1+E_2} + \frac{E_3 E_4}{E_3+E_4} \right)$$

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
18 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, Т. А. Андрющенко, А. А. Аскадский, Высокомолек. соед., A19, 2738, 1977.
2. Т. А. Андрющенко, А. А. Аскадский, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A21, 2366, 1979.
3. П. И. Зубов, Докторская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1949.
4. Б. А. Догадкин, В. Е. Гуль, Докл. АН СССР, 70, 1017, 1950.
5. В. Е. Гуль, Коллоидн. ж., 15, 170, 1953.
6. П. И. Зубов, М. Ц. Зверев, Коллоидн. ж., 18, 679, 1956.
7. А. Н. Тихонов, А. А. Самарский, Уравнения математической физики, «Наука», 1966.
8. А. Эйнштейн, Сборник научных трудов, т. 3, «Наука», 1966, стр. 108.
9. Л. Д. Ландау, Е. М. Либшиц, Механика сплошных сред, Гос. изд-во технико-теорет. лит., 1954.
10. А. А. Аскадский, Деформация полимеров, «Химия», 1973.

ON THE SWELLING OF POLYSTYRENE — POLYBUTADIENE BLOCK COPOLYMERS IN VAPOURS OF LOW MOLECULAR LIQUIDS

Zubov P. I., Matveyev Yu. I., Askadskii A. A.,
Andryushchenko T. A.

Summary

The swelling of polymers in vapours of low molecular liquids has been analyzed taking into consideration the relaxation phenomena that accompany this process. The idea about a time-dependent diffusion coefficient was introduced and the kinetics of the process was analyzed based on the model suggested for a description of viscoelastic behavior of polymer bodies. It was shown that the account of the relaxation phenomena during sorption allows to describe all the kinetic peculiarities of the process. It was also found that the penetration of liquid molecules into a polymer, implies a degeneration of high relaxation times.