

ФЛУКТУАЦИИ ЧИСЛА УЗЛОВ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В НАБУХШЕМ ГЕЛЕ

Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б.,
Иржак В. И.

Любая химическая реакция, результатом которой является образование сетчатого эластомера, протекает, вообще говоря, в двух направлениях. До достижения равновесия одно из направлений реакции (образование узлов) преобладает над другим, а при равновесии обе противоположные реакции (образование и распад узлов) протекают с такими скоростями, что общая концентрация узлов в среднем остается постоянной. С точки зрения термодинамики можно говорить лишь о равновесной концентрации узлов, не рассматривая при этом сам ход реакции, приводящей к этому равновесию.

Вместе с тем в каждой конкретной точке системы концентрация узлов может испытывать флуктуации вследствие флуктуаций термодинамических параметров — локальных нарушений термодинамического равновесия вследствие теплового движения. В отличие от обычных низкомолекулярных жидкостей для эластомера кроме температуры и давления термодинамическим параметром состояния является также и деформация.

При термодинамическом описании упругих свойств эластомеров концентрацию узлов обычно считают постоянной величиной, пренебрегая при этом возможностью флуктуаций. Как показано в работе [1], учет флуктуаций числа узлов в сетчатом эластомере приводит к немонотонному характеру зависимости равновесных свойств деформированной сетки от внешних параметров. Ранее [2] было получено выражение для статистического распределения состояний набухшей эластомерной сетки, определяемых количеством межмолекулярных связей (узлов) в данный момент времени. Было установлено, что зависимость равновесного напряжения и равновесного набухания от деформации имеет резкие изломы, соответствующие началу интенсивного разрушения узлов. В отличие от уравнения Флори, температурная зависимость свободной энергии F при этом оказывается значительно более сложной. Помимо параметра взаимодействия полимер — растворитель, температура оказывает влияние на F через изменение модуля упругости сетки и равновесной плотности узлов. Ранее было замечено, что флуктуации числа узлов должны увеличивать неоднородность распределения деформаций в напряженной сетке даже в отсутствие растворителя [1]. В связи с этим можно было ожидать, что учет флуктуаций числа узлов может нетривиальным образом изменить картину набухания.

Цель настоящей работы — более детальное исследование температурной зависимости химического потенциала набухшей сетки в недеформированном состоянии.

Выражение для химического потенциала растворителя может быть получено дифференцированием свободной энергии F по числу молекул растворителя

$$\mu_1 = kT \left\{ \ln(1 - v_2) + v_2 + \chi v_2^2 + \frac{NV_1}{N_A V_0} \left[\frac{2}{3} \left(\lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) v_2^{1/3} - v_2 \right] \right\}$$

На рис. 1 представлена зависимость μ_1 от объемной доли полимера v_2 в набухшем геле при разных температурах. Параметр взаимодействия полимер — растворитель при этом считался не зависящим от температуры, т. е. растворитель оставался хорошим в термодинамическом смысле. Несмотря на это, как видно из рисунка, при $T < T_k$ характер кривых соот-

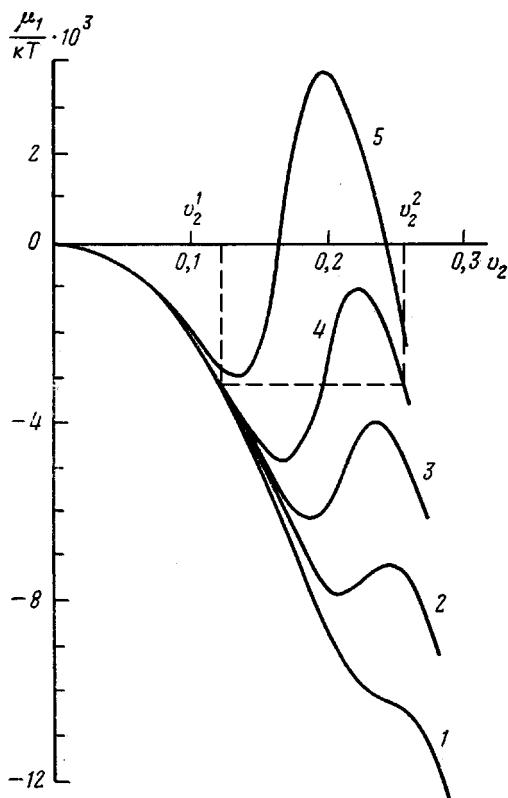


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость химического потенциала растворителя от объемной доли полимера при $T=400$ (1), 380 (2), 360 (3), 340 (4) и 300 К (5). $E_0=20$ кДж/моль, $S_0=-25$ Дж/моль·град, $N_0/V_0=10^{18}$ см⁻³

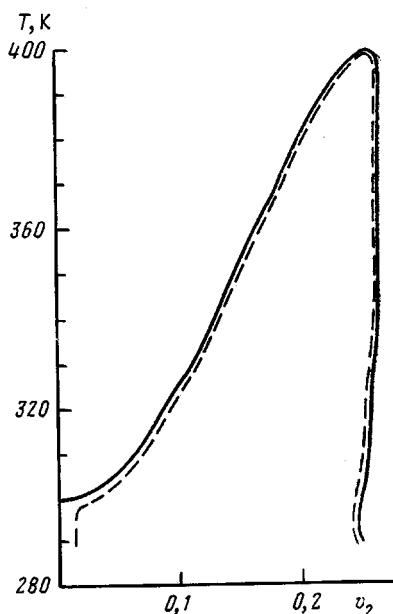


Рис. 2

Рис. 2. Фазовая диаграмма

ветствует появлению фазового перехода. Равновесие отвечает сосуществованию двух фаз v_2^1 и v_2^2 , различающихся равновесной концентрацией узлов, а следовательно, и объемной долей полимера в набухшем геле. Фаза v_2^2 соответствует максимальной концентрации узлов, а фаза v_2^1 — минимальной. Таким образом, учет возможности флуктуаций числа узлов приводит к тому, что сетка, образованная из полимера, даже хорошо совместимого с растворителем, при набухании в определенных условиях должна расслаиваться на две фазы, отличающиеся степенью спшивания.

Как видно из фазовой диаграммы, приведенной на рис. 2, с уменьшением T объемная доля полимера в более сплошной фазе начинает возрастать, а в менее сплошной убывать. При соответствующей T объемная доля полимера во второй фазе становится равной нулю, т. е. фактически мы имеем равновесно набухший гель с максимальным числом узлов и чистый растворитель. При этом v_2^2 становится равным соответствующему значению в уравнении Флори — Ренера. При более низких температурах равновесные значения v_2^2 могут быть достигнуты лишь при избыточном давлении растворителя.

Обсуждаемая фазовая диаграмма получена в предположении существования сетки как сплошной бесконечной молекулы. С этим связано то, что в пределе слабосплющая фаза вырождается в чистый растворитель. В реальной ситуации необходимо учитывать конечность длины цепей. При этом в силу статистического характера процесса спшивания [3] в слабосплющой фазе концентрация полимера всегда отлична от нуля. Учет конечной длины

цепей можно в первом приближении осуществить с использованием методов, изложенных в работе [4], связав выход золь-фракции с начальным ММР цепей и степенью сшивания. Выражая степень сшивания через среднюю концентрацию узлов, можно определить долю неспаренных молекул, которая будет увеличивать концентрацию полимера в фазе v_2^1 . На рис. 2 штриховой линией обозначена кривая, рассчитанная в предположении о монодисперсном начальном ММР цепей. Как видно, независимо от температуры объемная доля полимера в фазе v_2^1 при учете конечной длины цепей всегда остается отличной от нуля.

Рассмотренный в настоящей работе фазовый переход не связан с изменением взаимодействия полимер — растворитель, а обусловлен лишь изменением концентрации узлов. В этом отношении он в некоторой степени аналогичен так называемому ν -синерезису [5]. Очевидно, что учет температурной зависимости параметра χ может существенно усложнить картину и в некоторой температурной области даже привести к наложению двух фазовых переходов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
2. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 731.
3. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры (синтез, структура, свойства). М., 1979. 248 с.
4. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1966. 522 с.
5. Dusék K. // Chem. zvěsti. 1971. V. 25, P. 184.

Ярославский политехнический институт
Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.III 1987

УДК 541.64:547.244

ИЗУЧЕНИЕ КООРДИНАЦИОННОЙ И РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТЕЙ ЭЛЕМЕНТООРГАНИЧЕСКИХ ПЕРОКСИДОВ С ТРИАЛКИЛБОРОМ

Разуваев Г. А., Додонов В. А., Цветков В. Г.,
Аксенова И. Н., Новоселова Н. В., Лопатин М. А.

Системы, состоящие из устойчивых элементоорганических пероксидов (ЭОП) групп IV—V и алкилов бора, являются высокоеффективными низкотемпературными инициаторами полимеризации виниловых мономеров [1—3]. Методом ИК-спектроскопии с привлечением квантово-химических методов расчета установлено, что боралкил с пероксидом трет-бутила (ПТБ), а также с кремнийорганическими пероксидами образуют слабые комплексы; сделана количественная оценка комплексообразования [4]. Кинетическим [1, 5], а также методом ЭПР-спектроскопии с использованием спиновых ловушек [2, 6] показано, что в стадии генерирования радикалов принимает непосредственное участие виниловый мономер.

При изучении реакций термического разложения ЭОП подгруппы кремния в среде некоторых непредельных соединений обнаружено, что последние ускоряют разрыв кислород-кислородной связи пероксида [7]. При этом допускается на первой стадии образование комплекса ЭОП·олефин [8, 9].