

УДК 541.64:539.18

О ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ СЕТОК¹

© 2004 г. Е. Я. Денисюк*, Е. Р. Волкова**

*Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

614013 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

**Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

614000 Пермь, ул. Ленина, 13

Поступила в редакцию 28.07.2003 г.

Принята в печать 29.12.2003 г.

Фундаментальной транспортной характеристикой переноса растворителей в полимерных сетках является коэффициент проницаемости, который имеет тензорную природу и в общем случае зависит от концентрации жидкости и деформации материала. Рассмотрена общая структура тензора проницаемости для изотропных полимерных сеток. При малых деформациях материала он имеет шаровой вид и определяется скалярной функцией концентрации растворителя. Предложен метод, позволяющий оценивать величину коэффициента проницаемости полимерной сетки в равновесно набувшем состоянии по кинетической кривой свободного набухания. С его помощью экспериментально измерена проницаемость аморфных полиуретановых эластомеров по отношению к различным растворителям. Зависимость коэффициента проницаемости от объемной доли полимера хорошо описывается степенным законом, показатель которого весьма слабо зависит от свойств материала и растворителя.

Диффузионные явления переноса низкомолекулярных растворителей в высокоэластичных полимерных сетках – эластомерах и гелях, играют важную роль во многих процессах, связанных с их получением, переработкой и эксплуатацией. На основе общих принципов термодинамики и механики смесей показано [1, 2], что плотность диффузионного потока растворителя $\mathbf{j}$ в упруго-деформируемом материале в изотермических условиях определяется соотношением

$$\mathbf{j} = -n_1 \mathbf{K} \cdot \nabla \mu, \quad (1)$$

где n_1 – парциальная мольная плотность растворителя, а μ – его химический потенциал. Симметричный, неотрицательный тензор второго ранга $\mathbf{K}$ характеризует транспортные свойства материала и называется коэффициентом проницаемости. Тензорная природа коэффициента проницаемости объясняется тем, что в напряженно-деформируемом состоянии материал становится анизотропным, и

все его свойства, включая транспортные, оказываются зависящими от направления.

Аналогичное соотношение со скалярным параметром переноса получается при описании изотермических диффузионных процессов в газах, жидкостях и твердых телах в рамках классической термодинамики необратимых процессов [3]. Химический потенциал диффундирующего вещества в таких системах зависит только от его концентрации, поэтому градиент химического потенциала $\nabla \mu(n_1) = \mu'(n_1) \nabla n_1$ и выражение диффузионного потока можно записать в форме закона Фика $\mathbf{j} = -D \nabla n_1$, где коэффициент диффузии D является исчерпывающей транспортной характеристикой среды.

В случае полимерных сеток химический потенциал зависит от концентрации растворителя, деформаций полимерной матрицы и гидростатического давления [1, 2]. Поэтому попытка представить выражение (1) в терминах градиента концентрации растворителя неизбежно приводит к появлению дополнительных членов – градиентов деформаций и давления с соответствующими коэффициентными тензорными функциями второго и четвертого ранга. Последние, как и коэффи-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 02-03-32845).

E-mail: denisyuk@icmm.ru (Денисюк Евгений Яковлевич).

циент диффузии, – равноправные транспортные характеристики материала. Вполне очевидно, что практическая ценность такого представления весьма мала, а экспериментальное определение соответствующих параметров, являющихся тензорными функциями многих переменных – задача практически безнадежная. Эти соображения позволяют считать фундаментальной транспортной характеристикой высокоэластичных полимерных сеток коэффициент проницаемости, фактическим определением которого служит соотношение (1).

Коэффициент проницаемости зависит от концентрации растворителя и деформации материала [1]. В настоящее время нет теории, которая позволила бы установить эту зависимость, поэтому для определения коэффициента проницаемости необходимо обратиться к эксперименту.

В данной работе рассмотрена общая структура тензора проницаемости изотропных полимерных сеток. Показано, что проницаемость материала в неискаженном состоянии можно экспериментально исследовать по кинетике свободного набухания, используя связь между коэффициентом проницаемости и асимптотическими свойствами кинетической кривой набухания на заключительной стадии процесса. В работе измерен коэффициент проницаемости аморфных полиуретановых эластомеров по отношению к различным растворителям и на основе анализа полученных экспериментальных данных предпринята попытка установить его зависимость от концентрации растворителя и его свойств.

КОЭФФИЦИЕНТ ПРОНИЦАЕМОСТИ И МЕТОД ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Коэффициент проницаемости изотропного материала является тензорной функцией вида [1]

$$\mathbf{K} = \mathbf{K}(\hat{\mathbf{V}}, \phi) \quad (2)$$

Здесь ϕ – объемная доля материала, $\hat{\mathbf{V}}$ – мера деформации искажения формы материала. Она выражается через меру деформации Фингера $\mathbf{V}$ соотношением

$$\hat{\mathbf{V}} = \mathbf{V}/J^{2/3}, \quad (3)$$

где $J = (\det \mathbf{V})^{1/2}$ – инвариант меры Фингера, характеризующий изменение объема материала, вызванное поглощением растворителя. Мера деформаций Фингера – это положительный симметричный тензор второго ранга, главные значения которого равны квадратам относительных удлинений материала λ_k^2 вдоль главных направлений. Она широко используется при описании больших деформаций материала в нелинейной теории упругости [4].

Как известно, любое ортогональное преобразование материальной системы координат изотропного материала оставляет неизменным характер функциональной зависимости всех функций, входящих в уравнения состояния изотропного материала [4]. Полная ортогональная группа преобразований образует группу симметрии изотропного материала, а функции тензорного аргумента, обладающие указанным свойством, называются изотропными, и только такие функции могут описывать физические свойства изотропного материала [4]. Следовательно, тензор проницаемости изотропной полимерной сетки (7) должен быть изотропной функцией и на основании теоремы об изотропных функциях (доказательство которой имеется в работе [4]) может быть представлен в виде

$$\mathbf{K} = k_0 \mathbf{E} + k_1 \hat{\mathbf{V}} + k_2 \hat{\mathbf{V}}^2, \quad (4)$$

где $\mathbf{E}$ – единичный тензор, а скалярные функции

$$k_s = k_s(\Gamma_1, \Gamma_2, \phi) \quad (s = 0, 1, 2) \quad (5)$$

Здесь Γ_1, Γ_2 – первый и второй инварианты тензора $\hat{\mathbf{V}}$ соответственно:

$$\Gamma_1 = I_1(\hat{\mathbf{V}}), \quad \Gamma_2 = I_2(\hat{\mathbf{V}}) \quad (6)$$

В главных осях компоненты тензора проницаемости (4)

$$K_i = k_0 + k_1 \hat{\lambda}_i^2 + k_2 \hat{\lambda}_i^4 \quad (7)$$

$$(\hat{\lambda}_i = \lambda_i/J^{1/3}).$$

Отметим, что в выражении (4) отсутствуют слагаемые вида $\hat{\mathbf{V}}^n$ с показателем $n \geq 3$. Дело в том, что в силу теоремы Гамильтона–Кэли лю-

бой тензор второго ранга в трехмерном пространстве в степени $n \geq 2$ может быть выражен через сам тензор, его квадрат и его инварианты [4]. В частности, для меры деформаций $\hat{\mathbf{B}}$ справедливо уравнение $\hat{\mathbf{B}}^3 - \Gamma_1 \hat{\mathbf{B}}^2 + \Gamma_2 \hat{\mathbf{B}} - \mathbf{E} = 0$.

Соотношение (4) выражает тот факт, что единственной причиной анизотропии изотропного материала являются деформации искажения его формы. Последние два члена в уравнении (4) могут быть связаны с влиянием ориентационных эффектов, возникающих при деформировании полимерной сетки, на ее проницаемость. Отметим также, что представление коэффициента проницаемости в виде (4) делает его независимым от выбора отсчетного состояния, которое служит для определения деформаций материала и которое всегда необходимо фиксировать при описании конкретного процесса деформирования. В случае набухающих материалов выбор отсчетного состояния неоднозначен – в качестве его можно использовать любое неискаженное состояние материала [1]. Но физические свойства материала не должны зависеть от такого выбора, который носит субъективный характер, и это требование реализовано в представлении (4)–(5).

Отсюда следует, что любая теоретическая модель проницаемости полимерных сеток или экспериментальные результаты измерения коэффициента проницаемости, представленные в форме (4)–(5), характеризуют физические свойства системы полимер–жидкость. Все геометрические факторы, связанные с изменением размеров образца в процессе его деформирования и набухания и влияющие на кинетику процесса, а также произвол в выборе отсчетного состояния, учитываются в эволюционных уравнениях и начально-краевых условиях [1, 2]. Следуя “механической” аналогии, тензор (4) можно назвать тензором “истинной” проницаемости материала.

Таким образом, тензор проницаемости изотропного материала в общем случае полностью определяется тремя скалярными функциями трех переменных (5), и проблема его экспериментального определения сводится к нахождению этих функций. Однако, если материал находится в неискаженном состоянии, то мера дефор-

маций $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{E}$, а ее инварианты $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 3$. В этом случае коэффициент проницаемости (4) становится шаровым тензором вида

$$\mathbf{K} = K_0(\phi)\mathbf{E}, \quad (8)$$

где $K_0(\phi) = k_0(3, 3, \phi) + k_1(3, 3, \phi) + k_2(3, 3, \phi)$, и задача сводится к определению скалярной функции одной переменной $K_0(\phi)$.

Выберем равновесно набухшее состояние материала в качестве отсчетного и рассмотрим его малые деформации. В линейном приближении $\mathbf{B} = \mathbf{E} + 2\epsilon$ (ϵ – тензор малых деформаций) [4]. В этом же приближении, как следует из выражений (3),(6), $\hat{\mathbf{B}} = \mathbf{E} + 2\hat{\epsilon}$ и $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 3$, где тензор $\hat{\epsilon} = \epsilon - \frac{1}{3}\theta\mathbf{E}$, $\theta = I_1(\epsilon)$ – объемные деформации материала. Используя приведенные соотношения, тензор проницаемости (4) запишем в виде

$$\mathbf{K} = K_0(\phi)\mathbf{E} + O(\hat{\epsilon}) \quad (9)$$

На завершающей стадии свободного набухания материала $\hat{\epsilon} \rightarrow 0$ и $\nabla\mu \rightarrow 0$. Отсюда и из выражений (1), (9) видно, что кинетика набухания в данном случае главным образом определяется шаровой частью тензора проницаемости, и этим обстоятельством можно воспользоваться для экспериментального определения величины K_0 .

Рассмотрим процесс свободного набухания плоского образца высокоэластичного материала, сопровождающийся конечными деформациями. В одномерном приближении он описывается следующей системой уравнений и начально-краевых условий [2]:

$$\partial_t N_1 = \partial_x (D \partial_x N_1), \quad N_1 = N_1(x, t), \quad (10)$$

$$0 < x < h$$

$$N_1(x, h) = 0, \quad \partial_x N_1(0, t) = 0 \quad (11)$$

$$v(t) = \langle J^2(x, t) \rangle^{1/6} \quad (12)$$

$$\mu(N_1, v) = 0 \quad \text{при} \quad x = 0 \quad (13)$$

$$\mu = RT[\ln(1 - \phi) + \phi + \chi\phi^2 + Z^{-1}\phi_E^{4/3}\phi^{-1}v^{-4}] \quad (14)$$

$$\phi = \phi_E/J, \quad N_1 = V_1^{-1}(J - \phi_E) \quad (15)$$

$$D = v^4 J^{-2} K_x (N_1 \partial \mu / \partial N_1) \quad (16)$$

Здесь N_1 – мольная плотность растворителя, отнесенная к единице объема материала в равновесно набухом состоянии, которое используется в качестве отсчетного; $v(t)$ – продольное относительное удлинение образца; D – коэффициент диффузии растворителя; h – полутолщина набухшего образца; ϕ – текущая локальная объемная доля полимера; ϕ_E – объемная доля полимера в равновесно набухом состоянии; J – текущие локальные объемные деформации материала; K_x – поперечная компонента тензора проницаемости; μ – химический потенциал растворителя; χ – параметр Флори–Хаггинса; V_1, V_2 – мольный объем растворителя и субцепей полимерной сетки соответственно; $Z = V_2/V_1$ – безразмерный параметр. Угловые скобки здесь и далее означают операцию усреднения по толщине образца: $\langle \dots \rangle = h^{-1} \int_0^h \dots dx$.

Уравнение диффузии (10) записано в лагранжевой системе координат, которая связана с полимерной матрицей и “деформируется” вместе с ней в процессе набухания материала. Координата x направлена поперек образца. Продольное относительное удлинение образца $v = v(t)$ не зависит от координаты x и определяется соотношением (12), которое вытекает из уравнения механического равновесия [2]. Граничное условие (13) означает, что растворенная в материале жидкость и жидкая фаза на поверхности образца находятся в термодинамическом равновесии. Химический потенциал жидкой фазы принимается равным нулю, а химический потенциал растворителя в набухающем образце дается выражением (14) [2]. Соотношения (15) устанавливают связь между объемной долей полимера, концентрацией растворителя и объемной деформацией материала. Они вытекают из предположения о несжимаемости смеси, которое означает, что единственной причиной изменения объема материала является поглощение растворителя.

Диффузионный поток растворителя j_x^0 , отнесенный к единице площади образца в отсчетном состоянии, равен [2]

$$j_x^0 = -v^4 J^{-2} K_x N_1 \partial_x \mu \quad (17)$$

Химический потенциал растворителя в плоском образце, как следует из выражений (14) и (15), является функцией двух переменных N_1 и v . Но продольное удлинение образца v зависит только от времени, поэтому градиент химического потенциала $\partial_x \mu = (\partial \mu / \partial N_1) \partial_x N_1$ и диффузионный поток (17) можно записать в фиковском виде $j_x^0 = -D \partial_x N_1$, определив коэффициент диффузии соотношением (16). Благодаря этому уравнение диффузии (10) также приобретает фиковский вид.

Используя выражения (14) и (15), находим

$$N_1 (\partial \mu / \partial N_1) = RT \phi^2 \zeta(\phi, v), \quad (18)$$

где безразмерная функция

$$\zeta(\phi, v) = 1 - 2\chi(1 - \phi) + Z^{-1} \phi_E^{4/3} \phi^{-3} v^{-4} (1 - \phi) \quad (19)$$

Подставив уравнение (18) в (16), получим

$$D = RT \phi^2 (v^4 / J^2) K_x \zeta(\phi, v) \quad (20)$$

Вычислим значение коэффициента диффузии D_E в равновесно набухом состоянии материала. Это состояние служит отсчетным, поэтому $J = v = 1$, а $\phi = \phi_E$. Согласно выражению (8), поперечная компонента тензора проницаемости $K_x = K_0(\phi_E)$. Подставив эти значения в формулы (19) и (20), находим

$$D_E = RT \phi_E^2 K_0(\phi_E) \zeta_E, \quad (21)$$

где

$$\zeta_E = 1 - 2\chi(1 - \phi_E) + Z^{-1} \phi_E^{-5/3} (1 - \phi_E) \quad (22)$$

На завершающей стадии набухания объемные θ и продольные $\varepsilon_y = \varepsilon_z = \varepsilon$ деформации образца, определенные относительно равновесно набухшего состояния материала соотношениями

$$\theta(x, t) = J(x, t) - 1, \quad \varepsilon(t) = v(t) - 1, \quad (23)$$

являются малыми величинами, и это позволяет рассмотреть конечную стадию процесса в линейном по деформациям приближении. В результате линеаризации по θ и ε уравнение диффузии (10),

соотношение (12) и граничное условие (13) примут следующий вид:

$$\partial_t \theta = \partial_x (D_E \partial_x \theta), \quad \theta = \theta(x, t) \quad (24)$$

$$\varepsilon(t) = \langle \theta(x, t) \rangle / 3, \quad \theta(h, t) = 3\gamma \varepsilon(t) \quad (25)$$

Здесь

$$\gamma = -(V_1/3)(\partial \mu / \partial v) / (\partial \mu / \partial N_1) \quad (26)$$

В последнем выражении частные производные химического потенциала берутся при $\phi = \phi_E$ и $v = 1$. Используя формулы (14) и (26), находим

$$\gamma = \frac{4(1 - \phi_E)}{3[Z\phi_E^{5/3}(1 - 2\chi + 2\chi\phi_E) + 1]} \quad (27)$$

Подставив первое соотношение (25) во второе, условие на границе контакта материала с растворителем запишем в виде

$$\theta(h, t) = \gamma \langle \theta(x, t) \rangle \quad (28)$$

Краевая задача (24), (28) имеет решение

$$\theta(x, t)/\theta_E = \sum_{n=1}^{\infty} A_n \exp(-\alpha_n^2 D_E h^{-2} t) \cos(\alpha_n x/h), \quad (29)$$

где θ_E – максимальные объемные деформации, которые испытывает образец в процессе набухания; α_n – положительные корни характеристического уравнения

$$\alpha_n = \gamma \operatorname{tg} \alpha_n, \quad (30)$$

а коэффициенты A_n определяются начальными условиями.

По определению кинетическая кривая набухания образца

$$g(t) = m(t)/m_E = 1 - \langle \theta(x, t) \rangle / \theta_E, \quad (31)$$

где $m(t)$, m_E – текущая и предельная массы поглощенной образцом жидкости соответственно. Ограничившись первым членом ряда (29), получим ее асимптотическое уравнение на конечной стадии набухания

$$g(t) = 1 - C \exp(-\kappa t), \quad \kappa = \alpha_1^2 h^{-2} D_E \quad (32)$$

Здесь C – константа, α_1 – первый положительный корень уравнения (30).

Таким образом, значение коэффициента проницаемости материала в равновесно набухшем состоянии $K_0(\phi_E)$ можно определить с помощью следующей процедуры. Сначала необходимо установить величину коэффициента диффузии D_E . Для этого экспериментальную кинетическую кривую набухания удобно представить в координатах $t - \ln(1 - g)$, и по ее конечному участку, который согласно выражению (32) имеет вид прямой с угловым коэффициентом κ , определить величину параметра κ . Затем нужно вычислить γ (27), найти первый положительный корень α_1 уравнения (30) и рассчитать коэффициент диффузии D_E по формуле

$$D_E = \alpha_1^{-2} h^2 \kappa,$$

которая следует из второго уравнения (27). Напомним, что h – это полутолщина равновесно набухшего образца. И, наконец, вычислив величину ζ_E (22), с помощью выражения

$$K_0(\phi_E) = D_E / (RT\phi_E^2 \zeta_E),$$

вытекающего из соотношения (21), определить значение коэффициента проницаемости. Для расчета величин γ и ζ_E необходимо знать параметр Флори–Хаггинса и плотность химической сетки. Их можно измерить с помощью стандартных методов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Проницаемость исследовали на образцах аморфных пространственно сшитых эластомеров полибутadiенуретана (ПБУ) и полидиенуретан-эпоксида (ПДУЭ), которые были выполнены в виде дисков диаметром 35, толщиной 2 мм. Для изготовления ПБУ использовали промышленный форполимер СКУ-ДФ-2 ($M = 3.1 \times 10^3$), полученный обработкой олигобутadiендиола двойным избытком 2,4-толуиленидиизоцианата. Форполимер отверждали смесью полиоксипропиленetriола – Лапрола-3603 ($M = 3.6 \times 10^3$) и олигобутadiендиола ($M = 2.4 \times 10^3$) в мольном соотношении триола, диола и форполимера 0.5 : 0.5 : 1 (NCO : OH = 1.02). Эластомер ПДУЭ получали путем отверждения

олигодивинилизопренуретанэпоксида ($M = 5 \times 10^3$) бифункциональным олигодивинилкарбоксилатным олигомером СКД-КТР ($M = 3 \times 10^3$) в мольном соотношении 1.0 : 0.56. Образцы эластомеров отверждали в течение 4 суток при 80°C , затем их выдерживали не менее 30 суток при комнатной температуре.

Мольный объем цепей полимерной сетки эластомеров V_2 оценивали по модулю сдвига G набухшего до равновесия в толуоле образца по уравнению $V_2 = RTG^{-1}\phi_E^{1/3}$. Величину G определяли методом одноосного сжатия. В результате этих измерений было установлено, что $V_2 = 6.3 \times 10^{-3}$ для ПБУ и $V_2 = 16.4 \times 10^{-3}$ м³/моль для ПДУЭ.

Для каждого растворителя оценивали параметр Флори–Хаггинса $\chi = -\phi_E^{-2} [\ln(1 - \phi_E) + \phi_E + Z^{-1}\phi_E^{1/3}]$. Коэффициенты вязкости растворителей измеряли с помощью капиллярного вискозиметра.

Кинетику набухания образцов изучали гравиметрическим методом при $25 \pm 0.2^\circ\text{C}$ в различных растворителях: диоктилсебацinate (ДОС), диоктиладипинате (ДОА), дибутилсебацinate (ДБС), диоктилфталате (ДОФ), CCl_4 , толуоле, дибутилкарбитольформале (ДБКФ), диметиладипинате (ДМА), триацетине (ТА), трансформаторном масле (ТМ), диоктиловом эфире (ДОЭ), трибутилфосфате (ТБФ). Кинетические кривые набухания приводили к виду $g(t) = m(t)/m_E$, где $m(t)$, m_E – текущее и предельное значения массы поглощенной образцом жидкости соответственно.

Значение коэффициента проницаемости $K_0(\phi_E)$ для каждой пары эластомер–растворитель рассчитывали по конечным участкам ($g > 0.6$) кинетических кривых набухания с помощью описанного в предыдущем разделе метода.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Очевидно, что коэффициент проницаемости материала зависит от химической природы, молекулярной структуры и характера межмолекулярного взаимодействия как полимера, так и раство-

рителя. Нахождение этой зависимости – весьма сложная проблема статистической физики, которая вызывает значительные трудности уже на этапе построения адекватной теоретической модели. Тем не менее, используя полученные экспериментальные данные и простые физические соображения, можно попытаться установить связь между проницаемостью полимерных сеток и макроскопическими свойствами материала и растворителя и оценить характер зависимости $K_0(\phi)$. Для этого можно воспользоваться аналогией между процессами переноса растворителей в полимерных сетках и процессами фильтрации жидкостей в пористых средах.

Действительно, при достаточно больших степенях набухания материала процесс переноса растворителя в полимерной сетке носит коллективный характер, и в первом приближении его можно рассматривать как гидродинамическое течение в пористой среде, роль которой играет набухшая полимерная сетка. Макроскопическое описание движения жидкостей в пористых средах обычно производится в рамках закона Дарси [5]

$$\mathbf{U} = -k\eta^{-1}\nabla p, \quad (33)$$

где $\mathbf{U}$ – макроскопическая скорость фильтрации, p – давление, η – вязкость жидкости, k – коэффициент проницаемости пористой среды. Из сравнения выражений (1) и (33) нетрудно видеть аналогию между ними и физическим смыслом коэффициентов проницаемости полимерной сетки и пористой среды.

При интерпретации экспериментальных данных и результатов теоретического и численного моделирования процессов фильтрации в пористых средах часто используется формула Козени–Кармана [5], которая может быть записана в виде [6]

$$k = L^2/\xi, \quad (34)$$

где L – параметр, который имеет размерность длины и зависит от структуры пористой среды, а безразмерная величина ξ называется извилистостью и определяется как отношение средней длины линии тока микроскопического течения к толщине образца.

Транспортные характеристики эластомеров ПБУ и ПДУЭ

Эластомер	Растворитель	ϕ_E	χ	Z	$\eta \times 10^3, \text{Па} \cdot \text{с}$	$D_E \times 10^{11}, \text{м}^2/\text{с}$	$K_0 \times 10^{13}, \frac{\text{моль}}{\text{Па} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}$	$A \times 10^{17}, \text{моль/м}$
ПБУ	Толуол	0.181	0.28	60	0.617	30.2	48	3.8
	ТБФ	0.255	0.18	23	3.93	2.71	1.6	2.0
	CCl_4	0.184	0.32	66	1.07	17.6	30	4.4
	ДОС	0.318	0.14	14	22.1	0.676	0.24	2.8
	ДОЭ	0.462	0.57	21	3.76	1.16	0.45	2.4
	ДБС	0.267	0.13	19	9.31	1.67	0.82	2.6
	ДБКФ	0.316	0.26	18	9.36	0.974	0.44	2.2
	ДМА	0.411	0.58	36	3.32	1.32	0.82	2.8
	ТМ	0.433	0.53	21	20.7	0.361	0.15	3.7
ПДУЭ	Толуол	0.107	0.27	155	0.617	50.4	240	4.9
	ДОА	0.156	0.02	41	15.0	2.25	2.6	3.5
	CCl_4	0.0917	0.22	170	1.07	32.8	180	4.3
	ДОС	0.157	0.00	35	22.1	0.808	0.81	1.6
	ДОФ	0.181	0.15	41	8.2	0.71	0.80	0.9
	ДБС	0.161	0.13	49	9.31	3.29	4.5	4.0
	ДБКФ	0.291	0.46	47	9.36	1.89	1.9	7.8
	ДМА	0.654	0.93	94	3.32	2.26	0.59	6.6
	ТА	0.943	2.1	87	19.3	0.241	0.015	2.4

Примечание. Значения параметра A вычислены при $\beta = 2.55$.

В случае полимерной сетки наиболее вероятным кандидатом на роль масштабного параметра L является радиус корреляции, который равен среднему расстоянию между соседними контактами полимерных цепей. Согласно работе [7] для полимерных сеток, набухших в хороших растворителях, зависимость корреляционного радиуса от концентрации растворителя описывается скейлинговым соотношением $L \sim \phi^{-3/4}$. По данным численного моделирования [6], для изотропных стохастических пористых сред параметр извилистости $\xi \sim \phi$. Используя эти соображения и соотношения (33), (34), можно ожидать, что коэффициент проницаемости полимерных сеток по отношению к хорошим растворителям будет описываться выражением вида

$$K_0(\phi) = \eta^{-1} A \phi^{-\beta}, \quad (35)$$

где $\beta \approx 2.5$; A – константа, величина которой определяется структурой набухшей полимерной сетки

на масштабном уровне, определяемом корреляционным радиусом, поэтому для различных (хороших) растворителей она должна иметь весьма близкие значения.

Если эти предположения верны, то из уравнения (35) видно, что для разных (хороших) растворителей произведение вязкости на величину коэффициента проницаемости равновесно набухшей полимерной сетки определяется только степенью набухания материала и описывается универсальным соотношением

$$\eta K_0(\phi_E) = A \phi_E^{-\beta} \quad (36)$$

с константами A и β , имеющими для всех растворителей одни и те же значения. Этот вывод можно проверить экспериментально, если измерить проницаемость материала в равновесно набухшем состоянии по отношению к достаточно боль-

шой группе различных растворителей, а затем с помощью выражения (35) проанализировать зависимость полученных значений ηK_0 от ϕ_E . Если предположение окажется верным, тогда по полученным экспериментальным данным можно оценить параметры A и β .

Эти измерения были выполнены для эластомеров ПБУ и ПДУЭ и для растворителей, перечисленных в предыдущем разделе с помощью описанного выше метода. Анализ экспериментальных данных показал, что соотношение (36), а следовательно и (35), удовлетворительно описывают транспортные свойства эластомеров в широком диапазоне концентраций по отношению не только к хорошим, но и к плохим растворителям. Это видно из таблицы и рис. 1, на котором каждая экспериментальная точка соответствует различным парам эластомер–растворитель. Более того, для обоих эластомеров получены практически одинаковые значения степенного показателя β и довольно близкие значения параметра A . Расчет параметров β и A методом наименьших квадратов и оценка соответствующих 95% -ных доверительных интервалов, выполненная по методике, изложенной в работе [8], дали следующие результаты: $\beta = 2.55 \pm 0.37$, $A = (3.1 \pm 1.7) \times 10^{-17}$ моль/м. Следует отметить, что указанные доверительные интервалы характеризуют не только точность измерения физических величин β и A , но и являются количественной оценкой адекватности выражения (35) и гипотезы о слабой зависимости параметров β и A от свойств материала и растворителя. Величина доверительных интервалов и данные таблицы указывают на то, что эта зависимость хотя и является слабой, но она существует.

Полученные экспериментальные данные позволяют предположить, что соотношение (35) имеет более глубокий физический смысл, чем простая интерполяционная формула. Они свидетельствуют о том, процессы переноса низкомолекулярных растворителей в высокоэластичных полимерных сетках подчиняются определенным универсальным закономерностям, которые выражаются формулой (35). Очевидно, что для установления механизма этих закономерностей необ-

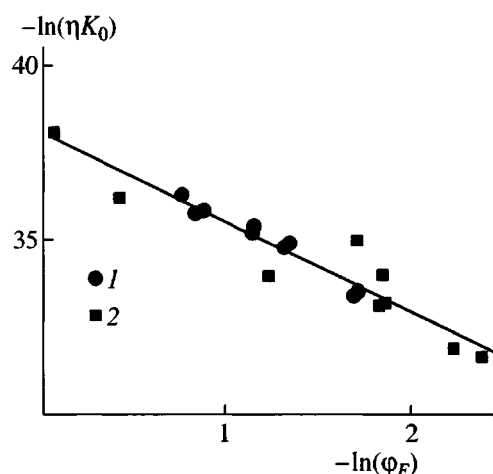


Рис. 1. Экспериментальные зависимости $\eta K_0(\phi_E)$ для эластомеров ПБУ (1) и ПДУЭ (2), представленные в логарифмических координатах. Сплошная прямая линия построена методом наименьших квадратов.

ходима микроскопическая теория, которая позволила бы установить связь параметров β и A с микроскопическими свойствами и структурой материала и тем самым раскрыть их физический смысл.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Прикл. механика и техн. физика. 1997. Т. 38. № 6. С. 113.
2. Денисюк Е.Я., Терешатов В.В. // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 1. С. 71.
3. Де Гроот С., Мазур П. Неравновесная термодинамика. М.: Мир, 1964.
4. Лурье А.И. Нелинейная теория упругости. М.: Наука, 1980.
5. Renard Ph., De Marsily G. // Adv. Water Resour. 1997. V. 20. № 5–6. P. 253.
6. Koronen A., Kataja M., Timonen J. // Phys. Rev. E. 1996. V. 54. № 1. P. 406.
7. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
8. Джонсон Н., Лион Ф. Статистика и планирование эксперимента в технике и науке. М.: Мир, 1980.

On the Permeability of Polymer Networks

E. Ya. Denisjuk* and E. R. Volkova**

**Institute of Continuum Mechanics, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Akademika Koroleva 1, Perm, 614013 Russia*

***Institute of Technical Chemistry, Ural Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm, 614000 Russia*

Abstract—A fundamental transport characteristic of the transfer of solvents in polymer networks is the permeability coefficient, which is a tensor quantity and depends on the concentration of the liquid and on the deformation of the material in the general case. The general structure of the permeability tensor for isotropic polymer networks is considered. At small deformations of the material, the tensor has a spherical form and is determined by the scalar function of the solvent concentration. A method is proposed for estimating the permeability coefficient of a polymer network in its equilibrium swollen state according to the kinetic curve of free swelling. The permeability of amorphous polyurethane elastomers with respect to various solvents is experimentally measured using this method. The dependence of the permeability coefficient on the molar fraction of the polymer is adequately described by the power law with the exponent depending on the properties of the material and solvent only to a very slight extent.