

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

**МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ ГЕЛЕЙ  
ПОЛИСТИРОЛА, ВОЗМУЩЕННЫХ И НЕ ВОЗМУЩЕННЫХ  
МЕХАНИЧЕСКИМ ПОЛЕМ**

Изучено фазовое равновесие гелей ПС с сеткой разной плотности в циклогексане в недеформированном состоянии, в условиях одностороннего растяжения и всестороннего сжатия. Обнаружен пульсирующий механизм фазового разделения студней, что проявляется в колебательном характере скорости их помутнения, выжимания растворителя, в немонотонном изменении их геометрических размеров, а также радиусов рассеивающих свет частиц.

Изучение фазовых равновесий полимерных систем – актуальная задача, поскольку процессы, связанные с возникновением новых фаз при производстве волокон и пленок, обусловливают свойства получаемых изделий. Эти процессы существенны также при проведении полимеризации или поликонденсации в среде растворителей и при адсорбции из растворов. Из теоретических работ [1, 2] следует, что при фазовом распаде далекие от равновесия открытые физико-химические системы обладают способностью к самоорганизации, т. е. к образованию диссипативных структур. Потоки энергии и вещества создают и поддерживают в открытых системах функциональный и структурный порядок, имеющий осциллирующий характер [1, 2]. В работах [3, 4] действительно были обнаружены осцилляции параметров кристаллической решетки при фазовом распаде пленок сплавов металлов, осциллирующее изменение со временем скорости роста частиц в расслаивающихся стеклах. Однако для полимерных систем такие сведения отсутствуют. В этой связи цель данной работы – детальное изучение механизма фазового разделения гелей ПС в циклогексане (ЦГ) с привлечением ряда методов, а также исследование влияния одноосного растяжения и сжатия гелей на процесс их фазового разделения.

Изучали прозрачные образцы спиртого дивинилбензолом (ДВБ) ПС цилиндрической формы, полученные полимеризацией стирола [5]. Величины ММ отрезков цепей между узлами сеток, определенные по методике [5], составляли:  $M_c = 5380, 4140, 2960, 2890, 2800$  и  $1710$ . Использовали ЦГ квалификации х. ч. Гели ПС готовили по методике [5].

Определяли температурные зависимости степени набухания, мутности и радиусов рассеивающих свет частиц (РСЧ) гелей ПС по методикам [5]. Геометрические размеры образцов определяли с помощью катетометра, а также с использованием устройства, схема которого приведена на рис. 1. Образец 1 на столике 2 помещали в термостатируемую ячейку с ЦГ. Подвижной якорь из ферромагнитного материала 3 соединяли с поверхностью образца посредством легкого стеклянного стержня. Изменение диаметра образца приводило к смещению якоря. При этом изменялось электромагнитное поле в зазоре между катушками  $L_1, L_2$  и соответственно сила тока, протекающего по их обмоткам. Изменение силы тока, пропорциональное смещению якоря, фиксировали микроамперметром. Погрешность измерения диаметра образцов составляла  $\pm 10$  мкм.

Для более детального анализа явления фазового разделения использовали температурные зависимости относительных приращений мутности  $\Delta t/t_0$ , объемной доли ПС  $\Delta \varphi_2/\varphi_2^0$  в гелях и относительного радиуса РСЧ  $r/r_0$ . Величины  $t_0, \varphi_2^0, r_0$  – значения мутности, объемной доли полимера, радиуса РСЧ в образце геля при  $323\text{ K}$ . В связи с тем что эти зависимости оказались немонотонными, значимость различий

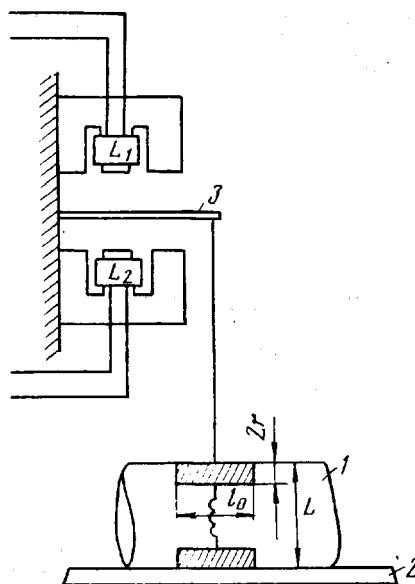


Рис. 1. Схема устройства для определения диаметра сту́дня

между ближайшими экстремальными значениями  $\Delta t/t_0$  оценивали по формуле

$$t_\alpha = \frac{\left| \frac{\Delta t}{t_0} (\max) - \frac{\Delta t}{t_0} (\min) \right|}{\left( \frac{2\sigma_{\Delta t}}{3t_0} \cdot 100 \right)^{1/2}},$$

где  $t_\alpha$  – критерий Стьюдента;  $\frac{\Delta t}{t_0}$  – (min), (max) – соседние минимальные и максимальные значения величины  $\Delta t/t_0$ ;  $\sigma_{\Delta t}$  – среднеквадратичное отклонение  $\Delta t$ , полученные обработкой результатов для трех образцов каждого студня.

Было установлено, что колебательный характер зависимости  $\Delta t/t_0 - T$  достоверен при уровне доверительной вероятности 0,95. Аналогично была установлена достоверность немонотонного характера температурных изменений  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$  и  $r/r_0$ .

Одноосное растяжение гелей ПС осуществляли по методикам I и II [5]. Для всестороннего сжатия гель помещали в прозрачную стеклянную ампулу с ЦГ, сжатие осуществляли с помощью поршня (методика III).

С понижением температуры возрастает объемная доля ПС в гелях, увеличивается мутность размера РСЧ и уменьшается диаметр образцов [5]. Это свидетельствует о выделении растворителя гелями из-за ухудшения сродства полимера к растворителю при охлаждении, т. е. наблюдается синерезис, приводящий к помутнению системы.

Следует отметить резко выраженный релаксационный характер синерезиса. Так, на рис. 2 приведены равновесные температурные зависимости концентраций ПС в геле и зависимости, полученные при разных скоростях охлаждения. Видно, что во всех случаях при понижении температуры наблюдается увеличение содержания ПС в гелях вследствие синерезиса из-за ухудшения термодинамического сродства между компонентами. Чем больше скорость охлаждения, тем меньше изменение концентрации ПС в гелях при понижении температуры. Релаксационный характер фазового разделения гелей обусловлен тем, что пространственная трехмерная сетка сшитых макромолекул препятствует выжиманию растворителя, поэтому чем больше скорость охлаждения, тем меньшее количество растворителя успевает перейти из геля в чистый растворитель.

Для более детального анализа фазового разделения гелей исследовали температурные зависимости относительных приращений  $\Delta t/t_0$ ,  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$  и относительного радиуса РСЧ ( $r/r_0$ ) (рис. 3). Видно, что эти зависимости имеют немонотонный, пульсирующий характер. Значения температур, при которых завершаются колебания относительного прира-

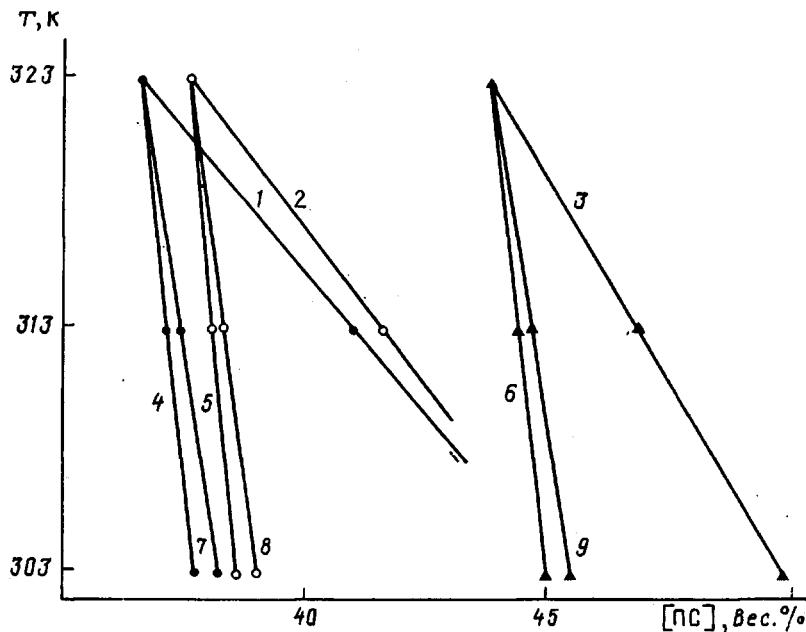


Рис. 2. Температурные зависимости концентрации ПС в гелях: равновесные (1–3) и полученные при скорости охлаждения 10 (4–6) и 5 К/ч (7–9) для гелей ПС с  $M_c=2960$  (1, 4, 7), 2890 (2, 5, 8) и 1710 (3, 6, 9)

щения мутности и наблюдается сильное его возрастание, равны или несколько выше температур резкого возрастания  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$  и  $r/r_0$ .

Исследование оптических свойств охлаждаемых студней в вертикально поляризованном свете показало, что при определенных углах поворота анализатора не наблюдалось равномерного распределения интенсивности прошедшего света по сечению образца: возникали темные полосы на светлом фоне, параллельные наибольшей оси образца. Это свидетельствовало о появлении оптической анизотропии при охлаждении, т. е. о неоднородном распределении механических напряжений по сечению образца, образующихся при выжимании гелем растворителя.

На рис. 4 приведены температурные зависимости диаметра образцов студней с разной плотностью сетки. Видно, что при понижении температуры уменьшение диаметра также имеет немонотонный, пульсирующий характер. Изменения величины диаметра при осцилляциях в  $>2$  раза превышают погрешность определения размеров образцов.

На рис. 5 приведены временные зависимости величин диаметра образцов гелей ПС, равновесно набухших при 323 К и затем помещенных в среду ЦГ при 283 и 298 К. Эти температуры ниже температуры фазового разделения  $T_{\text{ф.р}}$  гелей на 23 и 8 К соответственно. Видно, что и в данном случае зависимости  $d-t$  имеют пульсирующий характер.

Изучение температурных зависимостей  $\Delta t/t_0$ ,  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$ ,  $r/r_0$  гелей, деформированных по методикам I, II и III, показало, что изменение этих параметров с температурой также имеет колебательный, пульсирующий характер. Однако амплитуды колебаний  $\Delta t/t_0$  и  $\Delta\Phi_0/\Phi_2^0$  деформированных образцов больше, чем недеформированных. При этом также наблюдается корреляция температур, при которых возрастание  $\Delta t/t_0$  сопровождается увеличением  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$  и радиусом РСЧ. Температуры, начиная с которых прекращается колебательный характер изменения параметра  $\Delta t/t_0$  и наблюдается его резкое возрастание, отвечают  $T_{\text{ф.р}}$  гелей, при которых теряется молекулярная совместимость полимера с растворителем.

Эти данные свидетельствуют о колебательном, пульсирующем механизме фазового разделения гелей. При охлаждении студня в результате ухудшения термодинамического качества растворителя происходит его

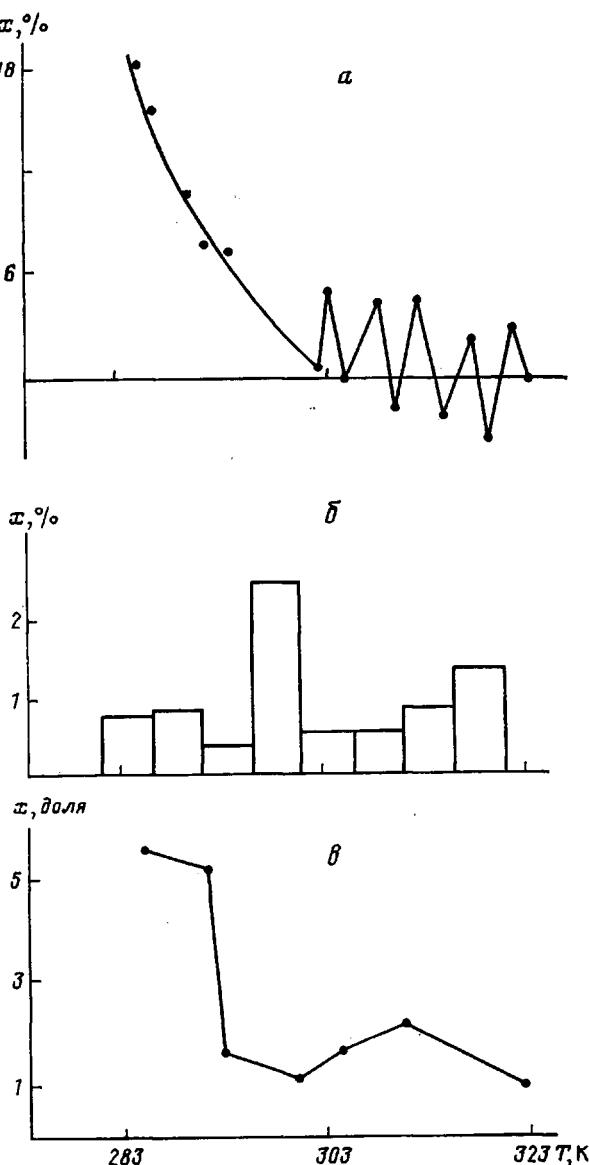


Рис. 3. Типичные температурные зависимости величин  $x = \Delta\tau/\tau_0$  (а),  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$  (б) и  $r/r_0$  (в)

выжимание из поверхностного слоя в большей степени, чем из внутреннего. О возникновении в гелях областей с разным содержанием полимера при синерезисе говорится и в работе де Женна [6]. Это приводит к сокращению размеров поверхностного слоя и, следовательно, сжатию внутреннего, что проявляется в уменьшении диаметра образца, увеличении объемной доли полимера в студне, размеров РСЧ и мутности. Поскольку студни постоянно охлаждаются с определенной скоростью, поверхностный слой сжимает внутренний в большей степени, чем это произошло бы при бесконечно малой скорости охлаждения. Поэтому следующая стадия — увеличение размеров внутреннего слоя, обусловленное упругими свойствами студня. Это приводит к поглощению растворителя, что проявляется в уменьшении приращений объемной доли полимеров для недеформированных гелей и даже в появлении отрицательных величин  $\Delta\Phi_2/\Phi_2^0$  для деформированных. В результате наблюдается кратковременное просветление образца и уменьшение размеров РСЧ.

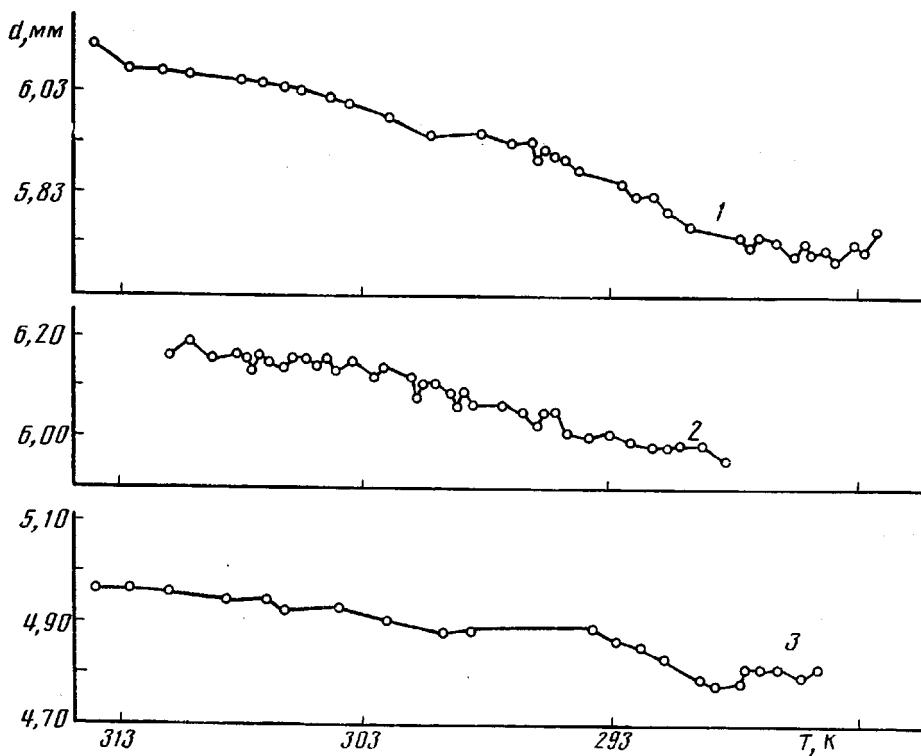


Рис. 4. Температурные зависимости диаметров студней с  $M_c=2890$  (1), 2960 (2) и 1710 (3)

Деформирование гелей повышает их упругие свойства, что приводит к более сильному (по сравнению с недеформированными гелями) отклику внутреннего слоя на сжатие его поверхностным и проявляется в увеличении амплитуды колебания величин  $\Delta t/t_0$ ,  $\Delta\varphi_2/\varphi_2^0$ . Стадии сжатия и растяжения, приводящие к неоднородному распределению механических напряжений, подтверждаются результатами исследования в поляризованном свете.

Дальнейшее охлаждение снова приводит к появлению стадий сжатие – растяжение и так продолжается до тех пор, пока во внутренних слоях образца сохраняются эластические свойства студня, уменьшающиеся вследствие удаления растворителя. При  $T_{\text{ф.р}}$  в результате потери молекулярной совместимости компонентов очередное сжатие внутреннего слоя внешним приводит к необратимому выжиманию растворителя, резкому возрастанию  $r/r_0$ ,  $\Delta\varphi_2/\varphi_2^0$ , т. е. к явному микрорасслаиванию.

Данные по изменению диаметра геля в результате смещения участков цепей ПС при синерезисе использовали для расчета коэффициента самодиффузии отрезков цепей ПС. Для этого в первом приближении применили соотношение:  $D \sim \bar{\Delta}^2/2\tau$  [7], где  $\bar{\Delta}^2$  – средний квадрат смещения за время  $\tau$ . При  $\bar{\Delta} \sim 30$  мкм за  $\sim 120$  с коэффициент самодиффузии ПС оказался равным  $D \sim 3,8 \cdot 10^{-12}$  м<sup>2</sup>/с, что по порядку величины хорошо согласуется с данными о коэффициенте самодиффузии ПС в концентрированных ЦГ-растворах вблизи  $T_{\text{ф.р}}$ , определенными методом ЯМР [8]. Для оценки порядка величины размеров участков цепей ПС, перемещающихся при синерезисе, использовали уравнение Эйнштейна [7]

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN_A},$$

где  $R=8,3$  Дж/моль·К;  $T \sim 300$  К;  $N_A=6 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>;  $\eta \approx 0,9 \cdot 10^{-3}$  Па·с – вязкость ЦГ при 298 К [9];  $2r$  – длина отрезка цепи. Рассчитанная ве-

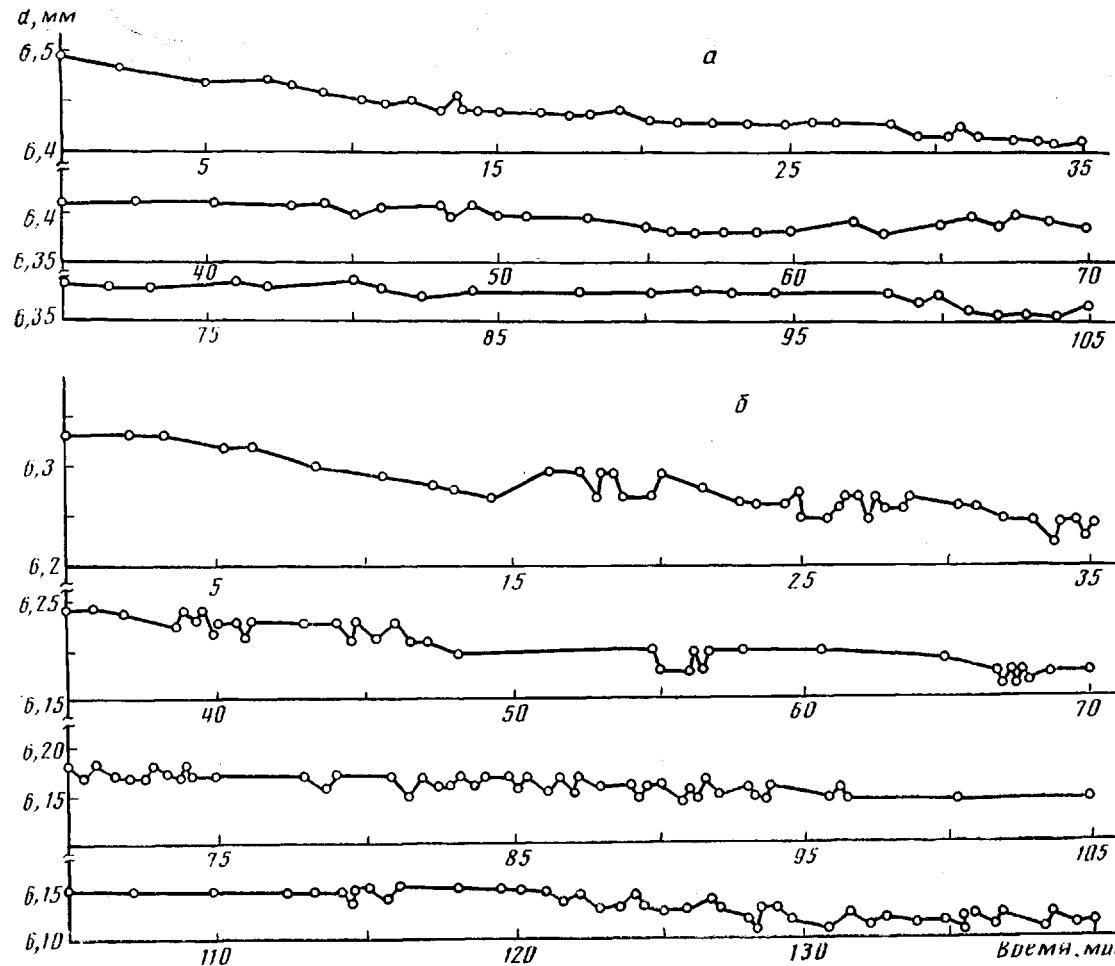


Рис. 5. Временные зависимости диаметра ступней с  $M_c=2890$  при 298 К (а) и с  $M_c=2960$  при 283 К (б)

личина  $2r \approx 130$  нм. Таким образом, синерезис гелей осуществляется в результате осциллирующих движений участков цепей ПС.

Частоту таких осцилляций  $v$  оценивали по формуле [10]

$$v = (1/2\pi) \sqrt{k/m},$$

где  $k$  – силовая постоянная;  $m$  – приведенная масса. Для ее расчета выделим в объеме геля два осциллирующих участка цилиндрической формы длиной  $l_0$ , диаметром  $2r$  и массой  $M$ . В этом случае приведенная масса

$$m = \frac{M \cdot M}{M+M} = \frac{M}{2}. \quad \text{Силовая постоянная } k = f/\Delta l, \text{ где } f \text{ – усилие, вызываю-}$$

щее деформацию геля на величину  $\Delta l$ . Согласно закону Гука, напряжение  $\sigma = f/S = E(\Delta l/L)$ , где  $S$  – площадь поперечного сечения деформируемого участка геля,  $L$  – диаметр этого участка;  $E$  – модуль упругости, равный  $(3RT\rho_0)/M_c$  [11], где  $\rho_0$  – плотность вещества геля. Отсюда

$$k = E \cdot \frac{S}{L} = \frac{3RT\rho_0 S}{M_c L} = \frac{3RT\rho_0 l_0 \pi}{M_c}$$

Масса осциллирующего участка геля  $M = \pi r^2 l_0 \rho_0$ ;  $M_c = 3 \cdot 10^3$ . Следовательно,

$$v = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{6RT}{M_c r^2}} \approx 1,7 \cdot 10^8 \text{ Гц}$$

Таким образом, синерезис гелей ПС осуществляется путем пульсирующих перемещений участков цепей ПС размером  $\sim 100-200$  нм с частотой  $v \sim 10^8$  Гц.

Авторы благодарят К. В. Ракова за участие в выполнении экспериментальной части работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Глендорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М., 1973. 280 с.
- Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 512 с.
- Морозова Э. В. // Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск, 1989. С. 36.
- Андропов В. М. // Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск, 1989. С. 99.
- Вшивков С. А., Раков К. В., Русинова Е. В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 618.
- Де Жени П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М., 1982. 368 с.
- Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., 1976. 512 с.
- Маклаков А. И., Скирда В. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 224 с.
- Краткий справочник физико-химических величин/Под ред. Равделя А. А., Пономаревой А. М. Л., 1983. 232 с.
- Сисухин Д. В. Общий курс физики. М., 1979. 519 с.
- Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. 544 с.

Уральский государственный  
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию  
25.12.90

S. A. Vshivkov, Ye. V. Rusinova

#### MECHANISM OF PHASE SEPARATION OF POLYSTYRENE GELS DISTURBED AND UNDISTURBED BY MECHANICAL FIELD

##### Summary

Phase equilibrium of PS gels having various density of a network has been studied in cyclohexane in the nonstrained state, in conditions of uniaxial stretching and omnidirectional compression. The pulsizing mechanism of phase separation of gels is observed manifesting in the vibrational character of the rate of their turbidity and solvent squeezing out and in the nonmonotonous change of their geometrical dimensions and radii of light scattering particles.