

УДК 541.64:536.7:542.954

© 1992 г. О. В. Никитин, Б. А. Розенберг

О ФОРМИРОВАНИИ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ  
В ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНОЙ  
СИСТЕМЕ

Развиты новые представления о механизме фазообразования в исходно гомогенных отверждающихся системах и создана количественная модель процесса фазового разделения, в основе которой лежит учет взаимного влияния растущих зародышей, согласно уравнениям неравновесной термодинамики. Показана принципиальная возможность ступенчатого протекания процесса фазообразования.

Широкое практическое применение ряда полимеров сдерживается их низкой вязкостью разрушения и стойкостью к ударным нагрузкам, что стимулирует поиск способов повышения ударной прочности таких полимеров. Одним из наиболее перспективных путей решения этой задачи является модификация полимеров каучуками. Структурные исследования таких материалов, а также исследования механизма их разрушения, выполненные в последние годы [1–4], показали, что повышение их вязкости разрушения и ударной прочности связано с наличием дисперсных каучуковых частиц в непрерывной фазе хрупкого полимера, при этом важную роль как фактора, определяющего эффект модификации, играет фазовая структура [5].

В понятие фазовой структуры мы вкладываем два аспекта: характер распределения эластомерной добавки в матрице (является ли эластомерная фаза непрерывной или дискретной) и морфология дискретной фазы, характеризуемая ее объемной долей и функцией распределения частиц по размерам. Поскольку непрерывная эластомерная фаза в матрице может быть образована лишь при достаточно высокой концентрации каучука ( $>15\%$  от общего объема), практическая значимость подобных систем невелика, так как при этом имеет место существенное понижение модуля упругости и теплостойкости модифицированной матрицы. Поэтому в настоящей работе мы будем рассматривать лишь модифицированные системы со сравнительно низкой концентрацией эластомерной добавки ( $<15$  об. %).

На средний размер и распределение частиц гетерофазы по размерам оказывают влияние как термодинамические, так и кинетические факторы [1]. В ранних работах [1, 6] обсуждено влияние на фазовую структуру подобных систем таких факторов, как природа, концентрация, молекулярная масса растворенного вещества и температура отверждения. Влияние совместимости исходных компонентов на характер фазовой структуры полимерных композиций изучали в работе [6], однако последующий анализ этого влияния позволил заключить [6–9], что оно в значительной степени опосредуется кинетикой отверждения системы.

Так, в результате увеличения скорости отверждения в пределах одного порядка (за счет добавки небольших количеств катализатора)

средний диаметр частиц уменьшался на 2 порядка, при этом также резко менялся характер распределения частиц гетерофазы по размерам [10]. Уже в ранней работе [5] было обнаружено совершенно нетривиальное явление – наличие бимодального распределения частиц эластомера по размерам. Позднее удалось показать и возможность получения модифицированных полимеров с полимодальным распределением частиц по размерам [6–10].

Вильямсом с сотр. [11–13] предпринята попытка объяснения этого явления сопоставлением скоростей роста и зарождения частиц гетерофазы. Авторы допустили, что при определенных условиях скорость роста частиц может стать меньше скорости их образования (нуклеации), что приведет к увеличению доли мелких частиц. Данная модель позволяет объяснить образование полимера с бимодальным распределением частиц гетерофазы по размерам, однако она принципиально не объясняет образование полимера с функцией распределения частиц по размерам, содержащей три и более моды.

Более перспективными нам представляются качественные соображения, предложенные ранее в работе [14]: фазовое разделение компонентов, связанное с реакцией отверждения, может протекать как затухающий периодический процесс, причем наступление такого режима возможно лишь при определенном соотношении скоростей химической реакции и взаимной диффузии компонентов  $D(t)$ . Уменьшение величины  $D(t)$  в ходе реакции сдерживает рост частиц гетерофазы и создает предпосылки для возникновения новой «волны» нуклеации. Критическим условием возникновения нового центра роста считается изменение знака производной пересыщения по времени  $d\gamma'/dt$  в точке локального максимума концентрации растворенного вещества (для определенности каучука)  $C_{\max}(r', t)$  с минусом на плюс

$$d\gamma'/dt = d[C_{\max}(r', t) - C_p(t)]/dt > 0,$$

где  $C_p$  – предельная растворимость каучука,  $r'$  – пространственная координата. Предлагаемая нами модель фазообразования основана на изложенном качественном представлении о течении процесса, учитывающем влияние уже растущих частиц на нуклеацию, и применима к широкому классу систем со следующими признаками: а) в исходном состоянии система гомофазна – в жидких олигомерах растворено сравнительно высокомолекулярное вещество с ограниченной термодинамической совместимостью (в нашем случае каучук); б) в результате непрерывного увеличения молекулярной массы отверждающейся матрицы каучук выпадает в виде сферических зародышей дисперсной фазы.

Рассмотрим квазидиодмерную модель, в рамках которой выделим подсистему, состоящую из двух одинаковых растущих частиц радиусом  $r$ , расположенных на расстоянии  $L$  друг от друга, и растворенного каучука. Будем полагать, что выделение тепла при присоединении молекул каучука к зародышу невелико и несущественно влияет на подвижность молекул в растворе. В силу этого предположения правомерно разделить подсистему на собственно зародыш и растворенный каучук и рассматривать лишь последний, поскольку именно его свойства определяют возможность образования зародыша. Поэтому в дальнейшем под подсистемой подразумевается растворенный каучук, причем не весь, а только «избыточный» как непосредственно связанный с зародышеобразованием. Ограничим данную подсистему цилиндрической поверхностью диаметром  $2r$  и длиной  $L-2r$  и не будем учитывать обмен вещества между выделенной подсистемой и системой в целом. Такую подсистему можно рассматривать как открытую в том смысле, что внешнее воздействие на нее изменяет  $D$  и  $C_p$ . Мы не учитываем обратное воздей-

ствие фазообразования на течение химической реакции ввиду его незначительности. Предположим, что данная подсистема подчиняется принципу Пригожина – Дефея [15], согласно которому при уменьшении энтропии в открытой системе образуется новая диссипативная структура, т. е. источник энтропии. Проверкой справедливости такого подхода и одновременно критерием возможности вторичной нуклеации может служить изменение знака производной энтропии по времени с плюса на минус в ходе фазового разделения.

В соответствии с работой [15] для рассматриваемой подсистемы справедливо выражение

$$\partial S / \partial t = \int (\partial S_v / \partial t) dV, \quad (1)$$

где  $dV = \pi r^2 dx$  – элемент объема,  $S$  – энтропия подсистемы и  $S_v$  – ее объемная плотность, определяемая по формуле [15]

$$\partial S_v / \partial t = (\mu / T) \operatorname{div}(\mathbf{j}) \quad (2)$$

Здесь  $\mu = \mu(x, t)$  – химический потенциал избыточного (сверххравновесного количества) растворенного каучука;  $T = \text{const}$  – температура (подсистема атермична);  $\mathbf{j}$  – вектор потока избыточной массы каучука вдоль подсистемы, вычисляемый из уравнения баланса масс

$$d\gamma / dt = -\operatorname{div} \mathbf{j}, \quad (3)$$

где  $\gamma = \gamma(x, t) = C(x, t) - C_p(t)$  – пересыщение,  $x$  – координата вдоль оси подсистемы.

Поскольку подсистема квазиодномерна ( $r \ll L$ ), положим  $\mathbf{j} = B^*(x, t) \mathbf{i}$ , где  $B^*(x, t)$  – некая скалярная функция,  $\mathbf{i}$  – единичный вектор, совпадающий с осью симметрии (ориентации)  $X$  подсистемы. Тогда из уравнения (3) имеем

$$B^*(x, t) = - \int (d\gamma / dt) dx \quad (4)$$

Учитывая, что  $(\mu / T) \operatorname{div} \mathbf{j} = \operatorname{div}[(\mu / T) \mathbf{j}] - \mathbf{j}(\mu / T)$ , и используя выражения (3) и (4), из формулы (2) получаем

$$\partial S_v / \partial t = (1/T) d(\mu B^*) / dx - (1/T) (\partial \mu / \partial x) B^* \quad (5)$$

Оба слагаемых в правой части этого уравнения имеют простой физический смысл: первое представляет собой внешний поток энтропии  $\partial_s S / \partial t$ , второе – производство энтропии в подсистеме  $\partial_v S / \partial t$  [15].

Выберем систему координат с центром в одном из зародышей, полагая их точечными ( $r \ll L$ ). Тогда из уравнений (1) и (5) следует

$$\partial S / \partial t = -\frac{1}{T} \mu(L, t) B^*(L, t) - \frac{1}{T} \int_L \frac{\partial \mu}{\partial x} B^*(x, t) dx, \quad (6)$$

так как  $B^*(0, t) = 0$ . По определению химического потенциала в приближении идеального раствора [16] для избыточного каучука

$$\mu(x, t) = RT \ln \left[ N_A \frac{C(x, t)}{C_p(t)} \right] + \Psi(p, T),$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $N_A$  – постоянная Авогадро и  $\Psi(p, T)$  – некая функция давления и температуры. Положим для простоты, что  $C(L, t) = C_p(t)$  (концентрация растворенного каучука на границе зародыш – раствор приравнивается к равновесной). После подст-

новки в уравнение (6) выражений для  $B'$  и  $\mu$  получаем

$$\partial_s S / \partial t = -R \left\{ \ln N_A + \frac{\Psi(p, T)}{T} \right\} \int_{-L}^L \frac{d\gamma(x, t)}{dt} dx \quad (7)$$

$$\partial_s S / \partial t = R \int_{-L}^L \frac{\partial C(x, t) / \partial x}{C(x, t)} \left[ \int_{-L}^x \frac{d\gamma(x, t)}{dt} dx \right] dx \quad (8)$$

$$\partial S / \partial t = -R \int_{-L}^L \left\{ \ln \left[ N_A \frac{C(x, t)}{C_p(t)} + \frac{\Psi(p, t)}{T} \right] \right\} \frac{d\gamma(x, t)}{dt} dx, \quad (9)$$

где фигурирующая в определении  $\gamma$  концентрация растворенного каучука  $C(x, t)$  получается при решении уравнения диффузии  $\partial C / \partial t = D(t) \partial^2 C / \partial x^2$ ;  $C(0, t) = C(L, t) = C_p(t)$ ;  $C(x, 0) = C_0$ ;  $C_p(0) = C_i < C_0$ .

Заметим, что данная модель справедлива не при всех кинетических условиях, а только при таких, где зародышеобразование и рост уже существующих зародышей протекают достаточно быстро, т. е. характерные времена этих процессов меньше времени реакции в растворе. Это справедливо для большинства случаев, когда фазовое расслоение в системе протекает по нуклеационному механизму.

Для расчетов по изложенной модели развития выделенной квазиодномерной подсистемы использовали экспериментальные данные по фазовому разделению в эпоксидно-каучуковых системах, полученные нами ранее [14]:  $C_0 = 37$  моль/л,  $T = 393$  К, расстояние между первичными зародышами  $L = 2 \cdot 10^{-3}$  см. Выбор значения  $L$  обусловлен тем, что в эксперименте [14] для конечного состояния системы среднее расстояние между зародышами всех поколений составляло 10 мкм, а для нашей модели расстояние  $L$  между зародышами первого поколения должно быть в 2–4 раза больше. Использовали также экспериментально полученные зависимости для коэффициента диффузии и растворимости

$$\begin{aligned} \ln D(t) &= -29,5\alpha^2 + 1,6\alpha - 23,9 \\ C_p(t) &= -92,68\alpha^3 + 134,033\alpha^2 - 65,909\alpha + 10,5 \\ \alpha(t) &= 0,147[\text{кат}]^{1,53}t, \quad t < t^* \end{aligned}$$

где  $\alpha(t)$  – конверсия (глубина превращения эпоксидных групп),  $[\text{кат}]$  – концентрация катализатора,  $t^*$  – момент времени, в который  $\alpha = 1$  (заканчивается реакция в системе).

Нами проведен расчет для  $[\text{кат}] = 0,034$  моль/л, поскольку при данном значении  $[\text{кат}]$  функция распределения частиц гетерофазы по размерам имела три моды (экспериментально обнаруженных максимума) [10, 14]. Значения коэффициента диффузии брали равными  $D' = k_a D$ , где  $k_a = p_1 p_2$  – параметр модели. Введение этого параметра обусловлено различием между квазиодномерностью модели и трехмерностью реальной системы (пространственный множитель  $p_1 \approx 3$ ), а также неточностью в экспериментальном определении [14]  $D(t)$  до двух порядков (множитель  $p_2$ ).

В том, что применение критерия Пригожина – Дефея оправдано, можно убедиться из данных рис. 1, где показана кривая  $\partial S / \partial t$ , рассчитанная по уравнению (9). В расчетах мы полагали, что при выполнении условия  $\partial S / \partial t = 0$  в точке максимума  $C(x, t)$ , т. е. при  $x = L/2$ , возникает зародыш второго поколения – новый источник энтропии. Появление нового зародыша означает, что из раствора изымается значительная часть каучука и, следовательно, резко уменьшаются флуктуации плотности каучука в растворе, амплитуда которых пропорциональна пере-

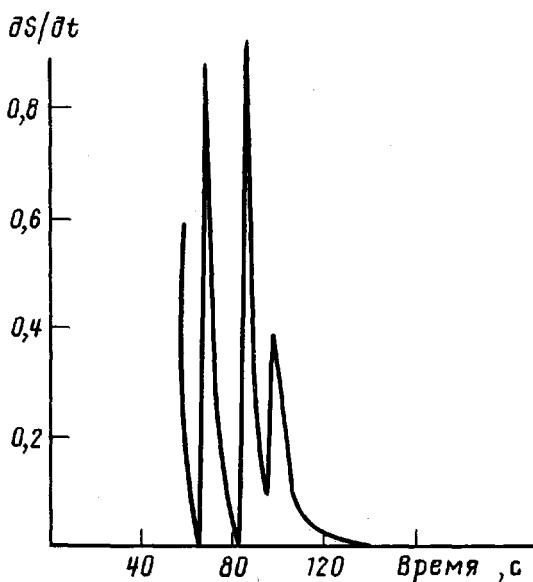


Рис. 1. Изменение суммарной энтропии  $\partial S / \partial t$  (в относительных единицах) в процессе эволюции модельной подсистемы.  $k_d = 16$ ,  $[kat] = 0,034$  моль/л

сыщению  $\gamma$ . Уменьшение амплитуды флюктуаций приводит к временной стабилизации подсистемы, т. е. к росту ее энтропии, что отражено на рис. 1. Отметим, что при  $t=t_*$  (на рис. 1  $t_* \approx 100$  с) функция  $\partial S / \partial t$  претерпевает скачок, не связанный с выполнением критерия  $\partial S / \partial t = 0$ ) ( $\partial S / \partial t$  не успевает достичь нуля). Он возникает оттого, что  $C_p(t_*) = 0$ ; при  $t=t_*$  прекращается внешнее воздействие на подсистему посредством уменьшения  $C_p$  (которое препятствовало достижению подсистемой равновесия). Это способствует стабилизации подсистемы. В общем случае  $t_* \neq t_*$ . Кроме того, в расчетах мы полагали  $\Psi(p, T) = 0$ , так как эта функция не влияет на характер изменения производной энтропии в подсистеме.

На рис. 2 показаны профили концентрации растворенного каучука для выделенной модельной подсистемы. При численном решении уравнения диффузии мы полагали в соответствии с принятым приближением, что появление нового зародыша означает мгновенное изменение  $\max_{x \in [0, L]} C(x, t) + C_p(t)$ .

Рисунок 3 иллюстрирует механизм диффузионного стока вещества на зародыши. Видно, что на начальной стадии пересыщение вблизи зародышей уменьшается всегда, тогда как в центре при этом оно может возрастать. Выполнение критерия Пригожина – Дефеля достигается благодаря замедлению стока растворенного каучука из центральной области подсистемы на частицы, что подтверждает качественные выводы, сделанные нами ранее [14]. Поскольку критическое условие  $\partial S / \partial t = 0$  выполняется дважды (рис. 1), в модельной подсистеме к окончанию процесса отверждения будет пять частиц трех поколений.

Таким образом, применение принципа Пригожина – Дефеля позволило показать, что зародышеобразование может протекать как затухающий периодический процесс и, следовательно, может объяснить полимодальность функции распределения частиц гетерофазы по размерам. Предлагаемый механизм зародышеобразования ввиду открывающейся возмож-

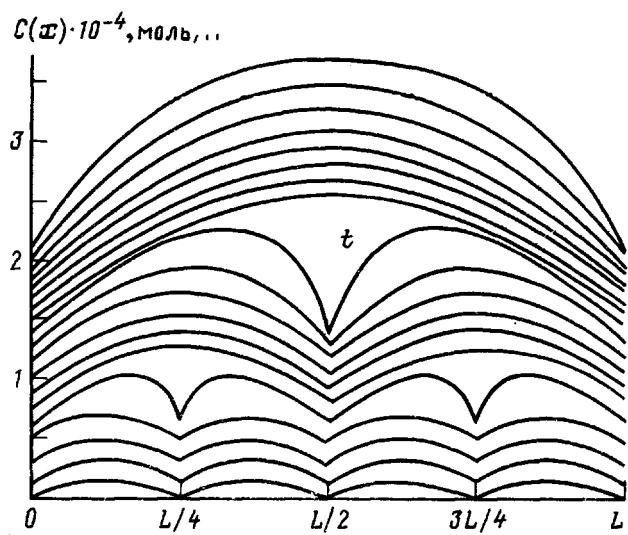


Рис. 2. Развитие профиля концентрации растворенного каучука во времени в модельной подсистеме.  $k_d=16$ ,  $[kat]=0,034$  моль/л. Интервал времени между двумя кривыми 10 с.

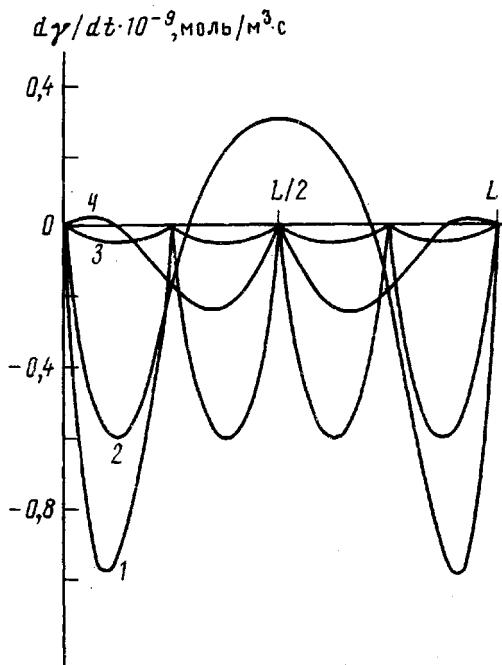


Рис. 3. Производная пересыщения  $d\gamma(x, t)/dt$  в модельной подсистеме. Кривые отвечают моментам времени: 1 - 60, 2 - 80, 3 - 100, 4 - 120 с;  $k_d=16$ ,  $[kat]=0,034$  моль/л

ности использования уравнения типа Фоккера — Планка может быть применен для предсказания фазовой структуры получаемых эпоксидно-каучуковых композиций.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1, 2. М., 1981.
2. Будтов В. П., Гандельсман М. И.//Докл. АН СССР. 1979. Т. 249. № 32. С. 380.
3. Волков В. П., Алексанян Г. Г., Берлин А. А., Розенберг Б. А.//Механика композитных материалов. 1984. № 2. С. 343.
4. Волков В. П., Алексанян Г. Г., Берлин А. А., Розенберг Б. А.//Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 756.
5. Rowe E., Riew C. // Plast. Engng. 1975. V. 31. № 3. P. 45.
6. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Чалых А. Е., Матвеев В. В., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 252. № 2. С. 402.
7. Волков В. П., Рогинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А.//Успехи химии. 1982. Т. 51. № 10. С. 1733.
8. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Богданова Л. М., Чалых А. Е., Розенберг Б. А.// Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 9. С. 1979.
9. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Кузав А. И., Чалых А. Е., Розенберг Б. А.//Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 2. № 5. С. 1020.
10. Рогинская Г. Ф., Волков В. П., Джавадян Э. А., Заспинок Г. С., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 630.
11. Moschiar S. M., Riccardi C. C., Williams R. J. J., Verchere D., Sautereau H., Pascault J. P.//J. Appl. Polymer Sci. 1991. V. 42. № 11. P. 717.
12. Williams R. J. J., Borrajo J., Adabbo H. E., Rojas A. I.//Rubber-Modified Thermoset Resins. Advances Chem. Ser. № 208/Ed. by Riew C. K., Gillham J. K. Washington. 1984. P. 195.
13. Vazquez A., Rojas A. I., Adabbo H. E., Borrajo J., Williams R. J. J.//Polymer. 1987. V. 28. P. 1156.
14. Рогинская Г. Ф. Дис. ... канд. хим. наук. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1983.
15. Николаис Г., Пригохин И.//Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 512 с.
16. Ландау Л. Д., Лишиц Е. М.//Курс теоретической физики. Т. X. Физическая кинетика. 2-е изд. М., 1979. С. 503.

Институт химической физики  
в Черноголовке  
Российской Академии наук

Поступила в редакцию  
22.05.91

O. V. Nikitin, B. A. Rozenberg

#### ON THE FORMATION OF THE PHASE STRUCTURE IN HARDENED POLYMER-OLIGOMER SYSTEM

##### Summary

New conceptions about the mechanism of the phase formation in the initially homogeneous hardened systems are developed. The quantitative model of the phase separation process is proposed based on the account of the mutual influence of growing nuclei following the nonequilibrium thermodynamics equations. The possibility of the step-wise proceeding of phase formation is shown.