

УДК 541 (64+103.12):539.2

ФИЗИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ СОРБЦИИ МОНОМЕРОВ В ГЕЛЬ-ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЕ

© 1993 г. М. В. Беляев

*Санкт-Петербургский государственный технический университет
195251 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 29*

Поступила в редакцию 09.03.92 г.

Аномальная сорбция мономеров гель-полимерной матрицей, когда имеется экстремум на кривой изменения веса образца, описана в предположении об изменении в процессе релаксации сорбционной способности полимерной сетки. В рамках предлагаемой модели получены аналитические выражения, учитывающие влияние размеров образца, а также состава диффузионной ванны на характер зависимостей относительного изменения веса образца во времени. Модель применена к интерпретации закономерностей аномальной сорбции метилметакрилата в матрице, являющейся частично заполимеризованной смесью диаллилизофталата с малеиновым ангидридом.

В последние годы интерес исследователей к изучению процессов молекулярной диффузии в сетчатой форполимерной матрице [1] обусловлен открывшимися возможностями получения полимерных элементов градиентной оптики – градианов. В работах [2, 3] большое внимание удалено изучению кинетики диффузионных процессов при проведении молекулярного обмена. При этом использовались представления о применимости уравнения Фика

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1)$$

с постоянным начальным $C(x > 0, t = 0) = 0$ и граничным $C(x = 0, t \geq 0) = C_0$ условием. Однако использование фиковых зависимостей для оптимизации условий проведения диффузионного процесса часто оказывается неправомерным. Предлагаемая в настоящей работе модель диффузионного процесса адекватно описывает аномальное изменение веса форполимерного образца при проведении молекулярного обмена. Работоспособность модели проверена при интерпретации с ее помощью экспериментальных данных по сорбции мономеров в гель-полимерной матрице [4].

В работе [4] получены и описаны кривые аномальной сорбции пенетранта – метилметакрилата (ММА) в матрице диаллилизофталата (ДАИФ) с малеиновым ангидридом (МА). Исследовали гель-полимерную матрицу, представляющую собой частично заполимеризованную смесь сомономеров ДАИФ и МА (степень конверсии 30%), содержащую остаточный ДАИФ. Образцы имели форму цилиндров диаметром 5 - 6 и высотой 20 - 25 мм.

На рис. 1 приведены полученные в работе [4] кривые приращения веса образцов при набухании их в MMA (кривая 1), в смеси ДАИФ и MMA (кривые 2 - 5) и в ДАИФ (кривая 6). В первом приближении изменения веса и объема образцов происходили симбатно. Там же было показано, что за время достижения максимального веса образца (≈ 100 мин) практически весь изначально находящийся в нем остаточный мономер ДАИФ успевает покинуть матрицу и перейти в диффузионную ванну. На основании этого был сделан вывод о том, что спад кривой набухания на рис. 1 обусловлен выходом из образца избыточно вшедшего мономера MMA. Обратный процесс сильно растянут во времени (1 сут) по сравнению с процессом набухания до максимального веса образца. Изменение начального соотношения MMA: ДАИФ в диффузионной ванне в сторону увеличения содержания ДАИФ приводит к сглаживанию максимума кривой набухания, а в чистом ДАИФ образец практически не набухает.

На рис. 2 представлены кривые набухания при последовательном перемещении из одной полимерной ванны (ММА) в другую (ДАИФ). Кривые набухания, проходя через минимум, возвращались к исходному весу. При этом время достижения равновесного состояния было значительно больше (50 сут), чем при набухании в MMA. Причиной такого поведения системы авторы работы [4] считают релаксационные изменения полимерной сетки под действием входящего мономера.

МОДЕЛЬНЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

В настоящей работе предлагаются физическая модель и математическое описание процессов диффузии и релаксации с учетом изменения при-

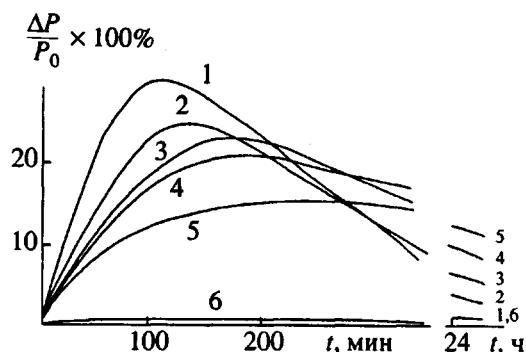


Рис. 1. Кинетические кривые набухания образцов гель-полимера ДАИФ. Состав ванны MMA : ДАИФ = 100:0 (1); 87.5:12.5 (2); 75:25 (3); 62.5:37.5 (4); 37.5:62.5 (5) и 0:100 об. % (6). Температура 20°C.

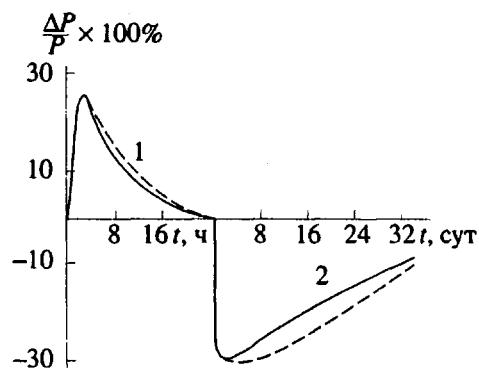


Рис. 2. Кинетические кривые набухания и обратного процесса: 1 — образец гель-полимера ДАИФ в ванне с MMA, 2 — тот же образец после стадии 1 в ванне с ДАИФ. Сплошная линия — теоретические зависимости, штриховая — экспериментальные. Диаметр образца 6 мм.

релаксации сорбционной способности полимерной сетки. Не имея возможности проанализировать реальные изменения, происходящие в фенополимерной сетке под действием входящего мономера, будем рассматривать весь процесс феноменологически как совокупность последовательных процессов: мономерный обмен на поверхности образца, диффузия в объеме образца, релаксация структуры полимерной сетки, дополнительная сорбция (десорбция) мономеров на границе, диффузия в объеме образца в связи с изменением граничного условия при релаксации.

Для удобства будем считать, что подвижные (способные к диффузии) мономеры, находясь в окружении полимерного каркаса, формально выступают в виде комплексов МП, где М — подвижный мономер, а П — неподвижный фрагмент полимерного каркаса. В начальный момент все мономеры сорта В, имеющиеся в образце, находятся в равновесии со своим полимерным окру-

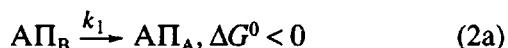
жением, т.е. образуют с ним комплексы типа ВП_В, где В — подвижный мономер сорта В, а П_В — фрагмент полимерного каркаса, находящийся в равновесии с В.

В процессе обмена мономеры сорта В выходят из образца в диффузионную ванну и на их место встают мономеры сорта А. В общем случае этот обмен не является эквимолярным, поскольку частицы электронейтральны. Однако всегда можно ввести такую шкалу концентраций, когда на место одного эквивалента вышедшего мономера приходит один эквивалент вошедшего. При этом гетерогенную реакцию на границе можно представить в виде

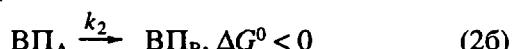


Попав внутрь полимерной сетки, мономеры А оказываются в окружении фрагмента полимерного каркаса П_В. Состояние П_В является равновесным, наиболее энергетически выгодным в комплексе с мономером В и не является таковым в комплексе с мономером А. В то же время под действием мономера А окружающий его фрагмент полимерного каркаса П_В изменяется и переходит в состояние П_А, равновесное по отношению к мономеру А. Этот процесс мы в дальнейшем будем называть релаксацией.

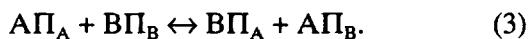
Покажем, что если релаксация является энергетически выгодным процессом, то при вхождении в матрицу мономеры сорта А будут диффундировать преимущественно по отрелаксировавшим фрагментам каркаса типа П_А, а выходящие мономеры сорта В — исключительно по неотрелаксировавшим фрагментам типа П_В. Пусть релаксация — необратимая, энергетически выгодная реакция ($\Delta G^0 < 0$) вида



для прямого процесса, когда пенетрантом является мономер А, и



для обратного процесса, когда пенетрантом является мономер В; k_1 и k_2 — константы скорости реакции. Очевидно, что при проведении прямого процесса мономер А может покинуть свое отрелаксировавшее окружение, а на его место придет мономер В.



На рис. 3. приведена энергетическая диаграмма релаксации сетки. Показано, что если изменение энергии Гиббса при релаксации ($\Delta G_A^0, \Delta G_V^0$) меньше нуля, то ΔG_f^0 реакции (3) больше нуля, а равновесие сильно сдвинуто в сторону исходных продуктов. Это означает, что при вхождении в матрицу мономеры сорта А будут стремиться находиться внутри отрелаксированного фрагмента каркаса типа П_А, а мономеры сорта В — внутри

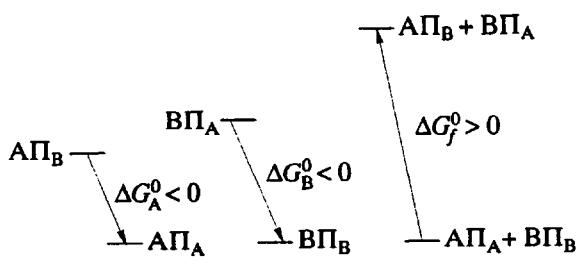


Рис. 3. Энергетическая диаграмма релаксационных процессов (2a), (2б) и реакции (3). Пояснения в тексте.

фрагмента типа Π_B . Отсюда следует, что молекулы A будут диффундировать преимущественно по фрагментам типа Π_A , а молекулы B – исключительно по фрагментам типа Π_B при входжении A в образец (условие I).

Внутри неотрелаксированного каркаса (все фрагменты в состоянии Π_B) процесс диффузии мономеров A подчиняется уравнению

$$I_1 = -D_1 \operatorname{grad} C_A,$$

а внутри отрелаксированного каркаса (все фрагменты в состоянии Π_A)

$$I_2 = -D_2 \operatorname{grad} C_A.$$

В общем случае подвижности мономера A внутри отрелаксированного и неотрелаксированного каркаса неодинаковы и $D_1 \neq D_2$.

Процесс диффузионного выхода из образца мономеров сорта B подчиняется уравнению Фика (1) с постоянным начальным $C_B(x > 0, t = 0) = C_B^0$ и граничным $C_B(x = 0, t \geq 0) = 0$ условиями и коэффициентом диффузии $D_B = \text{const}$. Общая концентрация частиц сорта A будет являться суммой концентрации A в форме 1 (в окружении неотрелаксированного каркаса) C_1 и концентрации A в форме 2 (в окружении отрелаксированного каркаса) C_2 . Частицы A в форме 1 и в форме 2 подвижны. Однако по условию I в процессе диффузии на место каждой ушедшей молекулы A в форме 2 приходит тоже молекула A. Таким образом, в результате диффузионных перемещений не происходит изменения концентрации фрагментов Π_A , а следовательно, и концентрации A в форме 2; C_2 возрастает исключительно вследствие релаксации, причем скорость образования AP_A линейно зависит от концентрации AP_B :

$$\frac{\partial}{\partial t} C_2(x, t) = k C_1(x, t), \quad x > 0, \quad (4)$$

где $k = k_1$. Весь прирост общего содержания A в каждом слое происходит в результате диффузии и приходится на увеличение концентрации C_1 . Поэтому с учетом разных подвижностей A в фор-

ме 1 и 2 и уменьшения C_1 при релаксации кинетические уравнения будут иметь вид

$$\frac{\partial}{\partial t} C_1(x, t) = D_1 \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_1(x, t) + D_2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_2(x, t) - k C_1(x, t), \quad (5)$$

$$\frac{\partial}{\partial t} C_2(x, t) = k C_1(x, t).$$

Если подвижности входящего мономера A в форме 1 и 2 различаются незначительно, то система уравнений (5) преобразуется к виду

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_A(x, t) &= D_A \frac{\partial^2}{\partial x^2} C_A(x, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} C_2(x, t) &= k C_1(x, t). \end{aligned} \quad (6)$$

Дальнейшее упрощение задачи для случая бесконечно быстрой релаксации или ее отсутствия приведет к рассмотрению случая диффузии по Фику. Аналитическое решение задачи (5), когда $D_1 \neq D_2$, представляет несомненный интерес и составит предмет дальнейших исследований.

ГРАНИЧНОЕ УСЛОВИЕ

Пусть при релаксации происходит изменение сорбционной способности полимерной сетки. Это будет приводить к тому, что на границе релаксации структуры будет сопровождаться либо сорбцией дополнительного количества входящего мономера A, если сорбционная способность увеличивается, либо десорбцией избыточного количества вошедшего мономера A, если сорбционная способность уменьшается. Для простоты рассмотрим случай, когда масштабы времени процессов сорбции–десорбции значительно меньше, чем процессов релаксации и диффузии. В этом приближении условие на границе будет иметь вид

$$\begin{aligned} C_2(x = 0, t = 0) &= 0, \quad C_1(x = 0, t = 0) = C_1^0, \\ \omega &= C_2^0/C_1^0, \quad C_2(x = 0, t \rightarrow \infty) = C_2^0, \\ C_1(x = 0, t \rightarrow \infty) &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

где C_1^0 – равновесная концентрация мономеров A в полимерной сетке типа Π_B , а C_2^0 – равновесная концентрация мономеров A в полимерной сетке типа Π_A . Если концентрация определяется по шкале эквивалентов, то тогда $C_B^0 = C_1^0$. В случае, когда в результате релаксации происходит увеличение сорбционной способности полимерной сетки по отношению к входящему мономеру A ($C_2^0 > C_1^0$), параметр $\omega > 1$, а при уменьшении сорбционной способности ($C_2^0 < C_1^0$) $\omega < 1$. В отсутствие кинетических ограничений со стороны процессов сорбции–десорбции изменение концентрации мономеров A в форме 1 и 2 на границе разде-

ла фаз определяется с учетом формулы (4) системой уравнений вида

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} C_1(x=0, t) &= -kC_1(x=0, t), \\ \frac{\partial}{\partial t} C_2(x=0, t) &= \omega k C_1(x=0, t). \end{aligned} \quad (8)$$

Решив систему уравнений (8) с учетом условия (7), получаем

$$\begin{aligned} C_1(x=0, t) &= C_1^0 \exp(-kt), \\ C_2(x=0, t) &= C_2^0 [1 - \exp(-kt)], \end{aligned}$$

откуда следует, что

$$C_A(x=0, t) = C_1^0 - (C_1^0 - C_2^0) (1 - \exp(-kt)), \quad (9)$$

В работе [5] было показано, что введение граничного условия (9) позволяет удовлетворительно описать зависимости аномальной сорбции воды полимерными материалами. Поэтому предположение об отсутствии кинетических ограничений со стороны процессов сорбции – десорбции и в нашем случае может оказаться приемлемым.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воспользуемся известными из литературы [6] решениями уравнения теплопроводности с экспоненциальным и с постоянным граничным условием. Для случая бесконечной пластины толщиной $2l$ решения системы уравнений (6) относительно C_A с граничным условием (9) и уравнения (1) относительно C_B с граничным условием $C_B(x=l, t \geq 0) = 0$ будут иметь вид

$$\begin{aligned} C_A &= C_1^0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \alpha \exp(-\beta) \right\} - \\ &\quad - [C_1^0 - C_2^0] \times \\ &\quad \times \left\{ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{16kl^2(-1)^n}{\pi(2n+1)} \frac{\exp(-\beta) \cos \alpha}{4kl^2 - D\pi(2n+1)^2} - \right. \\ &\quad \left. - \frac{\cos x \sqrt{k/D}}{\cos l \sqrt{k/D}} \exp(-kt) \right\}, \end{aligned} \quad (10)$$

где

$$\begin{aligned} D &= D_A, \quad k = k_1 \text{ и } \alpha = \pi \frac{(2n+1)}{2l} x, \\ \beta &= \frac{\pi^2 (2n+1)^2 D t}{4l^2}. \end{aligned}$$

$$C_B = C_1^0 \left\{ \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{2n+1} \cos \alpha \exp(-\beta) \right\}$$

Здесь $D = D_B$.

На рис. 4 приведены расчетные профили концентрации входящего мономера А при различных временах обработки. Можно видеть, что в случае уменьшения в процессе релаксации сорбционной способности полимерной сетки ($C_2^0 < C_1^0$) происходит уменьшение поверхностной концентрации пенетранта в образце. Сравнивая рис. 4а и 4б, можно заметить, что чем больше скорость релаксации (чем больше k), тем процесс отдачи пенетранта образцом начинается раньше и соответственно тем меньше избыточное количество пенетранта, успевшего войти в образец к этому моменту.

Изменение массы образца за счет изменения содержания мономера А находим, интегрируя выражение (10)

$$\begin{aligned} \frac{\Delta P_A}{m_A V} &= C_1^0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp(-\beta) \right\} + \\ &\quad + [C_1^0 - C_2^0] \left[\sqrt{\frac{D}{kl^2}} \exp(-kt) \operatorname{tg} \left(l \sqrt{\frac{k}{D}} \right) + \right. \\ &\quad \left. \sum_{n=0}^{\infty} \frac{16kl^2}{(2n+1)^2 \pi^2} \frac{\exp(-\beta)^{\pm}}{4kl^2 - D\pi^2(2n+1)} \right], \\ V &= 2Sl, \end{aligned}$$

где m_A – масса одного эквивалента молекул сорта А, S – площадь сечения пластины плоскостью, перпендикулярной диффузационному потоку в образце, V – объем образца. На рис. 5 изображены приведенные расчетные кривые относительного изменения веса образца за счет изменения количества вошедшего пенетранта. Действительно, кривые изменения веса образца проходят через максимум, если $C_2^0 < C_1^0$. Как показали расчеты (рис. 5), высота максимума определяется величиной отношения kl^2/D , известного из литературы [7] как число Дебора. Чем меньше величина отношения $z = kl^2/D$, тем высота максимума больше с физической точки зрения. Параметр z есть отношение масштабов времени диффузии l^2/D и релаксации $1/k$.

Очевидно, что если масштаб времени релаксации много больше масштаба времени диффузии (z – мало), то тогда процессы увеличения количества пенетранта в образце за счет диффузии и уменьшения его количества за счет релаксации разнесены во времени и практически не пересекаются. Поэтому в начальный период рост содержания пенетранта в образце, а также профили распределения пенетранта должны иметь фиксированный характер вплоть до практически полной замены мономеров в образце. Рост z за счет увеличения размеров образца будет приводить к сглаживанию и смешению максимума на кривой набу-

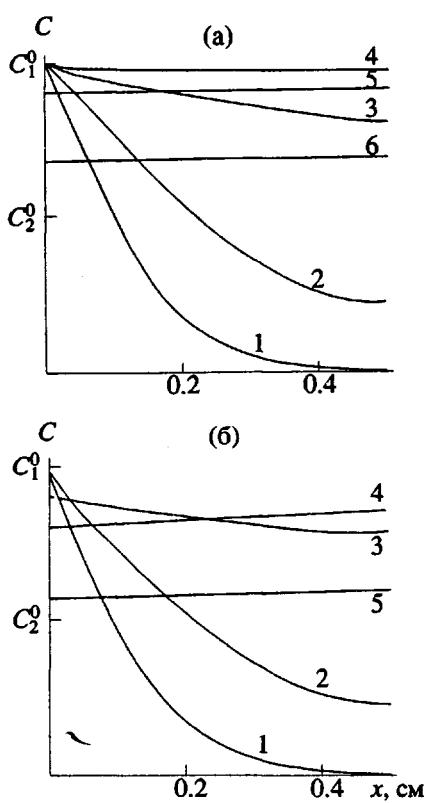


Рис. 4. Расчетные профили распределения пентранта в образце. Образец – пластина толщиной 10 м.м. $\omega = C_2/C_1 = 0.5$. $D = 1 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$; $k = 1 \times 10^{-6}$ (а) и $1 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ (б). Время обработки 1×10^3 (1); 5×10^3 (2); 2×10^4 (3); 5×10^4 (4); 2×10^5 (5) и 1×10^6 с (6).

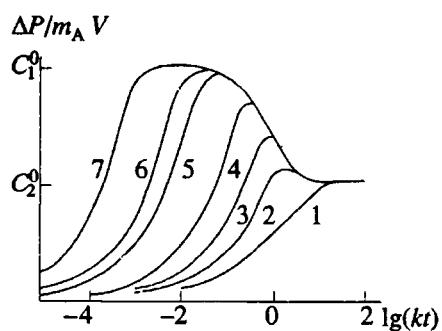


Рис. 5. Расчетные зависимости изменения во времени приведенный массы пентранта в образце. Образец – пластина толщиной 2l; $\omega = C_2^0/C_1^0 = 0.5$. Значение параметра z (число Дебора) 10^4 (1); 2.5 (2); 1.0 (3); 0.25 (4); 0.025 (5); 0.01 (6) и 0.001 (7).

хания в сторону больших времен. В случае, когда $z > 5$, а относительная погрешность экспериментального определения приведенной массы $\Delta P/m_A V$ больше, чем 5% от $(C_1^0 - C_2^0)$, то максимум невидим для экспериментатора (рис. 5, кривая 1).

Уменьшая размеры, можно добиться увеличения (вплоть до предельного значения) максимума на экспериментальной кривой набухания (рис. 5, кривые 2 - 6). Однако уменьшение размеров образцов ограничено техническими возможностями создания тонких полимерных пленок. Кроме того, реальный эксперимент ограничен по времени. Так, в случае очень медленного протекания релаксационных процессов в полимерной сетке можно просто не дождаться начала уменьшения веса образца. Например, если значение константы скорости реакции релаксации меньше, чем $1 \times 10^{-9} \text{ (с}^{-1}\text{)}$, то даже через полгода приведенный вес образца, ранее достигнув максимального значения, уменьшится не более чем на 1% от $(C_1^0 - C_2^0)$.

Понятно, что все сказанное выше относительно изменений количества пентранта в образце в процессе диффузии и релаксации может быть использовано для качественного описания полученных экспериментально кривых набухания в прямом и обратном процессах (рис. 2). Количественное сравнение расчетных (для пластин) и экспериментальных (для цилиндра) кривых набухания может быть выполнено, однако полученные при этом параметры процессов диффузии и релаксации будут иметь скорее оценочный характер.

В процессе расчета коэффициента диффузии мономера ДАИФ $D = 1.5 \times 10^{-5} \text{ (см}^2/\text{с)}$ было принято, что за 100 мин 95% молекул ДАИФ перешли в ванну с диффузантом, а погрешность эксперимента составляет 5%. Дальнейшие расчеты проводились в предположении, что коэффициенты диффузии мономеров ДАИФ и ММА равны между собой. В табл. 1 приведены рассчитанные в рамках предлагаемой модели значения констант скорости релаксации прямого и обратного процессов мономерного обмена, а также расчетные времена достижения максимального веса в прямом и минимального веса в обратном процессе. При проведении расчета за основу были приняты данные по времени достижения постоянного веса образца (через 1 сут после начала проведения прямого процесса и через 50 сут после перемещения образца в ванну с ДАИФ отклонения от равновесного состояния составляли не более 5%). На рис. 2 представлены расчетные кривые набухания и обратного процесса. Расчеты проведены с использованием оценочных значений параметров D , k_1 и k_2 , полученных ранее (табл. 1).

Очевидно, что расчетные кривые в целом повторяют экспериментально полученные зависимости (рис. 2). Практически совпадают расчетное и экспериментальное время достижения максимального (минимального) веса образца в прямом (100 - 120 мин) и в обратном (≈ 300 мин) процессах. Это свидетельствует в пользу предлагаемой модели. Результаты эксперимента (табл. 2) подтверждают теоретические выводы, что при увеличе-

Таблица 1. Результаты расчета параметров диффузии и релаксации прямой и обратной замены ДАИФ-MMA

Матрица	Пенетрант	D , $\text{см}^2/\text{с}$	K , с^{-1}	t_{\max} , мин	
				эксперимент	расчет
ДАИФ + МА	MMA	1.5×10^{-5}	4×10^{-5}	100	100
	ДАИФ	1.5×10^{-5}	8×10^{-7}	340	300

Таблица 2. Расчетные и экспериментальные значения времени достижения максимума кривой набухания для образцов разного размера

Диаметр образца, мм	t_{\max} , мин	
	эксперимент*	расчет
4	40	50
6	100	100
13	350	320

*Экспериментальные результаты получены Т.Л. Бухбиндером (публикуются впервые).

нии размеров образца происходит сглаживание максимума и его сдвиг в сторону больших значений времени. Растворение мономерной ванны MMA добавлением ДАИФ означает формальное уменьшение величины разности ($C_1^0 - C_2^0$), что приводит к сглаживанию максимума (рис. 1) и его вырождению за счет уменьшения количества обменивающихся мономеров.

Таким образом, предлагаемый подход дает удовлетворительное объяснение наличия экстремума на кривых набухания образцов в процессе мономерного диффузионного обмена; различного времени достижения максимального веса образца в прямом процессе и минимального веса образца в обратном процессе; значительных различий времени достижения максимального веса при набухании и времени протекания обратного процесса; влияния различных параметров (состава

мономерной ванны, размеров образца) на характер кривой набухания.

В процессе решения задачи (5) было сделано допущение, что коэффициенты диффузии входящего мономера, находящегося в окружении отрелаксированного и неотрелаксированного фрагментов каркаса, равны между собой. Как видно, это приближение не внесло значительной погрешности в расчеты при объяснении описанной в работе [4] аномальной сорбции мономеров гель-полимерной матрицей. Вероятно, это связано с меньшим масштабом времени диффузии по сравнению с релаксацией, когда образующиеся отрелаксировавшие фрагменты не успевают оказать влияние на процесс замены мономеров ДАИФ на MMA. На образцах большего размера вклад отрелаксировавших фрагментов полимерного каркаса в процесс формирования профиля концентрации может оказаться существенным в случае, если D_1 значимо отличается от D_2 . Как уже было сказано выше, аналитическое решение задачи (5), когда $D_1 \neq D_2$, представляет интерес и составит предмет дальнейших исследований.

Автор выражает благодарность В.И. Косякову, А.Ш. Тухватулину и Г.О. Карапетяну за ценные замечания, высказанные при обсуждении результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ohtsuka Y., Sugano T. // Appl. Optics. 1983. V. 22. N. 3. P. 413.
2. Галимов Н.Б., Косяков В.И., Тухватулин А.Ш. // Журн. техн. физики. 1980. Т. 50. № 3. С. 1347.
3. Кенунен Е.О., Кичаев А.В., Косяков В.И., Садиков С.Н., Тухватулин А.Ш. // Оптика и спектроскопия. 1988. Т. 63. № 2. С. 452.
4. Бухбиндер Т.Л., Косяков В.И., Тухватулин А.Ш. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 8. С. 631.
5. Репина Т.С., Дуфлот В.Р., Быстрицкая Е.В. // Тез. докл. Всесоюз. совещ. по полимерным оптическим материалам. Л., 1991. С. 84.
6. Карслу Г., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. М.: Наука, 1964.
7. Camera-Roda G., Sarti G.C. // Transport Theory and Stat. Phys. 1986. V. 15. N. 6/7. P. 1023.

Physical Model and Mathematical Description of Anomalous Sorption of Monomers in a Polymer Gel Matrix

M. V. Belyaev

State Technical University, Politekhnicheskaya Ul. 29, St. Petersburg, 195251 Russia

Abstract – An anomalous sorption of monomers in a polymer gel matrix, with an extremum on the weight gain curve of the sample, is described within the framework of a model assuming variation of the sorption ability of the matrix during relaxation. For this model, analytical expressions are obtained that describe the effects of sample size and diffusion bath composition on the kinetics of the relative sample weight variation. The model was applied to the interpretation of the general features of anomalous sorption of methyl methacrylate in a matrix comprising a partially polymerized blend of diallyl isophthalate with maleic anhydride.