

от 160 до 180° приводит к заметному снижению  $\bar{M}_n$  и  $\bar{M}_w$ ; значение же  $M_n$  практически не изменяется.

Все образцы ПЭ, полученные на окисно-хромовых, титан-магниевых и циркониевых катализаторах, характеризовались унимодальным и постоянным во времени ММР. Этот факт свидетельствует о том, что модификаторы в основном способствуют стабилизации активных центров выше указанных катализаторов и тем самым повышают их стационарную активность.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Буният-заде А. А., Плаксунов Т. К. Совершенствование технологии производства полиолефинов. М., 1986. С. 83.
2. Буният-заде А. А., Бабанова А. С., Бабаева М. А., Агарзаева С. Д. Тр. Всесоюз. научно-исслед. технол. ин-та по переработке низкомолекуляр. олефинов «Полиэтилен и композиции на его основе». М., 1987. С. 29.
3. Буният-заде А. А., Осипов Е. А., Азимова А. Б., Нейштадт Т. И. А. с. 450818 СССР // Б. И. 1974. № 43. С. 10.
4. Буният-заде А. А., Осипов Е. А., Азимова А. Б. Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 16. № 3. С. 722.
5. Фракционирование полимеров/Под ред. Кантова М. М., 1971. С. 444.
6. Гуревич В. Р. Дис. ... д-ра тех. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1977. 300 с.
7. Revillon A., Guyot A. // J. Chem. Phys. 1968. V. 65. P. 845.

Всесоюзный научно-исследовательский  
технологический институт по получению  
и переработке низкомолекулярных олефинов

Поступила в редакцию 21.08.89

УДК 541.64:536.7

© 1990 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

#### ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ПО ЭНЕРГИИ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНЫХ СВЯЗЕЙ НА ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ НАБУХШЕГО ГЕЛЯ

Теоретически исследовано влияние непрерывного распределения межмолекулярных связей по энергии на фазовое равновесие в набухшем геле и его механическое поведение. При расширении энергетического интервала распределения фазовая диаграмма смещается в область более высоких температур. С ростом ширины распределения область расстояния набухшей деформированной сетки на два различным образом деформированных состояния, появляющаяся вследствие учета флуктуаций числа узлов, сдвигается в сторону больших напряжений и деформаций. При большой ширине распределения эта область исчезает.

Механические свойства и набухание полимерных гелей, образованных «физическими» межмолекулярными связями (водородными, диполь-дипольными и т. д.) в значительной мере определяются термодинамическими параметрами таких узлов [1]. Ранее было показано [2, 3], что учет возможности термодинамических флуктуаций числа межмолекулярных связей позволяет получить распределение состояний полимерной сетки, на основании которого можно вычислить зависимость макроскопических свойств системы от внешних параметров: температуры, деформации, наличия низкомолекулярного растворителя. Было исследовано также фазовое равновесие в системе полимер – растворитель при различных значениях энергии и энтропии узлов физической сетки [4].

При проведении расчетов принимали, что каждый вид межмолекулярных связей характеризуется строго определенным значением энергии.

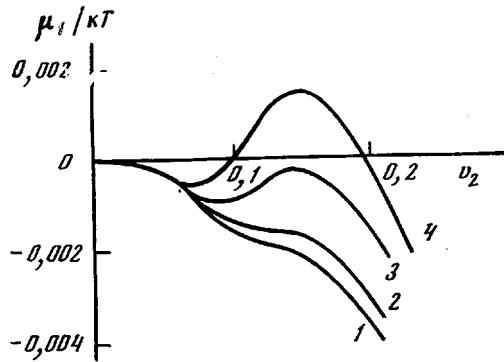


Рис. 1. Зависимость химического потенциала растворителя от объемной доли полимера в набухшем геле с равномерно распределенными физическими узлами в интервале  $\Delta E=20$ ,  $E_0=20$  кДж/моль,  $S_0=25$  Дж/моль·К,  $N_0/V_0=10^{19}$  см<sup>-3</sup> при  $T=400$  (1), 380 (2), 340 (3) и 300 К (4)

Вместе с тем особенностью реальных систем является то, что строго определенного значения энергии практически наблюдать не удается ввиду случайного характера распределения функциональных групп и образования межмолекулярных связей. В настоящей работе рассмотрен случай непрерывного распределения узлов по энергии и исследовано влияние ширины этого распределения на фазовое равновесие в набухшем геле и его механическое поведение.

Для учета непрерывного распределения узлов по энергии предложенный ранее [5] метод регуляризации уравнения равновесной концентрации узлов распространен на рассматриваемый в данной работе случай набухшего деформированного геля.

Уравнение для равновесного числа узлов набухшего деформированного геля имеет вид

$$\bar{N} = -\frac{N_0+1}{v_2^{(N_0+1)} e^{(N_0+1)x}-1} + \frac{1}{v_2 e^x - 1}, \quad (1)$$

где

$$x = \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) v_2^{-\frac{1}{2}} - 3 - \frac{E_0 - TS}{kT}.$$

Приняв во внимание, что в реальных полимерах энергию узлов следует характеризовать не строго определенной величиной, а некоторой непрерывной функцией распределения  $\Phi(E)$ , так что  $\delta N_0 = \Phi(E) \delta E$  есть максимально возможное число узлов, энергия разрушения которых лежит в бесконечно малом интервале от  $E$  до  $E + \delta E$ , заменив дискретные характеристики непрерывными в формуле (1),  $\bar{N} \rightarrow \delta \bar{N}$ ,  $N_0 \rightarrow \delta N_0$ ,  $E \rightarrow E$ ,  $S \rightarrow S(E)$ ,  $x \rightarrow x(E)$  и сделав математические выкладки, аналогичные выполненным в работе [5], получим выражение

$$\delta \bar{N} = \frac{(x + \ln v_2) v_2 e^x - v_2 e^x + 1}{(v_2 e^x - 1)^2} \delta N_0$$

Концентрация узлов  $\bar{n} = \bar{N}/V$  тогда имеет вид

$$\bar{n} = \int \frac{(x + \ln v_2) v_2 e^x - v_2 e^x + 1}{(v_2 e^x - 1)^2} \varphi(E) dE,$$

где  $\varphi(E) = \Phi(E)/V$ .

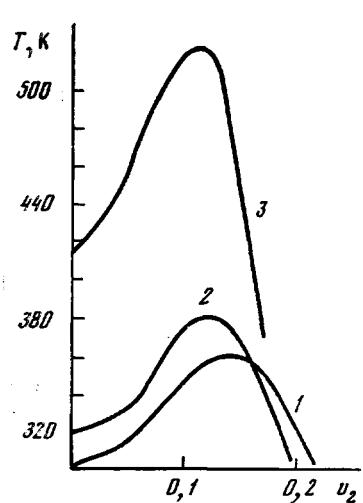


Рис. 2

Рис. 2. Фазовые диаграммы при ширине энергетического интервала 0 (1), 20 (2) и 40 кДж/моль (3)

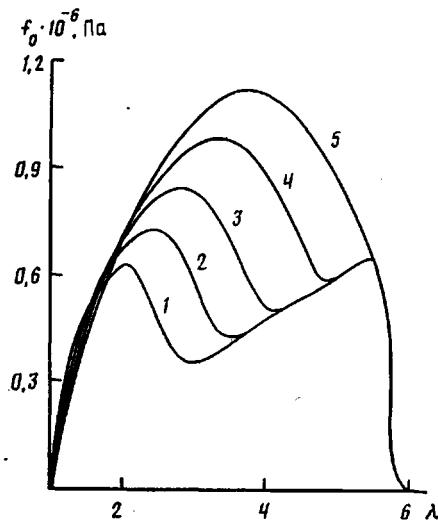


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость напряжения от деформации при ширине энергетического интервала распределения физических узлов 0 (1), 20 (2), 60 (3), 100 (4), 140 кДж/моль (5);  $E_{01}=20$ ,  $E_{02}=200$  кДж/моль;  $S_{01}=25$ ,  $S_{02}=100$  Дж/моль·К;  $n_{01}=5 \cdot 10^{19}$ ,  $n_{02}=10^{19} \text{ см}^{-3}$

При малой ширине энергетического интервала  $\varphi(E)=n_0\delta(E-E_0)$ , тогда вместо выражения (1) получим

$$\bar{n} = \frac{(x + \ln v_2) v_2 e^x - v_2 e^x + 1}{(v_2 e^x - 1)^2} n_0$$

Теперь предположим, что в некотором интервале энергии от  $E-\Delta E$  до  $E+\Delta E$  узлы распределены равномерно, т. е.  $\varphi(E)=n_0/2\Delta E$ , тогда

$$\bar{n} = \frac{n_0}{2\Delta E} \int_{E-\Delta E}^{E+\Delta E} \frac{(x + \ln v_2) v_2 e^x - v_2 e^x + 1}{(v_2 e^x - 1)^2} dE$$

Проинтегрировав, получим выражение для средней концентрации узлов с равномерным распределением по энергии

$$\bar{n} = \frac{n_0 k T}{2\Delta E} \left\{ \frac{x_2 + \ln v_2}{v_2 e^{x_2} - 1} - \frac{x_1 + \ln v_2}{v_2 e^{x_1} - 1} \right\},$$

где

$$x_1 = x + \frac{\Delta E}{kT}, \quad x_2 = x - \frac{\Delta E}{kT}.$$

Оценим теперь влияние ширины распределения узлов по энергии на фазовое равновесие в системе спицкий полимер – низкомолекулярный растворитель. Для этого в полученное ранее [6] выражение для химического потенциала растворителя в набухшей деформированной сетке вместе с  $\bar{N}$  подставим выражение для средней концентрации узлов, равномерно распределенных по энергии, тогда

$$\mu_1 = kT \left\{ \ln(1-v_2) + v_2 + \chi_1 v_2^2 + \frac{\bar{n} V_1}{N_A} \left[ \frac{2}{3} \left( \lambda^2 + \frac{2}{\lambda} \right) v_2^{\frac{1}{2}} - v_2 \right] \right\}$$

Как видно из рис. 1, характер кривых  $\mu_1(v_2)$ , как и в отсутствие распределения узлов по энергии, свидетельствует о наличии фазового рас-

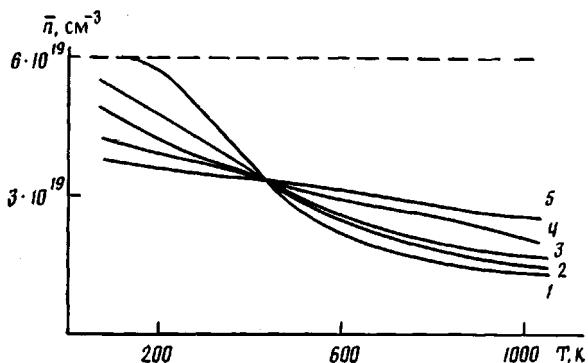


Рис. 4. Температурная зависимость средней концентрации узлов при ширине распределения 10 (1), 20 (2), 30 (3), 50 (4) и 90 кДж/моль (5)

слоения в системе. Фазовые диаграммы, полученные при разной ширине энергетического интервала распределения, приведены на рис. 2, из которого следует, что чем шире интервал распределения, тем выше ВКТР.

Теперь посмотрим, как отразится непрерывное распределение узлов по энергии на механическом поведении набухшего геля. Как показало исследование зависимости напряжения от деформации, в набухшей сетке, образованной химическими и физическими узлами, учет распределения физических узлов по энергии при небольших интервалах  $\Delta E$  не меняет характер кривых  $f_0(\lambda)$ . Однако область расслоения на два по-разному деформированных состояния, которая появляется вследствие учета флуктуаций числа узлов, сдвигается в сторону больших напряжений и деформаций с ростом ширины интервала распределения  $\Delta E$  (рис. 3). При значениях  $\Delta E$ , близких к энергии химических узлов, эта область вырождается.

Очевидно, как и повышение ВКТР, так и смещение петли на кривой  $f_0(\lambda)$ , являются следствием того, что с расширением энергетического интервала распределения появляется дополнительный вклад высоконергетической области спектра распределения узлов по энергии, что приводит к смещению в более высокотемпературную область температурной кривой среднего числа узлов (рис. 4).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Роговина Л. З., Слонимский Г. Л. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 6. С. 1102.
2. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 2. С. 106.
3. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 731.
4. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 216.
5. Соловьев М. Е., Раухваргер А. Б., Махонина Л. И., Королев Г. В., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 485.
6. Соловьев М. Е., Ивашковская Т. К., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 2. С. 144.

Ярославский политехнический  
институт  
Отделение Института химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
18.09.89