

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. М. Е. Соловьев, Т. К. Ивашковская, В. И. Иржак

ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В ХИМИЧЕСКИ СЩИТОМ НАБУХШЕМ ПОЛИМЕРНОМ ГЕЛЕ

Теоретически исследовано влияние концентрации химической сетки на фазовое равновесие и коллапс равновесно-набухшего полимерного геля. С увеличением густоты химической сетки температура фазового перехода возрастает, а сам он становится выраженным в меньшей степени. При высокой концентрации химических сшивок коллапс исчезает совсем. Кроме того, обнаружено, что увеличение деформации приводит к росту степени набухания геля, и при некоторой критической деформации происходит деколлапс геля. Величина деколлапса с увеличением деформации растет. Если густота химической сетки настолько велика, что деколлапс в недеформированном состоянии не происходит, увеличение деформации может способствовать его появлению.

Фазовое равновесие в химически сшитых полимерных гелях имеет ряд существенных особенностей по сравнению с равновесием в несшитых полимерах. Это позволяет выделить данные системы в особый класс полимерных гелей [1]. Исследование фазового расслоения в таких системах постоянно привлекает внимание многих авторов, так как имеет важное теоретическое и практическое значение. В частности, явление микросинерезиса, в форме которого может происходить разделение на фазы в химически сшитых гелях, лежит в основе получения пористых полимерных материалов. Причем одним из факторов, влияющих на гетерогенность образующихся структур, является густота химической сетки. В последнее время интерес к ним возрос в связи с открытием Танакой коллапса ПАА-сеток, набухающих в смеси ацетона и воды [2]. Им было обнаружено, что размер коллапса и температура, при которой он происходит, также зависят от густоты химической сшивки.

Вместе с тем детальный теоретический анализ влияния химического сшивания на фазовое равновесие в набухшем полимерном геле не проводился. Цель настоящей работы — исследование на теоретической модели влияния концентрации химической сетки на фазовое равновесие и коллапс равновесно-набухшего полимерного геля.

Ранее было получено выражение для равновесного распределения состояния в набухшей полимерной сетке, содержащей межмолекулярные связи различной энергии [3]. Это распределение было получено в предположении, что набухший образец характеризуется заданной степенью деформации λ . Вместе с тем как впервые отметил Флори [4], экспериментальной ситуации соответствует в большинстве случаев набухание при постоянной абсолютной длине образца. Поэтому имеет смысл привести распределение к виду, отвечающему заданной абсолютной длине.

Пусть L_0 — длина ненабухшего недеформированного образца; L — длина набухшего деформированного вдоль оси x образца, тогда $\lambda_x = L/L_0$. Подставив $\lambda = \lambda_x v_2^{-1/3}$ в уравнение для энтропии набухшего деформированного

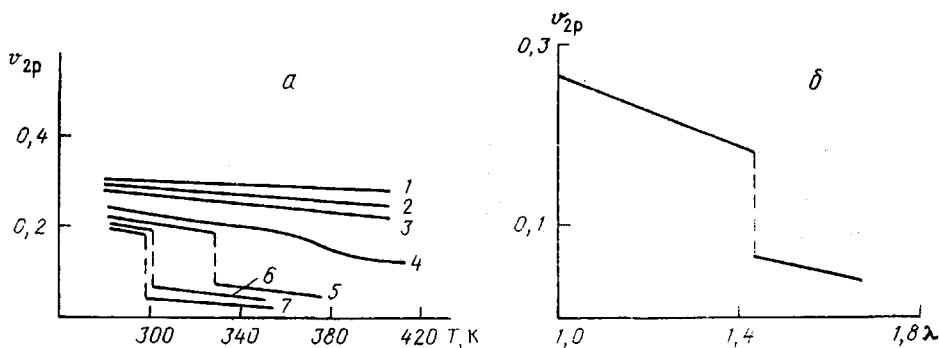


Рис. 1. Зависимость равновесной объемной доли полимера от температуры (а) и деформации (б). а: $E_\Phi=20$ кДж/моль, $S_\Phi=25$ Дж/моль·К, $\chi_1=0,3$, $n_x=10^{20} \text{ см}^{-3}$ (1), $8 \cdot 10^{19}$ (2), $5 \cdot 10^{19}$ (3), $2 \cdot 10^{19}$ (4), 10^{19} (5), $5 \cdot 10^{18}$ (6), 10^{18} см^{-3} (7). б: $E_\Phi=50$ кДж/моль, $S_\Phi=100$ Дж/моль·К, $\chi_1=0,33$, $n_x=10^{19} \text{ см}^{-3}$, $T=320$ К

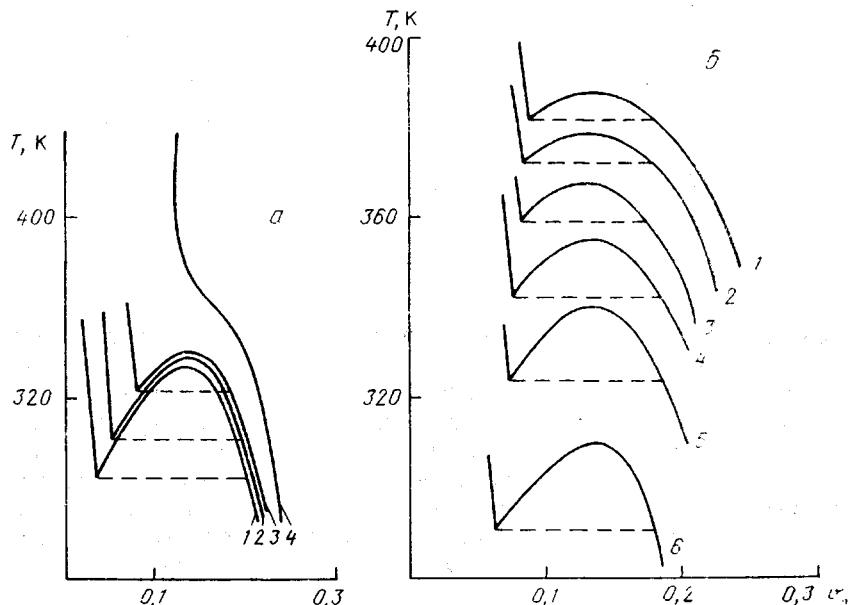


Рис. 2. Фазовая диаграмма набухшего геля при разной концентрации химических связок (а) и разной деформации (б). а: $E_\Phi=20$ кДж/моль, $S_\Phi=25$ Дж/моль·К, $\chi_1=0,3$, $\lambda=1$, $n_0=10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_x=10^{18}$ (1), $5 \cdot 10^{18}$ (2), 10^{19} (3), $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (4). б: $E_\Phi=50$ кДж/моль, $S_\Phi=100$ Дж/моль·К, $\chi_1=0,33$, $n_0=10^{20} \text{ см}^{-3}$, $n_x=10^{19} \text{ см}^{-3}$, $\lambda=1$ (1), 1,1 (2); 1,2 (3); 1,3 (4); 1,4 (5); 1,6 (6)

образца [3] и максимизировав ее, получим зависимость для статистического распределения состояний сетки, из которого следует выражение для свободной энергии рассматриваемой системы. Продифференцировав его по числу молекул растворителя n , при постоянном λ_x , получим иско-мую зависимость химического потенциала растворителя μ_1 от объемной доли полимера v_2

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

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

$$x = \lambda_x^2 + \frac{2}{\lambda_x v_2} - 3 - \frac{E - TS}{kT},$$

где χ_1 — параметр взаимодействия полимер — растворитель; \bar{n} — средняя концентрация межмолекулярных связей, n_0 — ее максимальное возможное значение; E, S — энергия и энтропия узлов соответственно.

На основании зависимости химического потенциала растворителя μ_1 от объемной доли полимера в набухшем геле могут быть построены фазовые диаграммы систем и зависимости равновесной степени набухания от

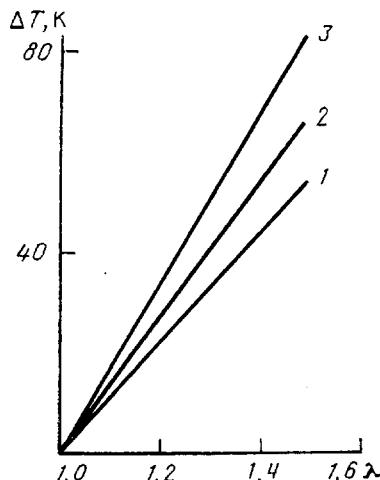


Рис. 3. Зависимость разности между ВКТР в недеформированном и деформированном состояниях от деформации при различной концентрации химических узлов: $E_\phi = 50$ кДж/моль, $S_\phi = 100$ Дж/моль·К, $\chi_1 = 0,33$, $n_x = 10^{19}$ см $^{-3}$ (1), $1,5 \cdot 10^{19}$ (2), $2 \cdot 10^{19}$ см $^{-3}$ (3)

температуры и деформации для гелей с различной густотой химической сетки n_x .

Как видно из рис. 1, а, для слабо спищих гелей характерным является резкий скачок степени набухания при определенной температуре или коллапс геля при охлаждении, связанный с фазовым переходом первого рода. С увеличением густоты химической сетки температура фазового перехода возрастает, а сам он становится выраженным в меньшей степени. Этот вывод качественно согласуется с экспериментальными данными работы [2] по влиянию густоты химической сетки на коллапс акриламидных гелей.

При достаточно высокой концентрации узлов химической сетки коллапс исчезает совсем, и зависимость равновесной объемной доли полимера от температуры $v_{2p}(T)$ становится гладкой.

Таким образом, коллапс и фазовое равновесие в химически спищих гелях можно наблюдать лишь в случае достаточно редкой химической сетки, когда концентрация ее не становится близкой к максимальной концентрации физических межмолекулярных связей.

Аналогичное температурное влияние на степень набухания геля оказывает деформация: с увеличением деформации степень набухания геля возрастает, а при некоторой критической деформации происходит деколлапс геля (рис. 1, б). Такая зависимость степени набухания от деформации наблюдалась экспериментально [5], а на возможность существования механически индуцированного деколлапса указывалось в работе [6].

Рассмотрим теперь фазовые диаграммы системы (рис. 2). Как видно, химическое спищание лишь уменьшает область существования фаз, но мало изменяет характер фазовой диаграммы. Этот факт отмечался и при экспериментальном исследовании фазового равновесия [7]. При высокой густоте химической сетки, как уже указывалось выше, фазовое расслое-

ние исчезает. С увеличением деформации ВКТР снижается, а область сосуществования фаз несколько расширяется. Величина коллапса (степень изменения объемной доли полимера) с увеличением деформации растет. Если же густота химической сетки настолько велика, что в недеформированном состоянии коллапс не происходит, то увеличение деформации может способствовать его появлению. Если при некоторой температуре гель в недеформированном состоянии находится в области фазового расслоения (в области помутнения), то в результате деформации его фазовая диаграмма сместится вниз, и он может быть переведен в область гомогенного состояния, т. е. просветлеть. Именно такую картину наблюдали авторы работы [7], когда мутные гели полистирола после деформации светлели, а после снятия нагрузки вновь становились мутными. Зависимость разности между ВКТР в недеформированном и деформированном состояниях от деформации линейна с углом наклона, возрастающим с увеличением степени сшивания (рис. 3), что хорошо согласуется с экспериментальными данными работы [7].

Экспериментально, однако, можно наблюдать и другой случай, когда прозрачный гель мутнеет в результате деформации. Это может произойти для достаточно сильно сшитого геля, не расслаивающегося без деформации. Если до деформации он находился существенно ниже фазовой кривой, то в результате деформации его фазовая диаграмма переместится, и на ней, как было отмечено выше, может возникнуть область фазового расслоения, что и приведет к помутнению.

Таким образом, предложенный подход к рассмотрению фазового равновесия в химически спицтых гелях позволяет описать их состояние в широком диапазоне концентраций, температур и деформаций, что имеет важное практическое значение в таких процессах, как получение полимерных пористых материалов и волокон.

Список литературы

1. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 255 с.
2. Tanaka T. // Polymer. 1979. V. 20. № 11. P. 1404.
3. Соловьев М. Е., Иващенко Т. К., Раухваргер А. Б., Иржак В. И. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 10. С. 731.
4. Flory P. J., Rehner J. // J. Chem. Phys. 1944. V. 12. № 10. P. 412.
5. Кузьминский А. С., Сурдугович Л. П., Губеладзе К. М., Тихонова Л. В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2217.
6. Хохлов А. Р. Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. М.: МГУ, 1983.
7. Вшивков С. А., Лубягин М. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.

Ярославский политехнический
инstitut
Institut химической физики
АН СССР, Черноголовка

Поступила в редакцию
22.05.91