

УДК 541.64:536.7

КРИТЕРИЙ РАВНОВЕСНОСТИ ПРОЦЕССА ФАЗОВОГО РАЗДЕЛЕНИЯ В РЕАГИРУЮЩИХ СИСТЕМАХ

© 1995 г. Г. М. Сигалов, Б. А. Розенберг

Институт химической физики в Черноголовке Российской академии наук
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 18.10.94 г.

Проанализирована кинетика фазового разделения в отверждающейся многокомпонентной системе. Получены выражения для описания траектории фазового разделения, найден критерий степени ее отклонения от равновесия. Полученный критерий может быть использован для оценки степени неравновесности экспериментальных фазовых диаграмм и определения механизма фазового разделения.

ВВЕДЕНИЕ

Процессы отверждения реакционноспособных олигомеров с модифицирующими добавками часто сопровождаются фазовым разделением системы. Современное состояние исследований в этой области отражено в обзоре [1]. По мере накопления экспериментального материала нарастает необходимость в совершенствовании имеющихся теоретических представлений относительно связи между начальными параметрами реагирующей смеси и условиями протекания реакции, с одной стороны, и морфологией образующегося гетерофазного полимера, с другой. Последняя, как установлено [2 - 4], определяет основные механические характеристики полимера.

Основным препятствием на пути построения теории, которая дала бы возможность априори предсказать морфологию полимера на основании знания условий его синтеза, является многопараметричность задачи и сложный характер взаимосвязи входящих в нее переменных. В частности, во многих случаях реакционная система представляет собой многокомпонентную смесь, включающую, кроме мономеров, катализатор (инициатор), различные модифицирующие добавки и т.п. Описание взаимодействия компонент в терминах традиционной термодинамики при этом чрезвычайно затруднено. Если, однако, предположить, что взаимодействие между каждым из полимеризующихся компонентов, с одной стороны, и инертным по отношению к химической реакции модификатором, с другой, не изменяется в ходе реакции, становится возможным использовать обычное уравнение Флори-Хаггинса в рамках псевдобинарного подхода [5 - 7]. При этом реакционноспособные компоненты отверждающейся системы рассматривают как один, учитывая при этом характер изменения средней ММ образую-

щегося полимера, зависящей в свою очередь от механизма процесса.

Между тем полимер в общем случае нельзя рассматривать как один компонент в силу его полидисперсности и зависимости свойств фракций от их ММ. В последние годы развиты подходы, в которых делается попытка учесть полидисперсность полимера для описания его поведения в рамках уравнения Флори-Хаггинса, весьма привлекательного в силу его простоты и наглядности [8, 9].

Одной из важных задач теории фазового разделения в отверждающихся системах является определение состава фаз, образующихся по завершении разделения, и их объемных долей. Это делается обычно на основе анализа фазовой диаграммы, построенной согласно теории Флори-Хаггинса. При том, что теория дает удобный аналитический аппарат, ее использование автоматически предполагает квазиравновесное течение процесса фазового разделения. В общем случае это, однако, неверно, и возникает задача об оценке степени отклонения от равновесия. Такая задача в явной форме до сих пор не ставилась.

В большинстве существующих работ, в которых рассматриваются те или иные аспекты фазового разделения в отверждающихся системах, в основу теоретических построений положен ряд допущений. Считается, что химическая реакция протекает достаточно медленно, чтобы в каждый момент существовало термодинамическое равновесие в системе, так что текущий состав фаз определяется уравнением Флори-Хаггинса; пренебрегают неоднородностью состава разделяющихся фаз по объему; пренебрегают какими-либо возможными химическими превращениями модифицирующей добавки в ходе отверждения.

Все эти гипотезы требуют серьезного обоснования, которое обычно отсутствует. Кроме того, ряд экспериментальных результатов [10, 11] пря-

мо свидетельствует о том, что такие предположения часто нарушаются. Улучшенная теория фазового разделения в отверждающихся системах должна быть построена в общем виде на основе представлений неравновесной термодинамики и должна использовать описание процессов в терминах локальных концентраций и даже (в более строгом варианте) локальных глубин превращения. Подобные попытки сделаны в работе [12].

Установление термодинамического равновесия определяется двумя противодействующими факторами: химической реакцией, приводящей к изменению ММ одного из компонентов и, таким образом, к сдвигу равновесия, и взаимодиффузии компонентов реакционной системы, ведущей к установлению нового равновесия. На качественном уровне ясно [6], что если реакция протекает очень быстро, диффузия не будет успевать устанавливать равновесное распределение компонент по фазам. В этом случае "траектория фазового разделения" на фазовой диаграмме в координатах $\alpha-\phi_2$ (α – глубина превращения реакционноспособных групп олигомеров в процессе отверждения при фиксированной температуре реакции и ϕ_2 – объемная доля модифицирующей добавки) существенно отклонится от бинодали фазовой диаграммы. И наоборот, если реакция протекает достаточно медленно, траектория должна следовать бинодали, и тогда состав и объемные доли фаз в отверженной системе могут быть определены из уравнения Флори–Хаггинса и начального состава смеси.

Переход от качественного понимания кинетики фазового разделения к количественному описанию должен быть основан на определении связи между двумя процессами – кинетикой химической реакции, вызывающей пересыщение модификатора в отверждающейся системе, и диффузией, приводящей к диссипации возникающего в ходе отверждения пересыщения. Непосредственное сравнение параметров, характеризующих указанные процессы (константы скорости и коэффициента диффузии) невозможно хотя бы потому, что это величины разных размерностей. Интуитивно ясно, что должен существовать некий безразмерный параметр λ , в который входили бы константы скорости реакции, коэффициент диффузии, геометрический параметр, характеризующий структуру гетерофазного полимера (например, среднее расстояние между частицами дисперсной фазы), по величине которого можно было бы судить о мере отклонения траектории фазового разделения от бинодали. Построению такого параметра посвящена настоящая работа, которая является первым шагом в создании улучшенной модели фазового разделения в отверждающихся системах.

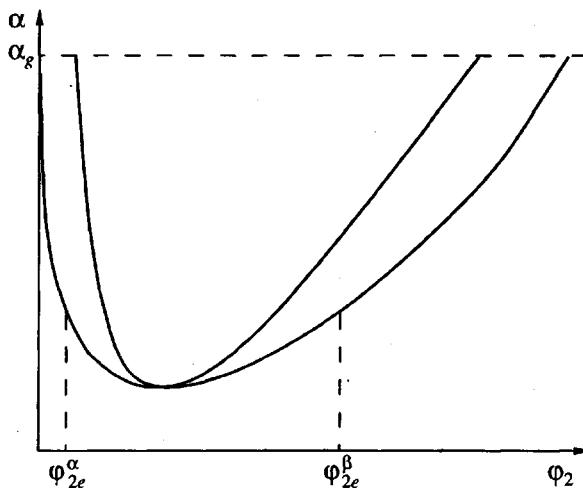


Рис. 1. Характерная фазовая диаграмма $\alpha-\phi_2$ отверждающейся системы (произвольные единицы).

ТЕОРИЯ

Пусть две фазы – α (непрерывная) и β (дисперсная) – находятся в равновесии при концентрациях (объемных долях) модификатора ϕ_{2e}^α и ϕ_{2e}^β соответственно (рис. 1). Диффузионный поток как внутри фаз, так и через межфазную границу при этом равен нулю. Примем равновесное при данной глубине реакции $\alpha = \alpha(t)$ значение концентрации $\phi_{2e}(\alpha)$ за начало отсчета и будем откладывать от него пересыщение $\gamma(t) = \phi_2(t) - \phi_{2e}(\alpha)$, где $\phi_2(t)$ – текущая концентрация модификатора.

Изменение пересыщения в ходе процесса может быть описано уравнением диффузии с источником

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} - D \nabla^2 \gamma = u(x, t), \quad u = -\frac{d\phi_{2e}}{dt}, \quad (1)$$

где D – коэффициент взаимодиффузии, $u(x, t)$ – мощность источника, определяемая нарастанием пересыщения в результате смещения равновесия в ходе химической реакции.

Выражение для u может быть переписано как

$$u(x, t) = -\frac{d\phi_{2e}}{d\alpha} \frac{d\alpha}{dt},$$

причем первый сомножитель находится из термодинамических характеристик смеси (с помощью уравнения Флори–Хаггинса), а второй – из кинетики реакции отверждения (и определяется механизмом и константами реакции).

Рассмотрим случай одномерной диффузии. Пусть характерное расстояние между двумя соседними частицами фазы β равно $2r$ (рис. 2). Запишем для функции $\gamma(x, t)$ уравнение (1) с нулевым начальным условием и мощностью источника такой, что $u(x, t) \equiv 0$ при $|x| > r$ (т.е. за пределами

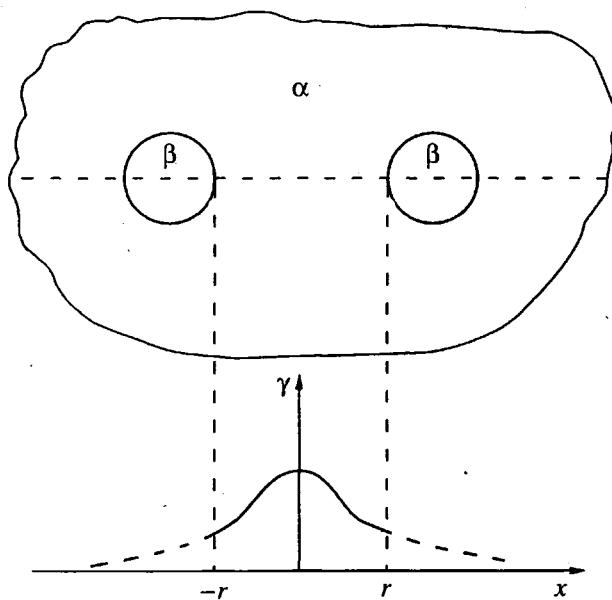


Рис. 2. Сечение гетерофазного полимера, проведенное через центры двух соседних частиц β -фазы, и вид функции $\gamma(x, t)$ при фиксированном t . α – непрерывная фаза, β – дисперсная.

α -фазы) и $u(x, t) \equiv u(t)$ при $|x| < r$ (т.е. прирост пересыщения равномерен по объему α -фазы). Решение имеет вид

$$\gamma(x, t) = \frac{1}{2} \int_0^t u(t-z) \left[\operatorname{erf}\left(\frac{r+x}{2\sqrt{Dz}}\right) + \operatorname{erf}\left(\frac{r-x}{2\sqrt{Dz}}\right) \right] dz,$$

где z – параметр интегрирования с размерностью времени. Пересыщение фазы α по отношению к модификатору растет вследствие сдвига ϕ_{2e}^α в сторону меньших значений и уменьшается за счет его оттока в фазу β . В последней в свою очередь происходит аналогичный процесс, но ϕ_{2e}^β растет с увеличением γ , и мощность источника отрицательна. В общем случае приток избыточного в α -фазе компонента не компенсирует в точности его недостатка в β -фазе, что приводит к движению межфазной границы (изменению объемов фаз или, другими словами, росту или рассасыванию зародыша). Этот фактор будет учтен в последующих работах.

Поведение функции $u(t)$ может быть очень сложным и существенным образом зависит от конкретных характеристик рассматриваемой системы. Кроме того, как D , так и r являются функциями глубины превращения, а следовательно, и времени. Однако наша цель состоит в установлении общего вида функциональной зависимости пересыщения γ от параметров задачи и получение простой аналитической оценки. Хотя конкретные значения функции $\gamma(r, D, u, \dots)$ могут сущест-

венно зависеть от поведения ее аргументов во времени, вид функциональной зависимости от самих аргументов должен быть универсальным. Поэтому в настоящей работе для упрощения анализа будем считать r, D и u постоянными величинами. Ниже будет показано, что полученные на основании этого допущения результаты дают тем не менее возможность судить о течении процессов с более сложным сценарием.

В качестве меры отклонения траектории процесса фазового разделения от бинодали можно выбрать величину пересыщения в точке, где она максимальна, т.е. при $x = 0$

$$\gamma(t) \equiv \gamma(0, t) = u_0 \int_0^t \operatorname{erf}\left(\left(\frac{z}{\tau}\right)^{-1/2}\right) dz, \quad \tau = \frac{r^2}{4D},$$

где τ – характерное время рассасывания возникшего в ходе реакции пересыщения γ . Анализ показывает, что на больших временах ($t \gg \tau$) асимптотическое поведение пересыщения $\gamma(t)$ описывается функцией

$$\gamma(t) \equiv \frac{4}{\sqrt{\pi}} u_0 \sqrt{\tau t}. \quad (2)$$

Напротив, при $t \ll \tau$ справедлива оценка снизу

$$\gamma(t) \equiv u_0 t \left[1 - 2 \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{4}} \exp\left(-\left(\frac{\tau}{t}\right)^{\frac{1}{4}}\right) \right]. \quad (3)$$

Однако суммарное изменение концентрации модификатора в непрерывной фазе не может превышать $\Delta\phi = (\phi_{20} - \phi_{2g})$, где ϕ_{20} – его начальная объемная доля в смеси, ϕ_{2g} – остаточная равновесная концентрация при конверсии, соответствующей точке гелеобразования или стеклования в отверждающейся системе, когда процесс фазового разделения практически прекращается из-за потери подвижности компонентами реакционной системы [1]. Пусть такое изменение происходит равномерно за время t_g , тогда $u_0 = \Delta\phi/t_g$. Время завершения реакции непосредственно связано с кинетикой реакции. Так, для реакции поликонденсации f -функциональных мономеров с образованием сетки при стехиометрическом (по функциональным группам) составе мономеров кинетическое уравнение имеет вид

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^2, \quad k = k'c_0, \quad (4)$$

где c_0 – концентрация мономеров в исходной смеси (моль/л), k' – константа скорости реакции при данной температуре ($[k'] = \text{л}/\text{моль с}$), k – приведенная константа реакции. Решение уравнения (4) имеет вид

$$\alpha(t) = kt/(1+kt), \quad t(\alpha) = k^{-1}\alpha/(1-\alpha).$$

Глубина превращения, соответствующая гельточке, зависит от функциональности f реагентов. В частности, для стехиометрической смеси би- и тетрафункционального мономеров $\alpha_g \approx 0.58$ [13]. Таким образом, $t_g = q/k$, где $q = \alpha_g/(1 - \alpha_g)$ – коэффициент порядка единицы. Подставляя $u_0 = \Delta\phi/t_g$, $t_g = q/k = q/(k'c_0)$ в выражения (2) и (3), получаем

$$\gamma(t_g) \equiv \Delta\phi \begin{cases} \frac{4}{\sqrt{\pi}} \lambda^2, & \lambda \ll 1 \\ 1 - 2\lambda^{-1}e^{-\lambda}, & \lambda \gg 1, \end{cases} \quad (5)$$

где

$$\lambda = \left(\frac{\tau}{t_g} \right)^{1/4} = \left(\frac{r^2 k}{4Dq} \right)^{1/4} = \left(\frac{r^2 k' c_0}{4Dq} \right)^{1/4}. \quad (6)$$

Как следует из выражения (5), в случае протекания реакции в соответствии со сделанными выше допущениями концентрация модифицирующей добавки в непрерывной фазе образовавшегося полимера будет мало (на величину порядка λ^2) отличаться от равновесной Φ_{2g} , если λ мало, или на малую величину порядка $\lambda^{-1}e^{-\lambda}$ отклонится от вертикальной линии на фазовой диаграмме, или от начальной концентрации Φ_{20} (рис. 3), если λ велико.

Хотя в реальности все параметры задачи, и в результате λ , меняются в ходе процесса, можно считать, что процесс в целом характеризуется неким усредненным значением параметра $\bar{\lambda}$, которое можно найти из экспериментальных данных и использовать как количественную меру отклонения от равновесия. Введем приведенное перенесение α -фазы по отношению к модификатору по окончании процесса

$$\mu = (\Phi_2(t_g) - \Phi_{2g}) / (\Phi_{20} - \Phi_{2g}).$$

Если $\mu \ll 1$ ($\Phi_2(t_g)$ близко к равновесному значению), то $\bar{\lambda}$ в соответствии с формулой (5) может быть найдено как $\bar{\lambda} = (\mu \sqrt{\pi}/4)^{1/2}$. Если же $\Phi_2(t_g)$ близко к начальной объемной доле добавки, т.е. $(1 - \mu) \ll 1$, то асимптотическая оценка приводит к следующему выражению:

$$\bar{\lambda} \approx -\ln [(1 - \mu)/2] \times \times \left(1 - \frac{\ln \{-\ln [(1 - \mu)/2]\}}{1 - \ln [(1 - \mu)/2]} \right). \quad (7)$$

Найденный критерий (6) дает возможность определить степень отклонения полученной экспериментально (например, по точке помутнения) фазовой диаграммы в координатах α - Φ_2 от равновесия. Для этого величину r необходимо оценить на момент начала фазового разделения,

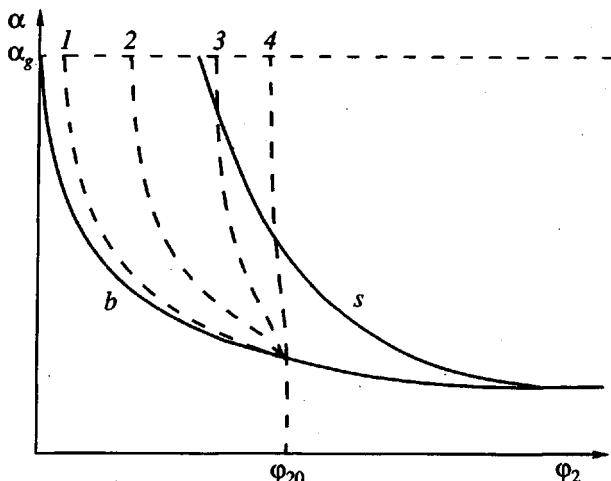


Рис. 3. Траектории фазового разделения при фиксированном Φ_{20} и различных λ : $\lambda = 0.2$ (1); 0.4 (2); 1.5 (3) и 2.5 (4). b – бинодаль, s – спинодаль (показаны только ветви, соответствующие α -фазе).

т.е. $r = (a - l)/2$, где a – среднее расстояние между центрами частиц, которое может быть определено по данным электронно-микроскопических исследований морфологии полимера, а l – длина волны света источника, использовавшегося при измерении точки помутнения. Следует также использовать соответствующую началу фазового разделения величину коэффициента взаимодиффузии D .

Траектория фазового разделения (рис. 3) дает возможность также судить о механизме фазового разделения (является ли он нуклеационным, спинодальным или их комбинацией). Критерием реализованного механизма может служить параметр $\mu_s = (\Phi_{2s,g} - \Phi_{2g})/(\Phi_{20} - \Phi_{2g})$, где $\Phi_{2s,g}$ – объемная доля модификатора, соответствующая спинодали в точке гелеобразования (или стеклования). Случай $\mu_s > 1$ (т.е. $\Phi_{20} < \Phi_{2s,g}$) является тривиальным. При этом спинодальный распад принципиально невозможен. Если же $\mu_s < 1$, следует вычислить соответствующее значение λ_s по формуле (7). Можно утверждать, что при $\lambda_s \ll 1$ реализуется нуклеационный механизм, а при $\lambda_s \gg 1$ – спинодальный распад или его комбинация с нуклеационным механизмом.

В заключение отметим, что предложенный подход применим также для изучения характера процессов фазового разделения в нереагирующих системах. Действительно, фазовое разделение, помимо химической реакции, может вызываться и другими факторами, например, изменением температуры, давления, скорости сдвигового течения. Для каждого из этих случаев можно построить аналогичный критерий, позволяющий судить о степени равновесности процесса фазового разделения по соотношению скорости изменения со-

ответствующего фактора и диффузионных параметров системы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P.* // *Adv. Polym. Sci.* (в печати).
2. *Bucknall C.B.* Toughened Plastics. London: Adv. Sci. Publ., 1977.
3. *Polymer Blends* / Ed. by Paul D.R., Newman S. New York: Acad. Press, 1978.
4. *Козий В.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 11. С. 3.
5. *Flory P.J.* Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: New York: Cornell Univ. Press, 1953.
6. *Verchere D., Sauterau H., Pascault J.-P., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J.* // *Toughened Plastics 1: Science and Engineering* / Ed. by Riew S.K., Kinloch. A.J. *Adv. Chem. Ser.* V. 233. Washington DC: Am. Chem. Soc., 1993. P. 335.
7. *Verchere D., Sauterau H., Pascault J.-P., Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1990. V. 41. P. 467.
8. *Riccardi C.C., Borrajo J.* // *Polym. Intern.* 1993. V. 32. P. 241.
9. *Borrajo J., Riccardi C.C., Moschiar S.M., Williams R.J.J.* // *Rubber-Toughened Plastics* / Ed. by Riew. S.K. *Adv. Chem. Ser.* V. 222. Washington DC: Am. Chem. Soc., 1989. P. 319.
10. *Rozenberg B.A.* // *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* 1991. V. 41. P. 165.
11. *Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Джавадян Е.А., Заспинок Г.С., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 630.
12. *Никитин О.В., Розенберг Б.А.* // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 1. С. 139.
13. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С.* Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. С. 50.

An Improved Model of Phase Separation in Reacting Systems

G. M. Sigalov, B. A. Rozenberg

*Institute of Chemical Physics in Chernogolovka, Russian Academy of Sciences
Chernogolovka, Moscow oblast', 142432 Russia*

Abstract – The kinetics of phase separation during the curing of a multicomponent system is investigated. The expressions for phase separation trajectories are obtained and the criterion that characterizes the deviation of the trajectories from equilibrium is suggested. This criterion is shown to be a measure of the deviation of experimentally determined phase diagrams from equilibrium ones and to provide information on the mechanism of phase separation.