

Примечательно, что толщина поверхностного слоя, рассчитанная нами по изменению упругих свойств, соответствует толщине оптически анизотропного приповерхностного слоя для ЭП, по данным работы [7], до 0,06 см. Это совпадение представляется не случайным: по-видимому, существует определенная глубина  $\delta$ , на которую передаются внешние воздействия в стеклообразном сетчатом полимере с заданной величиной  $v_c$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Казале А., Портгер Р. Реакции полимеров под действием напряжений/Пер. с англ. под ред. А. Я. Малкина. Л., 1983. 440 с.
2. Солодышева Е. С., Фрейдина А. С., Вуба К. Т., Андреевская Г. Д. // Композиционные полимерные материалы. Киев, 1985. № 24. С. 53.
3. Волосков Г. А., Морозов В. Н., Коэрига В. В. // Механика композит. материалов. 1986. № 1. С. 158.
4. Бартенев Г. М., Вишницкая Л. А. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 9. С. 1324.
5. Липская В. А., Юречко Н. А., Волосков Г. А., Сорокин В. П. // Эпоксидные смолы и материалы на их основе. Вып. 2. М., 1975. С. 1.
6. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. Синтез, структура, свойства. М., 1979. 248 с.
7. Богданова Л. М., Грищенко А. Е., Иржак В. И., Николаев В. Я., Розенберг Б. А., Турое С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1588.

Украинский научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
15.X.1987

УДК 541.64:519

#### ОСНОВЫ МАТЕМАТИЧЕСКОГО ОПИСАНИЯ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛИЗУЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ МЕМБРАН

Агеев Е. П., Вершубский А. В.

Обычно считают [1], что увеличение степени кристалличности уменьшает проницаемость мембран. Действительно, как общее правило, плотность кристаллической фазы выше, чем аморфной, поэтому возрастание кристалличности снижает долю свободного объема и соответственно коэффициенты трансмембранных переноса.

Однако возможна прямо противоположная ситуация — резкое увеличение проницаемости кристаллизующихся мембран [2]. Дело в том, что локальное возрастание плотности полимера вследствие появления кристаллической фазы — только одна сторона вопроса. Другая состоит в изменении свойств аморфных областей. Локальное возрастание плотности, вызванное контактом мембраны с кристаллизующими полимер растворителями, в случае слабо выраженных релаксационных процессов возможно лишь при локальном уменьшении плотности аморфных областей. Одним из экспериментальных подтверждений выдвинутого тезиса является увеличение подвижности введенного в мембрану радикала-зонда, зафиксированное в спектрах ЭПР при кристаллизации ПЭТФ, вызванной обработкой полимера жидкими средами [2]. Следовательно, подбором природы жидких систем, полимера и условий их контакта процессы набухания, кристаллизации и релаксации могут быть отрегулированы таким образом, что свободный объем в большей степени будет возникать, чем исчезать. Это обстоятельство приводит к образованию микрогетерогенной дефектной структуры и вызывает рост проницаемости кристаллизующихся полимерных мембран.

Для создания математической модели представим схематично физическую картину процесса (рисунок). Выделим и просуммируем в исходной частично кристаллической полимерной мембране аморфные и кристалли-

ческие области. Пусть мембрана контактирует с бинарным раствором, один из компонентов которого активнее, т. е. хорошо сорбируется и кристаллизует полимер. Второй компонент такими свойствами не обладает, поэтому изменением его концентрации можно варьировать кристаллизующее действие активного компонента. Кристаллизация наступает при определенной концентрации  $c_{kp}$ , соответствующей (вследствие снижения температуры стеклования), переходу полимера в высокоэластическое состояние. Будем считать кристаллическую фазу диффузионно непроницае-

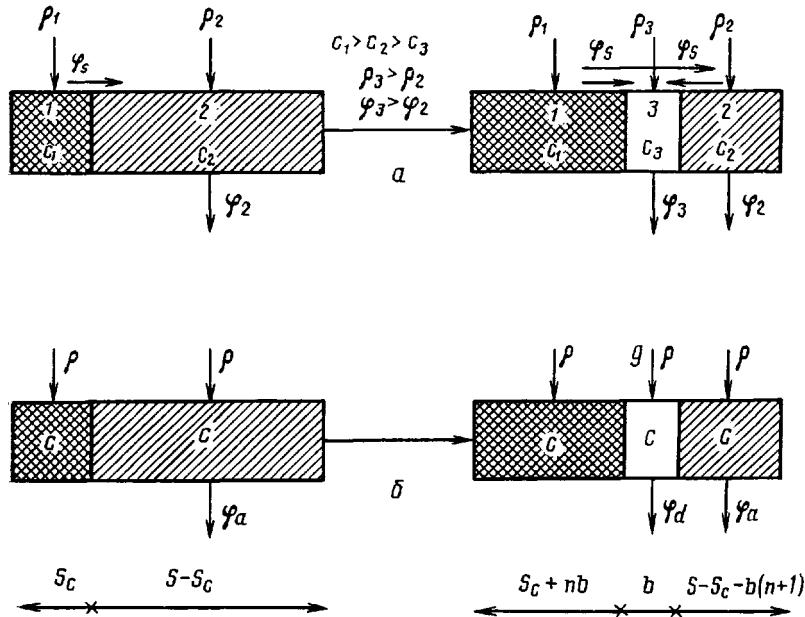


Схема физической картины процесса (а) и эквивалентная ей трансформированная схема (б), позволяющая использовать при математическом описании только две независимые переменные. На схеме показаны кристаллическая (1), аморфная (2) и дефектная области (3). Стрелками условно обозначены потоки, соответствующие указанным областям.  $S$  – площадь мембранны,  $S_c$  – площадь начальной кристаллической фазы,  $b$  – суммарная площадь дефектов

мой, однако дополнительный рост кристалличности не уменьшает, а увеличивает общий трансмембранный поток, так как образуется дефектная фаза, проницаемость которой выше, чем исходной аморфной. Это обстоятельство приводит к различной концентрации активного компонента в мембране и наличию продольного диффузионного потока  $\varphi_s$ .

Математически перенос вещества через мембрану в условиях ее структурной неустойчивости можно отразить системой нелинейных дифференциальных уравнений, содержащих в качестве независимых переменных интенсивные и экстенсивные величины [3, 4], которыми в данном случае будут концентрации активного компонента в структурно-неоднородных областях полимера и соответствующие этим областям части площади мембранны. Для представленной физической картины процесса последовательное применение принципов, изложенные в работе [3], приведет к системе многих дифференциальных уравнений и возможность ее интегрирования будет проблематичной. Чтобы получить систему двух уравнений преобразуем физическую картину, не нарушая качественного характера процесса (рисунок). Введем среднее значение концентрации активного компонента на поверхности мембранны  $s$ , что исключит потоки  $\varphi_s$ , а также уменьшит число уравнений. Способ усреднения и конкретные значения величины  $s$  не важны, так как она выступает в роли переменной интегри-

рования, изменяющейся от нуля до стационарного значения, известного из эксперимента. Для упрощения математической модели примем также, что величина сорбции в кристаллических и аморфных областях одинакова, а в дефектной области выше.

Площадь возникающей кристаллической части поверхности выберем пропорциональной площади дефектов  $b$  с коэффициентом  $n$ , что будет означать синхронное увеличение кристаллических и дефектных областей. Такой прием позволит выразить площадь различных структурных участков через единственную экстенсивную переменную  $b$ .

Согласно работе [3], для необратимых структурных перестроек и наличия двух переменных искомая система уравнений имеет вид

$$\begin{aligned}\dot{c} &= \sum_i \pm I_i f_i(c) f_i(a) \\ \dot{b} &= -k(b^2 + m_1 b + m_0)\end{aligned}\quad (1)$$

Первое уравнение является уравнением баланса, где члены имеют смысл потоков, представленных как произведение единичного потока  $I_i$  на функции концентрации и площади. Второе уравнение отражает изменение структуры и содержит константу скорости структурных перестроек  $k$ , коэффициент  $m_1$ , являющийся функцией концентрации  $m_1 = \kappa f(c)$ , и коэффициент  $m_0$ , учитывающий возможность наличия начальной дефектной структуры.

В уравнении баланса учтем сорбционный поток  $\rho$ , за счет которого происходит поступление вещества в мембрану, трансмембранные потоки по аморфным и дефектным областям  $\varphi_a$  и  $\varphi_d$ , являющиеся суперпозицией диффузионных и десорбционных потоков. Сорбционный член складывается из сорбции на поверхности, не занятой дефектами, и сорбции на дефектах, которая будет в  $g$  раз больше

$$\rho(\sigma c_0 - c)(S - b) + g\rho(\sigma c_0 - c)b = \rho(\sigma c_0 - c)[S + (g-1)b],$$

где  $\sigma$  — коэффициент растворимости,  $c_0$  — концентрация в растворе. Остальные потоки пропорциональны концентрации  $c$  и поверхности, через которую они проходят.

Для конкретизации второго уравнения обратимся к анализу устойчивости системы. Положим, что начальная дефектная структура отсутствует,  $m_0 = 0$ . В выражении  $m_1 = \kappa f(c)$  функция концентрации должна быть выбрана таким образом, чтобы после завершения кристаллизации дальнейшее повышение концентрации не вело к увеличению дефектной структуры. Следовательно,  $f(c)$  должна отражать индифферентность отклика на возрастающее по силе внешнее воздействие. Простейшей из таких функций является логарифм. Кристаллизация начинается по достижении  $c = c_{kp}$ , поэтому при  $c < c_{kp}$ ,  $b = 0$ ,  $\dot{b} = 0$ , а при  $c > c_{kp}$  должно быть  $b = 0$ ,  $\dot{b} > 0$ . Другими словами, необходимо, чтобы нулевое решение теряло устойчивость в точке  $(c_{kp}, 0)$ . Математически это эквивалентно неравенству

$$(\partial b / \partial b)_{c < c_{kp}} < 0 \text{ и } (\partial b / \partial b)_{c > c_{kp}} > 0,$$

что является условием затухания и разрастания малых флюктуаций. При  $b = 0$ ,  $\partial b / \partial b = -k\kappa f(c)$ , следовательно,  $f(c)$  должна изменять знак в точке  $c = c_{kp}$ . Исходя из этого можно выбрать  $f(c) = \ln \frac{c}{c_{kp}}$ . Константу  $\kappa$  найдем из условия стационарности, имеющего место после завершения процесса кристаллизации:  $\dot{b}_{c=c_{kp}, b=0} = 0$ . Отсюда следует  $\kappa = -b \xi$ , где  $\xi = 1 / \ln \frac{\bar{c}}{c_{kp}}$ .

С учетом приведенных рассуждений система дифференциальных уравнений, описывающая перенос вещества через кристаллизующиеся поли-

мерные мембранны, имеет вид

$$\begin{aligned} \dot{c} &= \rho (\sigma c_0 - c) [S + (g-1)b] - \varphi_a c [S - S_c - b(n+1)] - \varphi d^{ab} \\ \dot{b} &= -kb \left( b - \bar{b}\xi \ln \frac{c}{c_{kp}} \right) \end{aligned} \quad (2)$$

Из системы уравнений (2) следует, что в отсутствие кристаллизации для полного описания процесса достаточно одного уравнения баланса сорбционного и трансмембранных потока  $\varphi_a$ . При достижении  $c=c_{kp}$  возникают дефекты со скоростью  $\dot{b}$ , и появляется дополнительный поток по ним  $\varphi_d > \varphi_a$ , что и приводит к резкому увеличению проницаемости, наблюдавшейся в эксперименте [2].

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Дынгерский Ю. И. // Мембранные процессы разделения жидкых смесей. М., 1975. С. 232.
2. Агеев Е. П., Неверов А. Н., Струсовская Н. Л., Савельева Н. Н. // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 1982. Т. 23. № 2. С. 75.
3. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Тез. докл. I Республик. конф. по мембранам и мембранный технологии. Т. 4. Киев, 1987. С. 45.
4. Агеев Е. П., Вершубский А. В. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 92.

Московский государственный  
университет им. М. В. Ломоносова

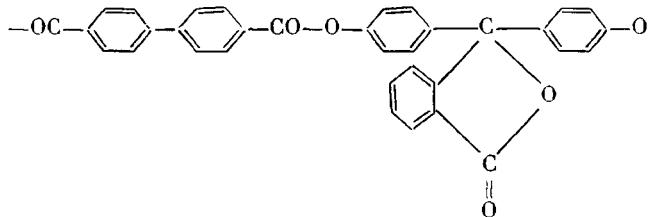
Поступила в редакцию  
19.X.1987

УДК 541.64:536.7:547.565

#### ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОБАВОК ВОДЫ В ТЕТРАГИДРОФУРАНЕ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РАСТВОРОВ ПОЛИАРИЛАТА НА ОСНОВЕ ДИФЕНИЛДИКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И ФЕНОЛФТАЛЕИНА

Павлова С.-С. А., Кобак Н. Ю., Дубровина Л. В.,  
Брагина Т. П., Салазкин С. Н.

В настоящей работе представлены результаты изучения термодинамических свойств растворов полиарилата на основе дифенилдикарбоновой кислоты и фенолфталеина (ДФ) в двух растворителях, имеющего строение



Ранее [1] было показано, что при нагревании раствора этого полимера в ТГФ термодинамическое качество растворителя быстро ухудшается, и уже при комнатной температуре полимер перестает растворяться. Для улучшения растворимости полимера и проведения исследований в удобном для экспериментальной работы диапазоне температур воспользовались так называемым эффектом «сорасторителя» [2, 3], когда добавление к растворителю небольших количеств соединений другой химической природы приводит к повышению растворимости полимера. Например, растворимость полизифиров на основе метакриловой кислоты в ТГФ заметно