

УДК 541.64:536.7

НАЧАЛЬНАЯ СТАДИЯ ФОРМИРОВАНИЯ СТРУКТУР ПРИ ФАЗОВОМ РАССЛОЕНИИ ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ¹

© 1997 г. Ш. А. Шагинян, Л. И. Маневич

Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук

117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 19.12.96 г.

Принята в печать 24.01.97 г.

Предложена модель позволяющая описать образование микрофазных неоднородностей при совместном протекании процессов отверждения и фазового расслоения в многокомпонентной полимерной смеси. Получено распределение неоднородностей концентрации по размерам на начальной стадии процесса и рассмотрены условия обнаружения этих неоднородностей в экспериментах по рассеянию света. Получены также зависимости конверсии по функциональным группам и среднечисленной ММ от концентрации и температуры в микроструктурах, которые формируются на линейной стадии процесса в области устойчивости пространственно однородных состояний исходной смеси.

ВВЕДЕНИЕ

Формирование микрофазных структур в полимерных смесях в процессе полимеризации в последнее время интенсивно изучается как экспериментально [1–4], так и теоретически [5–7]. При этом регулярные фазово-разделенные структуры в конечных полимеризованных или отверженных материалах интерпретируются как результат структурообразования по механизму спинодального распада. Основанием для такой гипотезы служат эксперименты по рассеянию света [3, 4, 8]. Наблюдаемая в этих экспериментах эволюция профилей интенсивности рассеяния при фазовом расслоении, вызванном химической реакцией, как предполагается, соответствует спинодальному распаду [6, 7].

В работах [6, 7] реагирующая смесь моделируется в рамках теории Флори–Хаггинса для бинарной полимерной смеси. При этом в работе [6] предполагается, что исходная смесь реакционноспособных мономеров в присутствии линейного полимера первоначально находится в устойчивом однородном состоянии (ниже спинодали). По мере протекания реакции отверждения система смещается в двухфазную область, причем температурный интервал между исходной температурой и текущей границей устойчивости смеси растет. Образование микрофазных структур при заданной скорости закалки, моделирующей влияние реакции, изучено в этой работе путем численного решения нелинейного уравнения диффузии с зависящей от времени свободной энергией Флори–

Хаггинса для последовательного ряда значений глубин закалки. При этом для создания начальной неоднородности концентрации смесь слабой закалкой переводится под спинодаль исходной смеси.

В работе [7] влияние реакции моделируется зависимостью от времени ММ продукта реакции, рассматриваемого в качестве второго компонента в модели Флори–Хаггинса. При этом численное решение уравнения диффузии Кана–Хиллиарда выполнено для начального состояния, находящегося в области неустойчивости пространственно однородных состояний смеси (выше спинодали).

Цель настоящей работы – изучение данной стадии образования микронеоднородностей в многокомпонентной полимерной смеси в ходе полимеризации. В работе реагирующая смесь полифункциональных мономеров в присутствии химически инертного линейного полимера также аппроксимируется моделью псевдобинарной смеси линейного полимера и второго компонента со среднечисленной степенью полимеризации, параметрически зависящей от времени. В случае смеси диглицидилового эфира бисфенола с диамиами кинетика отверждения хорошо изучена [1, 9]. В линейном приближении уравнение диффузии допускает аналитическое решение, на основе которого исследовано поведение системы как выше, так и ниже спинодали исходной смеси.

МОДЕЛЬ

Исходная система представляет собой смесь химически инертного линейного полимера с четырехфункциональным амином и бифункциональным эпоксидом, заключенными в объеме V. Химические реакции в рассматриваемой системе включают рост линейных цепей по механизму поликонденсации и образование разветвленных

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32037) и Международного научно-технического центра (проект 358-96).

молекул, приводящее при отверждении к формированию трехмерных сеток. Процесс образования сеток завершается формированием системы, которая состоит из химически несвязанных между собой линейного полимера (компоненты А) и сетки эпоксидной смолы (компоненты В). Кинетика образования эпоксидных сеток в отсутствие линейного полимера хорошо изучена [1, 2, 9]. Для временной зависимости конверсии по функциональным группам амина $\alpha(t)$ получено [9] соотношение

$$\alpha(t) = \gamma \frac{1 - \exp(-4A_0 k_x(1-\gamma)t)}{1 - \gamma \exp(-4A_0 k_x(1-\gamma)t)} \quad (1)$$

Здесь $\alpha(t) = 1 - \frac{A(t)}{A_0}$, $\gamma = \frac{\Theta_0}{2A_0}$, A_0 , Θ_0 – начальные концентрации мономеров амина и эпоксида (моль/л), k_x – константа скорости их бимолекулярной реакции при данной температуре (л/моль с), $A(t)$ – текущая концентрация мономеров амина.

Среднечисленная степень полимеризации продуктов реакции при этом может быть представлена в виде

$$N_2(\alpha) = \frac{3}{1 + 2\gamma - 4\alpha(t)} \quad (2)$$

Текущее состояние системы характеризуется температурой, объемной долей ϕ линейного полимера со степенью полимеризации N_1 , объемными долями кластеров ψ_m , образованных химическим связыванием m -мономеров ($m = 1, 2, 3, \dots$) и конверсией по функциональным группам амина $\alpha(t)$. Зная $\alpha(t)$, можно определить и объемные доли мономеров амина ϕ_a и эпоксида ϕ_3 в этом состоянии. Определим суммарную концентрацию всех m -меров как $\psi = \sum_1^\infty \psi_m$, причем $\psi + \phi_a + \phi_3 + \phi = n$ – объемная доля вещества в системе.

На стадии, когда $N_2(\alpha)$ слабо зависит от времени t (неглубокие стадии превращения), текущее состояние смеси можно описать моделью Флори–Хаггинса–де Женна для бинарной смеси [10–12]. В последней в функционале свободной энергии смеси учитывается вклад от пространственной неоднородности концентрации, обусловленный линейной связанностью мономеров в цепи. При этом релаксация концентрации замедлена, и при данной неравновесной концентрации в системе успевает установиться состояние локального равновесия по давлению, плотности и температуре.

Описание релаксации неоднородности концентрации линейного полимера в рамках модели Флори–Хаггинса–де Женна с единственной (верхней) критической точкой расслоения позволяет рассмотреть свойства системы, обусловленные только диффузией. В этом приближении смесь моделируется несжимаемой решеткой, которая полностью заполнена мономерами линейного полимера и

эпоксидной смолы одинакового размера (при анализе процессов вблизи нижней критической точки смешения требовался бы учет сжимаемости, что уже выходит за границы применимости модели Флори–Хаггинса–де Женна). Тогда объемная доля вещества в системе $n = 1$ и $\psi + \phi_a + \phi_3 = 1 - \phi$.

Решеточная модель Флори–Хаггинса–де Женна [10, 11] для подобной псевдобинарной смеси линейных полимеров определяется приходящейся на узел решетки свободной энергией

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F_0}{k_B T} + \frac{1}{2} L_s^2 (\text{grad } \phi)^2 \quad (3)$$

Однако здесь свободная энергия пространственно однородной части смеси F_0 модифицирована за счет учета временной зависимости степени полимеризации “второй компоненты” $N_2(\alpha)$, задаваемой соотношением (2),

$$\frac{F_0}{k_B T} = \frac{\phi \ln \phi}{N_1} + \frac{(1-\phi) \ln (1-\phi)}{N_2(\alpha)} + \chi \phi (1-\phi) \quad (4)$$

Выражение для коэффициента L_s в неоднородной части свободной энергии записывается с учетом как энтропийной, так и энтальпийной составляющих

$$L_s^2 = a^2 \left(2\chi + \frac{l^2}{18\phi(1-\phi)} \right) \quad (5)$$

Тогда уравнение диффузии записывается следующим образом:

$$\frac{\partial \phi(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \text{div} \left(\frac{\Lambda}{k_B T} \text{grad} \frac{\delta F}{\delta \phi} \right), \quad (6)$$

где коэффициент Онзагера в соответствии с работой [11] для достаточно коротких цепей линейного полимера, поведение которых соответствует модели Рауза, задается в виде $\Lambda(\phi(\mathbf{r}, t)) = d_1 \phi(1-\phi)$. Здесь $\phi(\mathbf{r}, t)$ – объемная доля линейного полимера (компонента А) в точке \mathbf{r} в момент времени t ($0 < \phi < 1$), a – размер мономеров А и В, χ – параметр взаимодействия Флори, k_B – константа Больцмана, T – температура, d_1 – коэффициент диффузии мономера А, μ – обменный химический потенциал смеси, который определяется так:

$$\mu(\phi) = \frac{\delta F}{\delta \phi} = \mu_0(\phi) + \mu_s(\phi, \nabla \phi) \quad (7)$$

Здесь $\mu_0(\phi)$ и $\mu_s(\phi, \nabla \phi)$ – однородная и неоднородная составляющие химического потенциала соответственно, причем

$$\begin{aligned} \frac{\mu_0}{k_B T} &= \frac{1}{k_B T} \frac{\partial F_0}{\partial \phi} = \frac{\ln \phi}{N_1} - \frac{\ln(1-\phi)}{N_2(\alpha)} - 2\chi\phi \\ \frac{\mu_s}{k_B T} &= \frac{1}{k_B T} \frac{\delta F_0}{\delta \phi} = -L_s^2 \nabla^2 \phi + \frac{a^2}{36} \frac{1-2\phi}{\phi^2(1-\phi)^2} (\nabla \phi)^2 \end{aligned} \quad (8)$$

ОБРАЗОВАНИЕ СТРУКТУР НА ЛИНЕЙНОЙ СТАДИИ

Линеаризованное уравнение диффузии для малых флуктуаций концентрации в смеси $u(\mathbf{r}, t) = \phi(\mathbf{r}, t) - \Phi_0$ имеет вид

$$\frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Lambda_0 \nabla^2 \times \times \left(\frac{1}{N_1 \Phi_0} + \frac{1}{(1 - \Phi_0) N_2(\alpha)} - 2\chi - L_{s0}^2 \nabla^2 \right) u(\mathbf{r}, t) \quad (9)$$

Для решения уравнения (9) разложим флуктуации концентрации в ряд Фурье $u(\mathbf{r}, t) = \sum_k u_k(t) \exp(ik\mathbf{r})$, где $u_k(t)$ – амплитуда фурье-компоненты флуктуации концентрации с волновым вектором \mathbf{k} . Уравнение диффузии в фурье-образах можно представить в виде

$$\frac{\partial u_k(t)}{\partial t} = R_f(k, t) u(\mathbf{r}, t) \quad (10)$$

Здесь

$$R_f(k, t) = \Lambda_0 L_{s0}^2 k^2 (k_f^2(t) - k^2) \quad (11)$$

$$k_f^2(t) = \frac{2}{L_{s0}^2} \left(\chi - \frac{1}{2N_1 \Phi_0} - \frac{1}{2(1 - \Phi_0) N_2(\alpha)} \right) \quad (12)$$

Уравнение (10) решается аналитически при $\gamma = 1$ (стехиометрическое соотношение реагирующих функциональных групп амина и эпоксида), когда уравнения (1) и (2) принимают простой вид

$$\alpha(t) = \frac{4A_0 k_x t}{1 + 4A_0 k_x t} \quad (13)$$

$$N_2(\alpha) = \frac{3}{3 - 4\alpha(t)} \quad (14)$$

Решением уравнения (10) в этом случае является

$$u_k(t) = c_k (1 + 4A_0 k_x t)^{-\beta} \exp(R_* t) \quad (15)$$

Здесь c_k – фурье-компоненты начальной неоднородности концентрации в системе, $\beta = \frac{\Lambda_0 k^2}{3(1 - \Phi_0) A_0 k_x}$, а через $R_*(k)$ обозначена функция

$$R_*(k) = \Lambda_0 L_{s0}^2 k^2 (k_*^2 - k^2), \quad (16)$$

где

$$k_*^2 = \frac{2}{L_{s0}^2} \left(\chi - \frac{1}{2N_1 \Phi_0} + \frac{1}{6(1 - \Phi_0)} \right)$$

Решение уравнения (15) при $R_*(k) < 0$ имеет чисто релаксационный характер и соответствует приближению к устойчивому пространственно

однородному состоянию реагирующей смеси. В то же время при $R_*(k) > 0$ убывающему степенному множителю ($\beta > 0$ независимо от состояния реагирующей смеси) противодействует сильно растущий множитель $\exp(R_*(k)t)$. В результате этого на ранней стадии характер процесса определяется начальной скоростью релаксации

$$\left. \frac{d \ln u_k(t)}{dt} \right|_{t=0} = R(k)$$

Здесь $R(k)$ выражается в виде

$$R(k) = \Lambda_0 L_{s0}^2 k^2 (k_c^2 - k^2), \quad (17)$$

$$\text{где } k_c^2 = \frac{2}{L_{s0}^2} \left(\chi - \frac{1}{2N_1 \Phi_0} - \frac{1}{2(1 - \Phi_0)} \right).$$

В случае $R_*(k) > 0$ и при $R(k) > 0$ в реагирующей смеси имеет место неограниченный рост k -й моды флуктуации концентрации $u_k(t)$ на линейной стадии процесса ($k < k_c$). Такое поведение не соответствует ранней стадии спинодального распада, когда быстрым охлаждением исходная смесь переводится в область неустойчивости ее пространственно однородных состояний. Влияние реакции гелеобразования на этот распад сводится к изменению спектра неоднородностей скоростей их усиления, явной временной зависимости моды максимального роста.

Дополнительная особенность поведения реагирующей смеси появляется при $R_*(k) > 0$ и $R(k) < 0$. В этом случае $u_k(t)$ релаксирует к своему минимальному значению $u_{\min}(k)$, которое реализуется при

$$t = \tau_{eks}(k) = -\frac{1}{4A_0 k_x} \frac{R(k)}{R_*(k)}, \quad (18)$$

а только затем при $t > \tau_{eks}(k)$ $u_k(t)$ начинает неограниченно расти. Неограниченный рост фурье-амплитуды $u_k(t)$ в обоих случаях (как при $R_*(k) > 0$ и $R(k) > 0$, так и при $R_*(k) > 0$ и $R(k) < 0$) на больших временах, при $t > \tau_{eks}(k)$, по-видимому, могут остановить только нелинейные эффекты, которые становятся существенными на поздней стадии процесса.

Амплитуда k -й моды флуктуации концентрации $u_k(t)$ в минимуме при $t = \tau_{eks}(k)$, имеет значение

$$u_{\min}(k) = c_k \left(1 - \frac{R(k)}{R_*(k)} \right)^{-\beta} \exp \left(-\frac{R(k)}{4A_0 k_x} \right) \quad (19)$$

Таким образом, при $t = \tau_{eks}(k)$ в результате совместного протекания процессов диффузии и образования сетки формируются структуры с амплитудами $u_{\min}(k)$. Функция $u_{\min}(k)$ представляет собой распределение неоднородностей концентрации

по волновым числам (по размерам неоднородностей) в реагирующей смеси. Характерные волновые числа k , при которых $u_{\min}(k)$ имеет экстремум, определяются трансцендентным уравнением

$$\ln(1-x^2) - \frac{x^2}{1-x^2} + 2\omega_1 x^2 + \omega_2 = 0, \quad (20)$$

где введены обозначения

$$x^2 = \frac{k^2}{k_*^2}, \quad \omega_1 = \frac{3}{4}(1-\Phi_0)L_{s0}^2 k_*^2 > 0,$$

$$\omega_2 = \ln \frac{k_*^2}{k_*^2 - k_c^2} - \omega_1 k_c^2$$

В интересующей нас области $R_*(k) > 0$ и $R(k) < 0$ существуют два положительных корня этого уравнения, зависящих от температуры и концентрации.

Вблизи $\tau_{eks}(k)$, при $t = \tau_{eks}(k) + t'$, из решения уравнения (15) имеем разложение

$$u_k(t') = u_{\min} \left(1 + \frac{1}{2} \omega_0^2 t'^2 \right), \quad (21)$$

которое описывает неограниченный рост $u_k(t)$ после достижения минимума в этом процессе. Здесь характерное время $\omega_0^{-1}(k)$ роста неоднородности смеси определяется как

$$\omega_0(k) = \sqrt{3(1-\Phi_0)\Lambda_0 A_0 k_x} L_{s0}^2 k (k_*^2 - k^2)$$

и имеет экстремум при $k = k_*/\sqrt{3}$.

Обычно процесс фазового разделения реагирующей смеси изучается для образцов в виде пленок методом динамического светорассеяния. В процессе расслоения появляется пик малоуглового рассеяния, который растет и смещается в область малых размеров неоднородностей [6–8]. Неоднородность $u_{\min}(k)$ с максимальной амплитудой может быть обнаружена в экспериментах по рассеянию света. Интенсивность рассеяния света связана со структурным фактором смеси $S(k, t)$, для которого при $t = \tau_{eks}(k)$ имеем

$$\frac{S(k, \tau_{eks})}{S_0(k)} = \left(\frac{k_*^2 - k_c^2}{k_*^2 - k^2} \right)^{-2\beta} \exp \left(-\frac{R(k)}{2A_0 k_x} \right), \quad (22)$$

где $S_0(k)$ – статический структурный фактор смеси, определяемый материальной восприимчивостью исходной однородной смеси ($\partial\Phi_0/\partial\mu_0$). Что касается формирования неоднородностей концентрации в реагирующей смеси, то данная модель предсказывает два эффекта, которые, по-видимому, можно наблюдать в экспериментах по

рассеянию света. Во-первых, на линейной стадии процесса профиль структурного фактора $S(k, t)$ вблизи положительного корня уравнения (20), где $u_{\min}(k)$ имеет максимум, оказывается существенно более широким, чем рэлеевская линия рассеяния, обусловленного близостью к спинодали исходной смеси. Во-вторых, поведение структурного фактора $S(k, t)$ вблизи $\tau_{eks}(k)$, при $t = \tau_{eks}(k) + t'$, становится не лоренцевым и определяется разложением (21).

Формирование распределения неоднородностей концентрации $u_{\min}(k)$ по размерам (по волновым числам), является одним из проявлений совместного протекания процессов диффузии и образования сетки в реагирующей смеси. Рассмотрим также влияние этих процессов на конверсию $\alpha(t)$ и среднечисленную степень полимеризации смолы $N_2(\alpha)$ в смеси. В частности, при $t = \tau_{eks}(k)$, конверсия, соответствующая mode флюктуации концентрации с волновым вектором k , имеет вид

$$\alpha(\tau_{eks}) = \alpha_k = \frac{3}{4}(1-\Phi_0)L_{s0}^2(k^2 - k_c^2),$$

а длина цепи записывается как

$$N_2^{-1}(\tau_{eks}) = 1 - \frac{4}{3}\alpha_k$$

Поведение конверсии и длины цепи вблизи $\tau_{eks}(k)$ при малых t' можно изучать для характерных мод неоднородности, существующих в системе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данная модель показывает, что на плоскости термодинамических состояний реагирующей смеси (χ, Φ_0) существуют две области с качественно разным характером релаксации неоднородности концентрации линейного полимера. В области неустойчивости пространственно однородных состояний исходной смеси, куда систему можно перевести быстрым охлаждением, на линейной стадии процесса превалирует спинодальный распад, и влияние химической реакции сводится к изменению спектра неоднородностей.

Ниже спинодали исходной смеси, где ее пространственно однородные состояния устойчивы, по истечении некоторого характерного времени, зависящего от волнового числа неоднородности, релаксация сменяется быстрым ростом достигшей минимума неоднородности. При этом неоднородности концентрации, раньше всех достигшие минимума, не совпадают с теми неоднородностями, которые начинают расти быстрее всех.

Авторы благодарны В.Г. Ошмяну и Б.А. Розенбергу за полезные обсуждения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams R.J., Rozenberg B.A., Pascault J.P. // *Adv. Polym. Sci.* 1997. V. 128. P. 95.
2. Rozenberg B.A., Irzhak V.I. // *Polymer Networks'91* / Ed. by Dusek K., Kuchanov S.I. Moscow, 1992. P. 7.
3. Yamanaka K., Inoue T. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 4. P. 662.
4. Yamanaka K., Takagi Y., Inoue T. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 10. P. 1839.
5. Tanaka H., Suzuki T., Hayashi T., Nishi T. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4453.
6. Ohnaga T., Chen W., Inoue T. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 17. P. 3774.
7. Kyu T., Lee J.H. // *Phys. Rev. Lett.* 1996 (in press).
8. Lee H-s., Kyu T. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 2. P. 459.
9. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. Гл. 2.
10. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. Гл. 5, 7.
11. Binder K. // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
12. Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я. // *Журн. эксперим. и теорет. физики*. 1985. Т. 88. № 2. С. 495.

Initial Stage of Structure Formation during Phase Separation and Cure of Polymer Blends

Sh. A. Shaginyan and L. I. Manevich

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

A model is proposed that describes a combined process of cure and phase separation in a multicomponent polymer blend. A size distribution function of the concentration inhomogeneities in the initial process stage is derived. Conditions necessary for the detection of these inhomogeneities in the light scattering experiments are considered. The concentration and temperature dependences of the functional group conversion and the number-average molecular mass are determined for the microstructures formed in the linear process stage away from the spinodal of the initial blend.