

УДК 541.64:536.7

ТЕРМОДИНАМИКА ФАЗОВОГО РАСПАДА В ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРАХ

© 1993 г. Ю. М. Лотменцев, Д. В. Плешаков

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
123514 Москва, ул. Героев панфиловцев, 20*

Поступила в редакцию 26.11.92 г.

Проведен анализ термодинамических условий фазового равновесия при распаде пластифицированных сетчатых полимеров. Объемные изменения сшитого полимера, связанные с выделением из него части пластификатора, существенно влияют на термодинамические условия равновесия. Увеличение плотности сетки способствует значительному росту количества пластификатора, совместимого с сетчатым полимером. Ухудшение термодинамического качества пластификатора может приводить к коллапсу пластифицированной полимерной сетки, в результате чего термодинамическая устойчивость системы резко ухудшается.

Пластифицированные сетчатые полимеры в зависимости от способа их получения делятся на сетки первого и второго типа. Сетки первого типа получают путем набухания в пластификаторе предварительно сшитого полимера. Термодинамика фазового равновесия в пластифицированных сетках первого типа описывается известным уравнением Флори–Ренера [1]. Сетки второго типа получают путем пластификации линейного полимера с последующим его сшиванием или путем проведения реакции полимеризации мономеров непосредственно в среде пластификатора с добавлением необходимого количества сшивающего агента. В работах [2 - 4] было показано, что уравнение Флори–Ренера неприменимо к сеткам второго типа и была развита альтернативная теория их набухания.

В настоящей работе сделана попытка рассмотреть условия фазового равновесия, возникающие при фазовом распаде наиболее важных в практическом отношении пластифицированных сеток второго типа. В тех случаях, когда пластификация линейного полимера и его последующее сшивание проводится в условиях полной термодинамической совместимости компонентов (т.е. при температурах выше ВКТС для систем с ВКТС) формируется практически ненапряженная сетка, клубки субцепей которой принимают конформацию, отвечающую максимальной энтропии. При уменьшении взаимной растворимости компонентов, например при понижении температуры, в результате фазового распада системы и выделения из пластифицированной сетки избыточного пластификатора уменьшается объем сетки и среднее расстояние между ее узлами. Клубки субцепей переходят в конформацию с меньшей энтропией, что равносильно появлению отрицательных напряжений. Как было отмечено в работах [5, 6], возникновение отрицательных напряжений при-

водит к увеличению равновесного содержания пластификатора в сетках второго типа по сравнению с аналогичной системой, содержащей линейный полимер.

Завершение процесса фазового распада и переход сшитой системы в состояние равновесия происходит при условии

$$\Delta\mu_1 = \Delta\mu_1^{3,1}, \quad (1)$$

где $\Delta\mu_1$ – изменение химического потенциала пластификатора в растворе линейного полимера, $\Delta\mu_1^{3,1}$ – вклад в величину химического потенциала отрицательных напряжений, возникающих при фазовом распаде.

Очевидно, что при фазовом распаде $\Delta\mu_1^{3,1} > 0$. Для расчета можно использовать уравнение, аналогичное уравнению для осмотического давления

$$\Delta\mu_1^{3,1} = \sigma \bar{V}_1 \quad (2)$$

(σ – абсолютная величина отрицательных напряжений, возникающих в результате фазового распада).

В свою очередь, величина возникающих в системе отрицательных напряжений связана с изменением объема системы. В первом приближении эта связь описывается уравнением [7, 8]

$$\sigma = \frac{E}{3} \frac{\Delta V}{V_0}. \quad (3)$$

Здесь E – модуль упругости, $\Delta V/V_0$ – относительное изменение объема сетки. Так как изменение объема сетки происходит за счет выделения из нее части пластификатора, несовместимого с полимером,

$$\Delta V = \phi_1^0 V_0 - \phi_1 (V_0 - \Delta V),$$

где ϕ_1^0 и ϕ_1 – объемная доля пластификатора в пластифицированной сетке в исходном и теку-

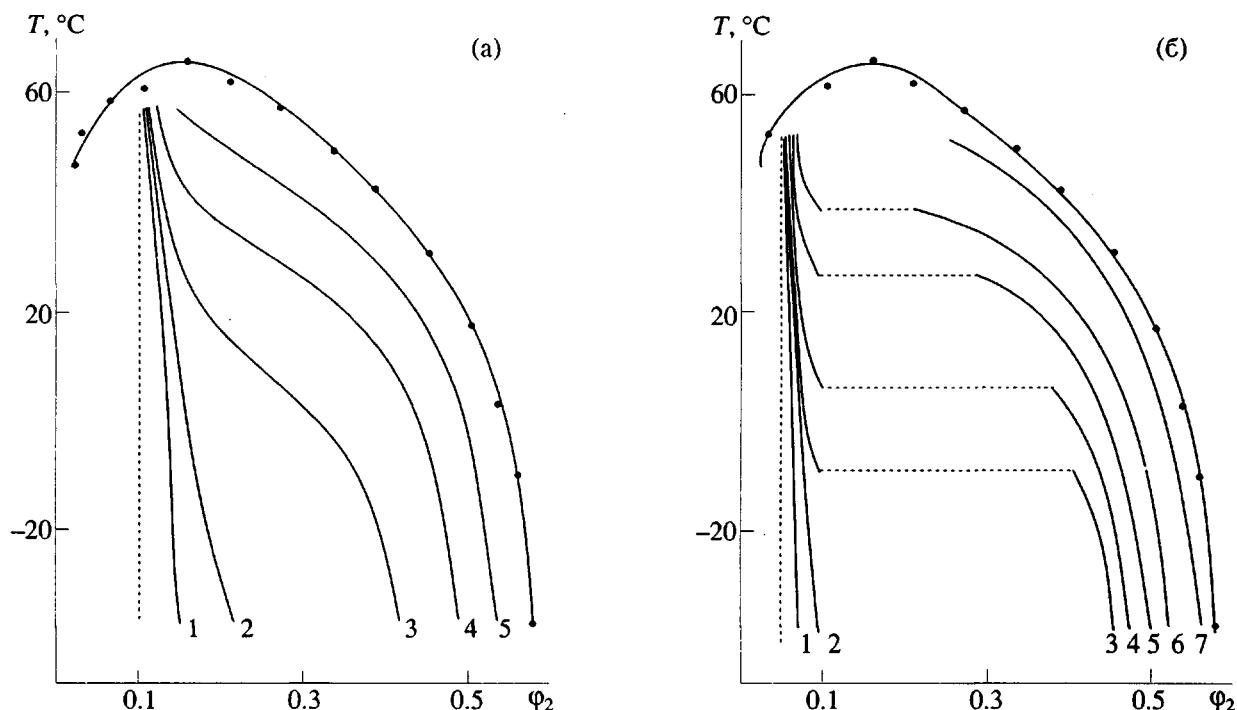


Рис. 1. Диаграмма фазового состояния системы СМС-30-АРК-дибутилфталат. $\phi_1^0 = 0.9$ (а); 0.95(б). а: $n_c^0 = 50$ (1), 40 (2), 30 (3), 20 (4) и 10 моль/м³ (5); б: $n_c^0 = 15$ (1), 12 (2), 11 (3), 10 (4), 8 (5), 6 (6) и 2 моль/м³ (7). Точками обозначена бинодальная кривая для линейного полимера (данные работы [9]).

щем состояниях. Последнее соотношение несложно преобразовать к виду

$$\Delta V = V_0 \left(1 - \frac{\phi_2^0}{\phi_2} \right) \quad (4)$$

(ϕ_2^0 и ϕ_2 – объемные доли полимера в исходном и текущем состояниях сетки).

Подставив в уравнение (2) величину напряжений из уравнения (3) и ΔV из уравнения (4) и записав модуль упругости E в соответствии с теорией высокомодульности, окончательно получим

$$\Delta \mu_1^{3,1} = RT n_c \bar{V}_1 \left(1 - \frac{\phi_2^0}{\phi_2} \right),$$

где n_c – плотность пространственной сетки. Величина n_c зависит от объемной доли полимера следующим образом:

$$n_c = n_c^0 \frac{\phi_2}{\phi_2^0}.$$

Здесь n_c^0 – плотность пространственной сетки в исходном состоянии. Тогда уравнение для эластичной составляющей химического потенциала можно записать

$$\Delta \mu_1^{3,1} = RT n_c^0 \bar{V}_1 \left(\frac{\phi_2}{\phi_2^0} - 1 \right). \quad (5)$$

Таким образом, с учетом уравнения (1) и известного уравнения Флори–Хаггинса для $\Delta \mu_1$ условие фазового равновесия в сетках второго типа имеет вид

$$\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1(T) \phi_2^2 = n_c^0 \bar{V}_1 \left(\frac{\phi_2}{\phi_2^0} - 1 \right). \quad (6)$$

С помощью данного соотношения был проведен расчет диаграмм фазового состояния для ряда сшитых пластифицированных систем на основе метилстирольного каучука СМС-30 АРК и изопренового каучука СКИ-3. При расчете были использованы опубликованные данные [9, 10] о диаграммах состояния этих пластифицированных несшитых полимеров. Величину параметра Хаггинса, необходимую для расчета условий фазового равновесия, можно определить с помощью уравнения Флори–Хаггинса по данным о пределе растворимости пластификатора в линейном полимере

$$\chi_1 = \frac{-\ln(1 - \phi_2'') - \phi_2''}{\phi_2''^2},$$

где ϕ_2'' – объемная доля полимера в насыщенном растворе полимер–пластификатор.

На рис. 1 и 2 представлены результаты расчета диаграмм фазового состояния систем сшитый по-

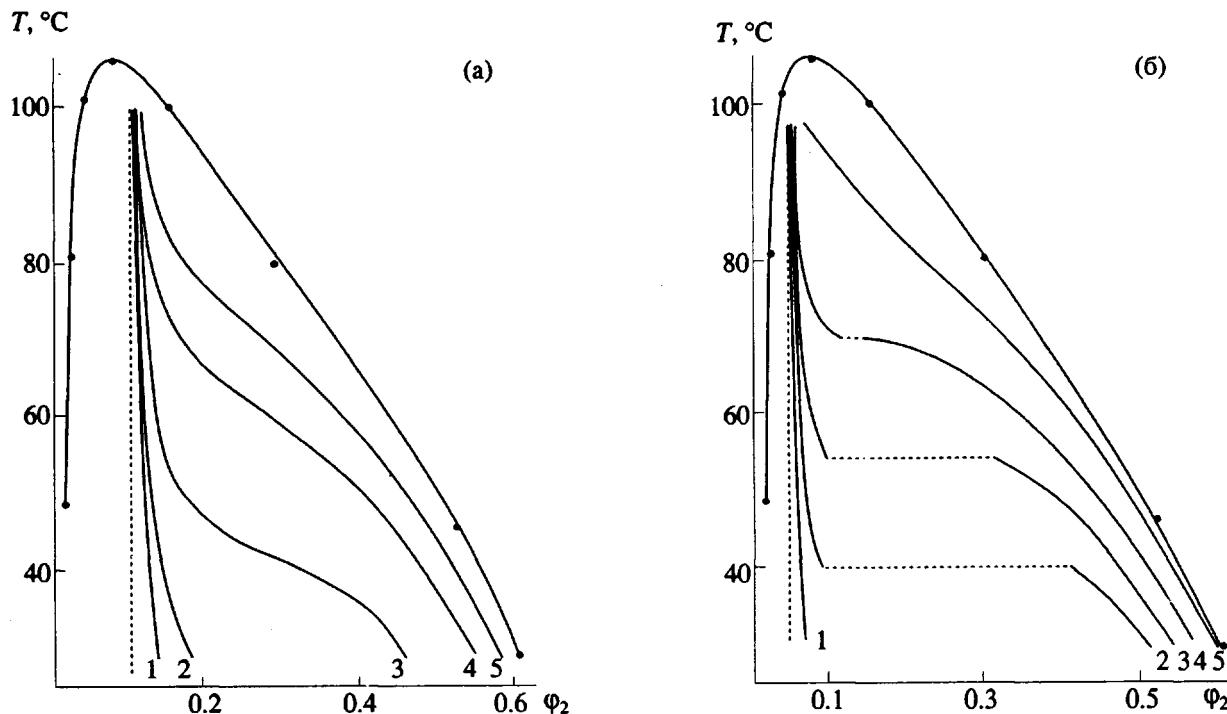


Рис. 2. Диаграмма фазового состояния системы СКИ-3-тетраметилен- α, ω -диметакрилат. $\phi_1^0 = 0.9$ (а); 0.95 (б). а: $n_c^0 = 80$ (1), 60 (2), 40 (3), 20 (4) и 10 моль/м³ (5); б: $n_c^0 = 20$ (1), 14 (2), 10 (3), 6 (4) и 2 моль/м³ (5). Точками обозначена бинодальная кривая для линейного полимера (данные работы [10]).

лимер–пластификатор при заданных значениях начального содержания пластификатора ϕ_1^0 в системе и плотности сетки. На этих же рисунках показаны бинодальные кривые соответствующих несшитых систем полимер–пластификатор. Из полученных данных видно, что увеличение плотности сетки приводит к уменьшению содержания полимерного компонента в фазе сшитого полимера, т.е. к увеличению предела совместимости пластификатора с полимером. Интересно отметить, что при высокой плотности сетки величина предела совместимости пластификатора с сетчатым полимером приближается к начальному содержанию пластификатора в системе ϕ_1^0 .

При высоких значениях ϕ_1^0 в исходной системе (рис. 1б, 2б) на зависимости предела совместимости от температуры появляется скачок концентраций, положение которого зависит от плотности сетки. Подобное скачкообразное изменение совместимости, по-видимому, аналогично описанному в работе [4] явлению коллапса полимерных сеток, связанного с резким уменьшением объема сетки при ухудшении качества растворителя. Этот процесс можно рассматривать как фазовый переход первого рода (переход клубок–глобула в составляющих сетку субцепях).

Уравнение (1) можно также использовать для расчета фазовых диаграмм сеток второго типа с

криSTALLизующимися пластификаторами. В этом случае предполагается, что пластификация и отверждение системы происходят выше температуры плавления пластификатора. При понижении температуры происходит кристаллизация пластификатора и выделение его из системы.

Для расчета кривых ликвидуса можно использовать уравнение, аналогичное уравнению (6)

$$\ln(1 - \phi_2) + \phi_2 + \chi_1 \phi_2^2 = \frac{\Delta H_{\text{пл}}}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + n_c^0 \bar{V}_1 \left(\frac{\phi_2}{\phi_2^0} - 1 \right), \quad (7)$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$ – энталпия плавления чистого пластификатора; T_0 – температура плавления чистого пластификатора; T – температура плавления пластификатора в сшитой сетке.

На рис. 3 представлена диаграмма плавкости системы октодекан–натуральный каучук, полученная путем решения уравнения (7) для разных температур. Данные о растворимости октодекана в линейном полимере взяты из работы [11]. Видно, что, как и в случае аморфного расслоения, термодинамическая совместимость компонентов в сшитом образце лучше, чем в соответствующей линейной системе, что согласуется с экспериментальными данными работы [6].

Ухудшение качества растворителя может быть достигнуто как с помощью понижения температуры (для систем с ВКТС), так и изменением состава растворителя. В этом случае можно использовать бинарный растворитель, один из компонентов которого лучше, а другой хуже совмещается с полимером.

В настоящей работе была проведена количественная оценка влияния отрицательных напряжений на термодинамическую совместимость тройных систем: полимер–растворитель–разбавитель. Для этого использовали известные из термодинамики соотношения, описывающие фазовое равновесие в трехкомпонентной системе.

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1^{\text{II}} &= \Delta\mu_1^{\text{III}}, \\ \Delta\mu_2^{\text{II}} &= \Delta\mu_2^{\text{III}},\end{aligned}\quad (8)$$

где $\Delta\mu_1^{\text{II}}$ и $\Delta\mu_2^{\text{II}}$ – химические потенциалы разбавителя и растворителя в смесевом растворителе; $\Delta\mu_1^{\text{III}}$ и $\Delta\mu_2^{\text{III}}$ – химические потенциалы компонентов в тройной системе.

Используя решеточную модель растворов, можно написать следующие соотношения для термодинамических функций [12]:

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\mu_1^{\text{II}}}{RT} &= \ln(1 - \phi_2^0) + \chi_{1,2}\phi_2^{02}, \\ \frac{\Delta\mu_2^{\text{II}}}{RT} &= \ln(1 - \phi_1^0) + \chi_{1,2}\phi_1^{02}, \\ \frac{\Delta\bar{S}_1^{\text{III}}}{R} &= \ln\phi_1 + (1 - \phi_1 - \phi_2), \\ \frac{\Delta\bar{S}_2^{\text{III}}}{R} &= \ln\phi_2 + (1 - \phi_1 - \phi_2).\end{aligned}\quad (9)$$

Здесь ϕ_1^0 и ϕ_2^0 – объемные доли разбавителя и растворителя в смесевом растворителе; ϕ_1 , ϕ_2 , $\Delta\bar{S}_1^{\text{III}}$ и $\Delta\bar{S}_2^{\text{III}}$ – объемные доли и парциальные молярные энтропии компонентов в тройной системе.

Для вычисления термодинамических функций смешения в тройных системах можно использовать термодинамические функции соответствующих бинарных растворов [13]. В настоящей работе для расчета парциальных молярных энталпий разбавителя и растворителя в тройной системе применяли соотношения

$$\begin{aligned}\Delta\bar{H}_1^{\text{III}} &= \frac{(\Delta\bar{H}_1^{(1,2)} - \Delta\bar{H}_1^{(1,3)})}{1 - \phi_1}\phi_2 + \Delta\bar{H}_1^{(1,3)}, \\ \Delta\bar{H}_2^{\text{III}} &= \frac{(\Delta\bar{H}_2^{(1,2)} - \Delta\bar{H}_2^{(1,3)})}{1 - \phi_2}\phi_1 + \Delta\bar{H}_2^{(1,3)},\end{aligned}\quad (10)$$

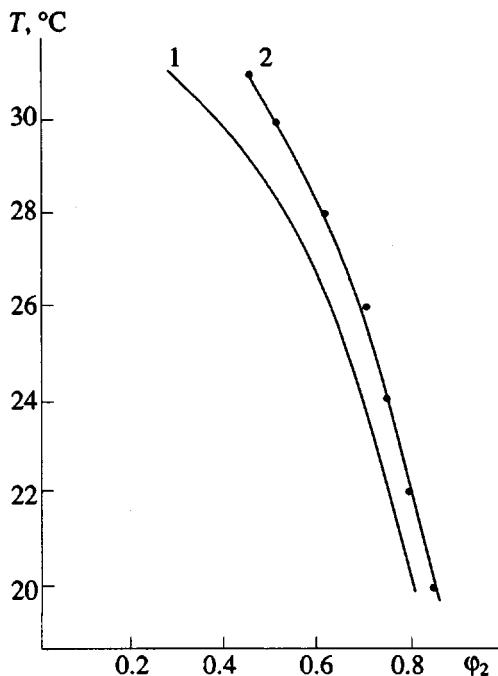


Рис. 3. Диаграмма плавкости системы октодекан–натуральный каучук. $\phi_1^0 = 0.9$; $n_c^0 = 100 \text{ моль}/\text{м}^3$ (1); 2 – кривая ликвидуса для линейного полимера (данные работы [11]).

где $\Delta\bar{H}_1^{(1,2)}$ и $\Delta\bar{H}_2^{(1,2)}$ – парциальные молярные энталпии компонентов в смесевом растворителе; $\Delta\bar{H}_1^{(1,3)}$, $\Delta\bar{H}_1^{(2,3)}$, $\Delta\bar{H}_2^{(1,3)}$ и $\Delta\bar{H}_2^{(2,3)}$ – парциальные молярные энталпии разбавителя и растворителя в соответствующих бинарных системах полимер–пластификатор.

С учетом теории Флори–Хаггинса выражения (10) можно записать в виде

$$\begin{aligned}\frac{\Delta\bar{H}_1}{RT} &= \chi_{1,2}(1 - \phi_1)\phi_2 + \\ &+ \chi_{1,3}(1 - \phi_1)(1 - \phi_1 - \phi_2), \\ \frac{\Delta\bar{H}_2}{RT} &= \chi_{1,2}(1 - \phi_2)\phi_1 + \\ &+ \chi_{2,3}(1 - \phi_2)(1 - \phi_1 - \phi_2),\end{aligned}\quad (11)$$

($\chi_{1,2}$, $\chi_{1,3}$ и $\chi_{2,3}$ – параметры взаимодействия в бинарных системах разбавитель–растворитель, разбавитель–полимер и растворитель–полимер).

Предполагается, что пластификация и отверждение полимера происходят в бинарной системе полимер–хороший растворитель. При этом формируется однофазная ненапряженная пластифицированная сетка. Затем сшитый образец помещается в бесконечно большое количество смесевого растворителя и в результате перерас-

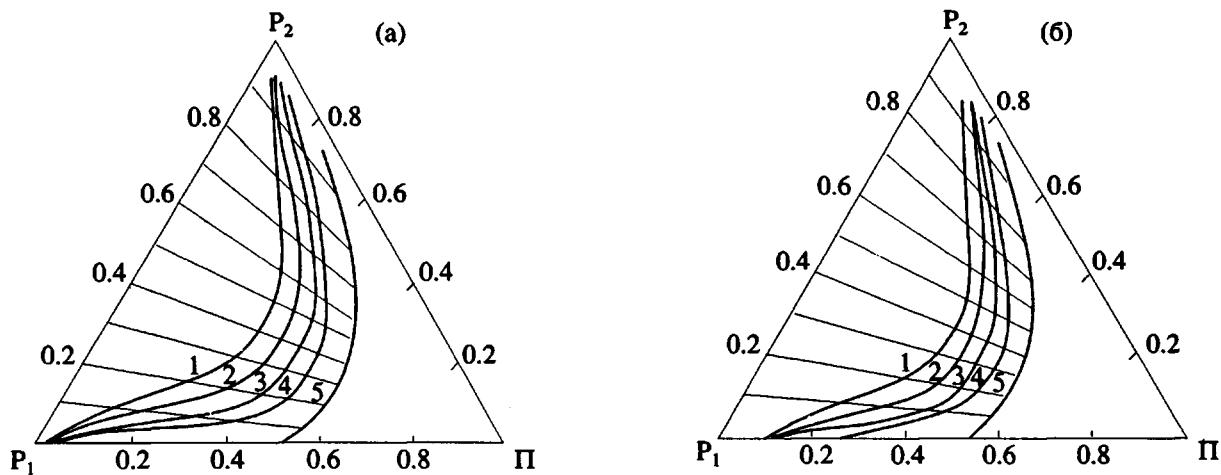


Рис. 4. Диаграмма фазового состояния для системы полимер (Π)–разбавитель (P_1)–растворитель (P_2).

$\chi_{1,2} = 0.2$, $\chi_{1,3} = 0.8$, $\chi_{2,3} = 0.4$. $\phi_3^0 = 0.05$ (а) и 0.1 (б). а: $n_c^0 = 50$ (1), 40 (2), 30 (3) и 20 моль/м³ (4); б: $n_c^0 = 100$ (1), 80 (2), 60 (3) и 40 моль/м³ (4); 5 – бинодаль, рассчитанная для линейного полимера.

пределения компонентов между фазами в системе устанавливается термодинамическое равновесие. Возникающие при этом отрицательные напряжения можно учесть с помощью соотношений, аналогичных выражению (5)

$$\begin{aligned}\Delta\mu_1^{el} &= RTn_c^0\bar{V}_1\left(\frac{\Phi_3}{\Phi_3^0}-1\right), \\ \Delta\mu_2^{el} &= RTn_c^0\bar{V}_2\left(\frac{\Phi_3}{\Phi_3^0}-1\right),\end{aligned}\quad (12)$$

где Φ_3^0 и Φ_3 – исходная и текущая объемная доля полимера в смешанной системе; n_c^0 – плотность сетки в исходном состоянии; $\Delta\mu_1^{el}$, $\Delta\mu_2^{el}$ и \bar{V}_1 , \bar{V}_2 – эластическая составляющая химического потенциала и парциальные молярные объемы разбавителя и растворителя.

С учетом выражений (9) – (12) уравнения (8) можно записать в виде

$$\begin{aligned}\ln(1-\Phi_2^0) + \chi_{1,2}\Phi_2^{02} &= \ln\Phi_1 + \Phi_3 + \\ + \chi_{1,2}(1-\Phi_1)(1-\Phi_1-\Phi_2) &+ \\ + \chi_{1,3}(1-\Phi_1)\Phi_3 - n_c^0\bar{V}_1\left(\frac{\Phi_3}{\Phi_3^0}-1\right) &, \quad (13) \\ \ln(1-\Phi_1^0) + \chi_{1,2}\Phi_1^{02} &= \ln(1-\Phi_1) + \\ + \Phi_3 + \chi_{1,2}\Phi_1(\Phi_1+\Phi_3) &+ \\ + \chi_{2,3}(\Phi_1+\Phi_3)\Phi_3 - n_c^0\bar{V}_2\left(\frac{\Phi_3}{\Phi_3^0}-1\right).\end{aligned}$$

Таким образом, для расчета фазового равновесия сеток второго типа в смесевом растворителе необходимо решить систему уравнений (13) относительно Φ_1 и Φ_3 . Проводя вычисления при различных значениях Φ_1^0 и Φ_2^0 , можно получить диаграммы фазового состояния, показанные на рис. 4. Видно, что при увеличении плотности сетки повышается содержание смесевого растворителя в смешанной системе. При переходе от плохого растворителя к хорошему содержание низкомолекулярных компонентов в смешанной системе может сначала уменьшаться, а затем увеличиваться. Это объясняется тем, что низкомолекулярным компонентам термодинамически более выгодно находиться в бинарном растворителе, чем в трехкомпонентной системе, так как величина параметра взаимодействия $\chi_{1,2} = 0.2$ указывает на довольно высокий уровень термодинамического средства между ними.

Таким образом, вычисления, проведенные для двух- и трехкомпонентных систем показывают, что отрицательные напряжения, возникающие в сетках второго типа в ходе процессов фазового распада, могут значительно повысить термодинамическую совместимость полимера с пластификатором.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Flory P., Renher J. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. P. 521.
2. Khokhlov A.R. // Polymer. 1980. V. 21. P. 376.
3. Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 10. С. 736.
4. Василевская В.В., Рябинина В.А., Стародубцев С.Г., Хохлов А.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.

5. Лотменцев Ю.М., Синев В.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 2. С. 133.
6. Лотменцев Ю.М., Синев В.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 454.
7. Степин П.А. // Сопротивление материалов. М.: Высшая школа, 1982.
8. Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1887.
9. Тагер А.А., Суворова А.И., Иканина Т.В., Литвинова Т.В., Ходош Т.С., Монстакова И.М., Максимова Г.В., Куценко А.И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 5. С. 323.
10. Жильцова Л.А., Межиковский С.М., Чалых А.Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 587.
11. Волынский А.Л., Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Санчес А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 9. С. 1932.
12. Смирнова Н.А. // Молекулярные теории растворов. Л.: Химия, 1987.
13. Морачевский А.Г. // Термодинамика расплавленных металлических и солевых систем. М.: Металлургия, 1987

Thermodynamics of Phase Separation in Plasticized Polymer Networks

Yu. M. Lotmentsev and D. V. Pleshakov

Mendeleev University of Chemical Technology, Ul. Geroev Panfilovtsev 20, Moscow, 123514 Russia

Abstract — Thermodynamic conditions of phase equilibrium upon phase separation in plasticized network polymers are considered. It is shown that changes in the volume of the network polymer, caused by separation of a part of the plasticizer, strongly influence the conditions of thermodynamic equilibrium. An increase in the network density leads to a considerable increase in the maximum possible amount of plasticizer compatible with the polymer. A decrease in the thermodynamic quality of the plasticizer may result in the collapse of the plasticized polymer network; i.e., the thermodynamic stability of the system abruptly diminishes.