

нении для валовой скорости кристаллизации происходящего в результате образования зацеплений уменьшения свободной энергии нуклеации  $\Delta F^*$  и увеличения с ростом ММ энергии активации процесса диффузии  $E_a$  позволяет описать наблюдаемую зависимость скорости кристаллизации от  $M_n$ .

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступило в редакцию  
23.VI.1982

УДК 541(127+64)

## КИНЕТИЧЕСКИЕ АНОМАЛИИ СОРБЦИИ ИОНОМЕРАМИ

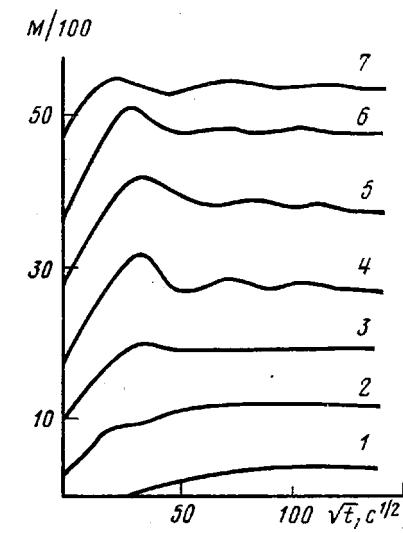
*Любимова В. А., Щеголев С. Ю., Ельяшевич Г. К.,  
Френкель С. Я.*

Как известно [1], иономеры проявляют необычное динамическое поведение в связи с тем, что присущие им времена релаксации сопоставимы со временем эксперимента. Особенности поведения иономеров определяются взаимодействиями между солевыми группами. Эти взаимодействия при определенных условиях приводят к образованию агрегатов солевых

групп, действующих подобно поперечным связям. Однако время жизни таких межцепочных контактов конечно. Плотность флюктуационной сетки солевых связей изменяется в зависимости от состава полимерной цепи и концентрации растворителя, который влияет на подвижность цепи.

Нами была исследована кинетика дифференциальной сорбции паров толуола и ТГФ статистическими сополимерами стирола и акриловой кислоты (3,8 мол. %) с различной степенью нейтрализации (0–100%) при 20°.

Иономеры были получены по известной методике [2]. Исследовали пленки толщиной ~100 мкм, полученные испарением раствора из 2%-ного раствора в ТГФ при комнатной температуре с последующей сушкой до постоянного веса. Пленки отжигали при 150° в течение 4 ч при давлении  $10^{-3}$  тор с последующим медленным охлаждением до комнатной температуры. Методами низкотемпературной сорбции азота и ртутной пирометрии установлено отсутствие пор в пленках. Сорбционные эксперименты проводили на весах Мак-Бена в высоковакуумной сорбционной установке. Диффузионную ячейку термостатировали с точностью  $\pm 0,05^\circ$ , а всю сорбционную установку — с точностью  $\pm 0,3^\circ$ . Чувствительность кварцевой спирали составляла 0,7 мм/мд. Все измерения проводили в изобарно-изотермических условиях.



Изменение содержания  $M$  толуола (выраженного в г на 100 г полимера) в сополимере стирола с акрилатом натрия во времени  $t$  при 20° и различных инкрементах относительного давления: 0–0,72 (1), 0,72–0,75 (2), 0,75–0,80 (3), 0,80–0,83 (4), 0,83–0,86 (5), 0,86–0,90 (6), 0,90–0,93 (7)

При определенных концентрациях толуола в пленке на кинетических кривых сорбции наблюдаются экстремумы (рисунок), т. е. система приходит в равновесие, последовательно «выбрасывая» и поглощая раствори-

тель в изобарно-изотермических условиях. Аномалии такого типа мы связываем с эффектом фазового разделения, особенности которого определяются двумя конкурирующими релаксационными процессами: формированием (или разрушением) флуктуационной сетки солевых связей (с последующим изменением функциональности узлов сетки) и зародышеобразованием и ростом частиц новой фазы, представляющей собой практически чистый растворитель. Процесс фазового разделения обнаруживается визуально по помутнению пленок. Пересыщение иономерных пленок растворителем, создающее предпосылки для последующего его выброса при фазовом разделении (проникновение в область метастабильных состояний вдоль концентрационной оси), связано с эффектом спонтанного образования флуктуационной сетки (и (или) с увеличением функциональности узлов) с соответствующим смещением кривой фазового равновесия в координатах температура — состав. Степень пересыщения определяется временем релаксации второго из указанных выше релаксационных процессов, в то время как первый релаксационный процесс определяет период пульсаций и время достижения сорбционного равновесия. Наблюдаемый рост концентрации растворителя в пленке, следующий за каждым актом его выброса, объясняется разрушением сетки солевых ассоциатов, приводящим к изменению положения системы относительно смещающейся фазовой диаграммы. Процессу последовательного образования и разрушения флуктуационной сетки солевых связей (который имеет лишь частично обратимый характер) способствует изменение подвижности полимерных сегментов по мере изменения концентрации растворителя в пленке.

Описанные аномалии сорбционной кинетики отсутствуют в случае поглощения толуола сополимерами с малой степенью нейтрализации (менее 20%), а также при поглощении ТГФ всеми исследованными иономерами, так как в этих случаях флуктуационная сетка солевых связей отсутствует.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Eisenberg A., King M. Ion-Containing Polymers. N. Y.: Acad. Press, 1977. 287 p.
2. Болотникова Л. С., Зак А. Г., Лишанский И. С., Миркамилов Ш., Панов Ю. Н., Френкель С. Я. Коллоидн. ж., 1974, т. 36, № 2, с. 203.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступило в редакцию  
1.IV.1983