

УДК 541.64.539.3:536.7

## О ФОРМИРОВАНИИ МИКРОФАЗОВЫХ СТРУКТУР В ОТВЕРЖДАЮЩЕЙСЯ ПОЛИМЕРНОЙ СМЕСИ<sup>1</sup>

© 1998 г. Ш. А. Шагинян\*, Л. И. Маневич\*, Б. А. Розенберг\*\*

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

\*\*Институт проблем химической физики Российской академии наук  
142432 Московская обл., п/о Черноголовка

Поступила в редакцию 05.11.97 г.

Принята в печать 30.03.98 г.

Развита предложенная ранее модель аналитического описания возникновения и развития микрофазовых неоднородностей при совместном протекании процессов отверждения и фазового разделения в многокомпонентной смеси реакционноспособных олигомеров. Определена асимптотическая граница устойчивости гомогенных состояний отверженной смеси. Обнаружена зависимость от времени волнового числа, соответствующего моде максимального роста неоднородностей концентрации. Изучено поведение этого волнового числа как в области неустойчивости, так и в области устойчивости гомогенных состояний исходной смеси. Рассмотрены некоторые закономерности формирования пространственных концентрационных структур на линейной стадии фазового разделения, индуцированного отверждением. Оценены характерные времена развития этих структур и изменения конверсии, а также ММ продуктов отверждения.

### ВВЕДЕНИЕ

Образование микрофазовых неоднородностей в ходе отверждения многокомпонентной смеси реакционноспособных олигомеров экспериментально изучается в течение длительного времени [1–7]. В настоящей работе развита теоретическая модель процесса формирования микрофазовых неоднородностей при отверждении смеси реакционноспособных олигомеров в присутствии термопластичного полимера в качестве модифицирующего компонента.

Процесс микрофазового разделения может протекать по механизму нуклеации и последующего роста зародышей и по механизму спинодального распада. Условия, способствующие реализации каждого из этих механизмов, подробно обсуждены в работе [1]. В данной статье рассматривается процесс, протекающий по механизму

спинодального распада в предложении о спонтанном росте флюктуаций концентрации.

Считается, что исходная смесь реакционноспособных мономеров в присутствии линейного полимера первоначально находится в устойчивом однородном состоянии. По мере отверждения исходное однородное состояние становится неустойчивым относительно гетерофазных флюктуаций в области между бинодалью и спинодалью (область реализации механизма нуклеационного роста), а при пересечении спинодали, где реализуется механизм спинодального распада, – относительно слабых длинноволновых флюктуаций. Можно ожидать проявления существенных особенностей процесса микрофазового разделения, индуцируемого химической реакцией и протекающей по механизму спинодального распада, по сравнению с обычным спинодальным распадом, характеризуемым преимущественным ростом одной из периодических флюктуаций концентрации. Из-за непрерывного изменения глубины превращения должны генерироваться все новые и новые растущие флюктуации концентрации. Это

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

может привести к взаимодействию различных флуктуационных мод. Вовсе не очевидно, что в подобном процессе первоначально возникшие флуктуационные моды будут доминировать и в последующем.

Существующие теоретические подходы к описанию процесса образования микрофазовых неоднородностей в ходе отверждения реакционноспособных олигомеров базируются в основном на модификации теории Флори–Хаггинса–де Женна для бинарной полимерной смеси [7–11]. В настоящее время имеются три подхода к теоретическому описанию спонтанного фазового разделения, индуцированного процессом отверждения.

1. Моделирование процесса проводится путем последовательного увеличения глубины закалки (за счет ступенчатого изменения температуры системы) с использованием нелинейного диффузионного уравнения Кана–Хиллиарда и новой теории Флори [8]. Образование микрофазовых структур описывается численным решением нелинейного уравнения диффузии. В рамках сделанных предположений авторы не обнаружили качественных различий между исследуемым процессом и обычным спинодальном распадом. Как и следовало ожидать, конечная морфология системы определяется скоростью закалки.

2. Самосогласованная модель микрофазового разделения, индуцированного полимеризацией [9]. Рассматривается лишь состав, соответствующий критической точке на диаграмме фазового состояния исходной смеси. Показано, что фазовое разделение, вызванное полимеризацией, начинается после определенного индукционного периода, когда по мере полимеризации нереагирующий компонент становится сильно несовместимым с реагирующим полимером.

3. Численное моделирование ранней стадии спонтанного фазового разделения с использованием линейного диффузионного уравнения Кана–Хиллиарда и данных о кинетике отверждающейся системы [10]. В результате анализа получен важных вывод о том, что пространственный масштаб флуктуаций не остается постоянным во времени, как на ранней стадии спинодального распада, а непрерывно уменьшается. Экспериментальные данные авторов по микрофазовому разделению в отверждающейся эпоксидной системе, полученные методом светорассеяния, полностью подтвердили этот вывод теории [10].

Таким образом, имеющиеся в настоящее время результаты свидетельствуют о специфическом характере процесса спонтанного микрофазового разделения в отверждающейся системе. Для понимания его особенностей становится актуальным аналитическое исследование, начатое в работе [11]. Цель работы – более детальный анализ ранней стадии формирования микрофазовых неоднородностей в ходе отверждения реакционноспособных олигомеров в присутствии химически инертного линейного полимера. Взаимное влияние отверждения и микрофазового разделения изучено на примере реагирующей эпоксиаминной системы. Уравнение, описывающее диффузию линейного полимера в отверждающейся системе, допускает аналитическое решение в линейном приближении. На его основе проанализировано поведение системы выше и ниже спинодали исходной смеси.

## ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Многокомпонентная смесь реакционноспособных олигомеров с модификаторами моделируется псевдобинарной смесью линейного полимера и второго компонента со среднечисленной степенью полимеризации  $N_2(t)$ , параметрически зависящей от времени  $t$ .

Линейный полимер со степенью полимеризации  $N_1$  является химически инертным и характеризуется средней по объему мольной долей  $\Phi_0$ , не изменяющейся во времени. В процессе его пространственного перераспределения по диффузионному механизму химические реакции во втором компоненте, как будет показано ниже, играют важную роль. При этом химическая реакция описывается конверсией по функциональным группам  $\alpha(t)$ , определяющей среднечисленную степень полимеризации продукта. Функция  $\alpha(t)$  через определенное время начинает зависеть от диффузионного перераспределения полимера.

Реагирующая смесь при этом характеризуется исходным (в отсутствие химической реакции), текущим (в произвольный момент  $t > 0$ ) и конечным (после завершения химической реакции,  $t \rightarrow \infty$ ) состояниями, из которых исходное и конечное состояния могут быть термодинамически равновесными.

Текущее состояние реагирующей смеси характеризуется распределением концентрации линейного полимера  $\Phi(\mathbf{r}, t)$  в пространстве в данный момент времени  $t$  (или фурье-образами  $u_k(t)$  отклонения этого распределения от средней концентрации  $\Phi_0$ )

и конверсией функциональных групп  $\alpha(t)$ . Текущему состоянию соответствует смесь линейного полимера с продуктом реакции, имеющим среднюю длину цепи  $N_2(\alpha(t))$ .

Рассматриваемая система в исходном состоянии представляет собой смесь бифункционального диэпоксида и четырехфункционального диамина с химически инертным линейным полимером, заключенными в объеме  $V$ . Химические реакции включают рост линейных цепей по поликонденсационному механизму, приводящему в конечном счете к формированию трехмерной сетки. Кинетика отверждения эпоксиаминных систем в отсутствие линейного полимера хорошо изучена [1, 12, 13]. Отверждение эпоксиаминной системы носит явно выраженный автокатализический характер, поскольку образующиеся гидроксильные группы катализируют реакцию между аминными и эпоксидными группами. Для временной зависимости конверсии по функциональным группам амина  $\alpha(t)$  в пренебрежении некатализитической реакцией и при стехиометрическом соотношении реагирующих функциональных групп амина и эпоксида можно получить соотношение

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

При этом среднечисленная степень полимеризации продуктов реакции может быть представлена в виде (рис. 1)

$$N_2(\alpha) = \frac{3}{3 - 4\alpha} \quad (2)$$

Здесь  $\alpha(t) = 1 - A(t)/A_0$ ,  $A_0$  и  $A(t)$  – исходная и текущая концентрации мономеров амина (моль/л),  $k_x$  – константа скорости их бимолекулярной реакции при данной температуре (л/моль с).

На стадии, когда  $N_2(\alpha)$  слабо зависит от времени (неглубокие стадии превращения), текущее состояние реагирующей смеси можно описать модифицированной моделью Флори–Хаггинса–де Женна для бинарной смеси [14–16]. Эта модель определяется уравнением диффузии для линейного полимера

$$\frac{\partial \phi(r, t)}{\partial t} = \text{div} \left( \frac{\Lambda}{k_B T} \text{grad} \frac{\delta F}{\delta \phi} \right) \quad (3)$$

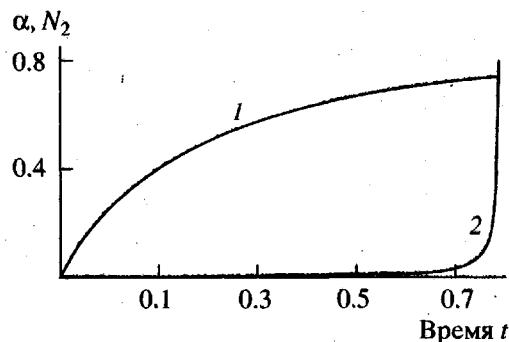


Рис. 1. Временные зависимости конверсии  $\alpha$  (1) и степени полимеризации второго компонента  $N_2$  (2) эпоксиаминной смеси (для последней – приведена величина, деленная на 1000).

Приходящаяся на узел решетки свободная энергия смешения

$$\frac{F}{k_B T} = \frac{F_0}{k_B T} + \frac{1}{2} L_s^2 (\text{grad} \phi)^2, \quad (4)$$

где

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

Через временную зависимость  $N_2(\alpha)$  учитывается влияние реакции во втором компоненте на диффузию линейного полимера. Выражение для свободной энергии (4) содержит также дополнительный вклад от пространственной неоднородности концентрации, обусловленный как линейной связью мономеров в цепи, так и потенциальной энергией мономер–мономерного взаимодействия. В результате выражение для коэффициента  $L_s$  содержит как энтропийную, так и энталпийную составляющие [15]

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

Выражение для коэффициента Онзагера в уравнении диффузии (3), завершающее формулировку модели, задается в виде

$$\Lambda(\phi(r, t)) = d_1 \phi \quad (5)$$

Это приближение [15, 17] применимо в случае достаточно коротких цепей линейного полимера, поведение которых соответствует модели Рауза. Через  $\chi$  обозначен параметр взаимодействия

Флори,  $k_B$  – константа Больцмана,  $T$  – температура,  $a$  – характерный размер сегмента компонентов смеси,  $d_1$  – коэффициент взаимодиффузии,  $\delta F/\delta\phi = \mu$  – обменный химический потенциал смеси.

Описание релаксации неоднородности концентрации линейного полимера в рамках модели Флори–Хаггинса–де Женна с единственной (верхней) критической точкой микрофазового разделения позволяет рассмотреть свойства системы, обусловленные только диффузией. В этом приближении смесь моделируется несжимаемой решеткой, которая плотно заполнена сегментами линейного полимера и отверждающегося олигомера одинакового размера<sup>2</sup>.

Параметр Флори  $\chi$  представляет собой приведенную к температуре энергию микрообмена (разность энергий взаимодействия однотипных и разнотипных пар мономеров) в смеси. В большинстве случаев  $\chi > 0$ , что выражает энергетическую предпочтительность агрегации однотипных мономеров. С данным процессом конкурирует энтропийное стремление к однородности распределения разнотипных мономеров. Эти две тенденции являются основными в поведении бинарных смесей и на уровне их равновесных свойств ответственны за формирование кривых фазового равновесия на плоскости термодинамических состояний ( $\chi - \Phi_0$ ) [18]. В частности, для исходной смеси (эпоксид + амин) – линейный полимер при комнатной температуре значение  $\chi \approx 1$ , верхняя критическая точка смешения при длине цепей линейного полимера порядка 50 мономерных звеньев, есть  $\chi_c = 0.65$ ,  $\Phi_c = 0.12$ .

Вдали от границ термодинамической устойчивости смеси радиус корреляции флуктуации концентрации мал, и любые неоднородности релаксируют. Вблизи границ устойчивости радиус корреляции возрастает и отмеченные две тенденции уравновешиваются на масштабах этого радиуса. Вследствие факторизации свободной энергии (уравнение (3)) объемная и градиентная энергии дают вклады, имеющие разные знаки, что в пространстве размеров неоднородностей определяет их характерные масштабы.

<sup>2</sup> Отказ от последней гипотезы может привести к появлению нижней критической точки, а при анализе процессов вблизи нижней критической точки требовался бы учет сжимаемости, что выходит далеко за пределы применимости модели Флори–Хаггинса–де Женна.

Возникающая при такой пространственной неоднородности разность обменного химического потенциала  $\mu$  в различных точках смеси является термодинамической движущей силой фазового разделения [19]. Пространственно неоднородный химический потенциал порождает диффузионный поток компонентов друг относительно друга и служит источником возникновения фазовых неоднородностей в смеси. В выражении для производства энтропии градиент химического потенциала является величиной, сопряженной плотности диффузионного потока  $\alpha$ , движущая сила химической реакции (химическое средство) – ее скорости, которая стремится к нулю при протекании реакции.

Как связанность мономеров в цепи в линейном полимере, так и химические реакции отверждения во втором компоненте не влияют на  $\chi$  в приближении среднего поля Флори–Хаггинса и проявляют себя только через энтропию смешения.

Взаимное влияние фазового разделения и химической реакции обусловлено тем, что протекание реакции отверждения, с одной стороны способствует появлению и росту пересыщения в системе, а с другой – снижению коэффициента взаимодиффузии компонентов; и наоборот, замедление диффузии и растущая неоднородность распределения компонентов приводят к пространственной неоднородности протекания реакции отверждения.

## РАЗВИТИЕ НАЧАЛЬНОЙ НЕОДНОРОДНОСТИ

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

$$\begin{aligned} \frac{\partial u(\mathbf{r}, t)}{\partial t} = \Lambda_0 \nabla^2 \left( \frac{1}{N_1 \Phi_0} + \right. \\ \left. + \frac{1}{(1 - \Phi_0) N_2 (\alpha)} - 2\chi - L_{s0}^2 \nabla^2 \right) u(\mathbf{r}, t) \end{aligned} \quad (6)$$

Для решения уравнения (6) разложим флуктуации концентрации в ряд Фурье

$$u(\mathbf{r}, t) = \sum_k u_k(t) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

где  $u_k(t)$  – амплитуда фурье-компоненты флуктуации концентрации с волновым вектором  $\mathbf{k}$ . Уравнение диффузии в фурье-образах можно представить в виде

$$\frac{\partial u_k(t)}{\partial t} = R_f(k, t)u_k(t) \quad (7)$$

Здесь

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

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

Уравнение (7) решается аналитически при стехиометрическом соотношении реагирующих функциональных групп амина и эпоксида, когда выражение для  $N_2(\alpha)$  принимает простой вид (2). Решение уравнения (7) в этом случае записывается следующим образом:

$$u_k(t) = c_k (1 + 4A_0 k_x t)^{-\beta k^2} \exp(R_* t) \quad (8)$$

Здесь  $c_k$  – фурье-компоненты начальной неоднородности концентрации в смеси

$$\beta = \frac{\Lambda_0}{3(1-\Phi_0)A_0 k_x},$$

а через  $R_*(k)$  обозначена функция

$$R_*(k) = \Lambda_0 L_{s0}^2 k^2 (k_*^2 - k^2), \quad (9)$$

где для границы структурной устойчивости отверженной смеси получается выражение

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

Безразмерный параметр  $\beta k^2$  представляет собой отношение двух характерных скоростей релаксации в реагирующей смеси. В числителе – скорость диффузионной релаксации  $k$ -й моды неоднородности концентрации, причем величина  $\Lambda_0/2(1-\Phi_0)$  может быть интерпретирована как коэффициент диффузии “мономера второго компонента” в смеси с химически инертным линейным полимером бесконечной ММ и вдали от гра-

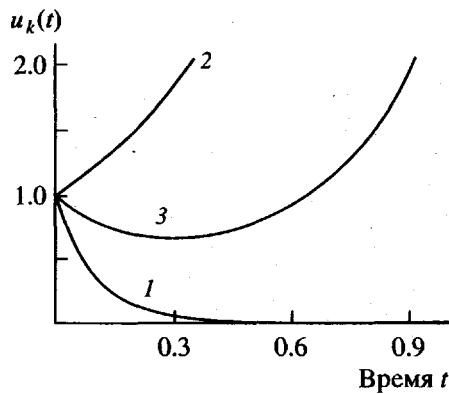


Рис. 2. Три типа поведения  $k$ -й моды концентрационной неоднородности: 1 – релаксационное поведение, 2 – усиление по типу спинодального распада, 3 – усиление после определенного времени экспозиции.

ници термодинамической устойчивости такой смеси (т.е. при  $N_1 \rightarrow \infty$  и  $\chi \ll 1/2(1-\Phi_0)$ ). В знаменателе – приведенная скорость химической реакции во втором компоненте.

Из выражения (8) видно, что существует три типа временной зависимости  $k$ -й моды концентрационной неоднородности (рис. 2).

При  $R_*(k) < 0$  решение (8) имеет чисто релаксационный характер, соответствует приближению к устойчивому пространственно однородному состоянию реагирующей смеси и микрофазовое разделение принципиально невозможно (рис. 2, кривая 1). На термодинамической плоскости фазовых состояний ( $\chi - \Phi_0$ ) полностью отверженной смеси область устойчивости пространственно однородных состояний выделена граничной кривой – спинодалью отверженной системы (рис. 3, кривая 2)

$$\chi_*(\Phi_0) = \frac{1}{2N_1\Phi_0} - \frac{1}{6(1-\Phi_0)},$$

которая существует в интервале концентраций, меньших пороговой  $\Phi_*(N_1)$ , определяемой как  $\Phi_*(N_1) = 3/(3+N_1)$ . В этом интервале концентрации  $\Phi < \Phi_*$  при  $\chi < \chi_*(\Phi_0)$  для всех  $k$   $R_*(k) < 0$ . Реагирующая смесь в данном случае всегда (от исходного до отверженного состояний) остается в пространственно однородных состояниях. Здесь любые неоднородности концентрации по уравнению (8) релаксируют. Это область устойчивости пространственно однородных состояний полностью отверженной смеси. Заметим, что как су-

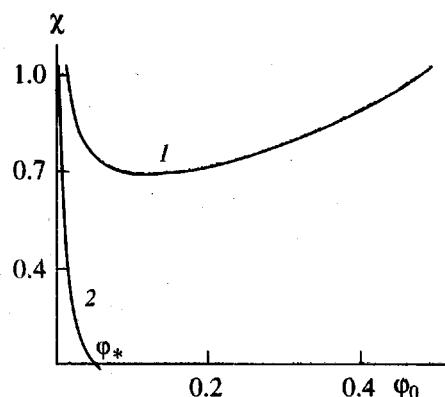


Рис. 3. Границы термодинамической устойчивости исходной  $\chi_s(\Phi_0)$  (1) и полностью отверженной  $\chi_*(\Phi_0)$  (2) смесей.

ществование указанной области устойчивости пространственно однородных состояний полностью отверженной смеси, так и особенности свойств смеси в ней, по-видимому, ранее не были известны и экспериментально не изучены<sup>3</sup> (область, ограниченная осями координат и кривой 2 на рис. 3).

В интервале концентраций  $\Phi < \Phi_*$ , при  $\chi > \chi_s(\Phi_0)$ , а также в интервале  $\Phi_* < \Phi < 1$  при всех температурах  $\chi > 0$ , величина  $k_*^2$  положительна. Соответственно  $R_*(k) < 0$  для  $k > k_*$ , тогда как  $R_*(k) > 0$  для  $k < k_*$ . Это означает, что в данной области термодинамических состояний системы мелкомасштабные неоднородности концентрации в отверженной смеси релаксируют, тогда как относительно крупномасштабных неоднородностей с волновыми числами  $k < k_*$  смесь теряет устойчивость и система претерпевает фазовое разделение. Заметим, что указанная область охватывает всю плоскость термодинамических состояний, за исключением незначительной части, ограниченной кривой 2 на рис. 3, это область неустойчивости однородных состояний отверженной смеси. Однако развитие неустойчивостей в данной области имеет ряд существенных отличий от спинодального распада.

<sup>3</sup> Фактически здесь речь идет о физически нереализуемой ситуации, однако, распространение представления о спинодали на полностью отверженную систему оказывается полезным с точки зрения общего описания процесса в неотверженной системе.

При  $R_*(k) > 0$  убывающему степенному множителю ( $\beta > 0$  независимо от термодинамического состояния реагирующей смеси) противодействует сильно растущий множитель  $\exp(R_*(k)t)$ . Из этого следует, что начальная релаксация флуктуаций концентрации неизбежно сменяется через некоторое время (формула (11)) их ростом. На ранней стадии характер процесса определяется начальной скоростью релаксации

$$\left. \frac{d \ln u_k(t)}{dt} \right|_{t=0} = R(k) \quad (10)$$

Здесь  $R(k)$  дается выражением

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

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

Заметим, что безразмерный параметр  $\beta k^2$  можно представить также в виде  $\beta k^2 = (R_* - R)/4A_0 k_x$ .

В рассматриваемой системе скорость диффузионной релаксации значительно больше скорости химической реакции, и параметр  $\beta$  оказывается очень большим числом. Это приводит к малости степенного множителя в решении (8). В пределе  $k_x \rightarrow 0$ , при отсутствии химической реакции, решение (8) переходит в решение задачи Кана–Хиллиарда для спинодального распада в исходной смеси с коэффициентом усиления  $R(k)$ . В таком случае на плоскости фазовых состояний  $(\chi - \Phi_0)$  спинодалью исходной смеси (рис. 3, кривая 1) является кривая

$$\chi_s(\Phi_0) = \frac{1}{2N_1 \Phi_0} + \frac{1}{2(1-\Phi_0)},$$

и выделяется область  $\chi > \chi_s(\Phi_0)$ , где неоднородности концентрации с волновыми числами  $k < k_c$  самопротивольно растут, тогда как в области  $\chi < \chi_s(\Phi_0)$  для всех  $k$   $R(k) < 0$ .

В результате в области неустойчивости пространственно однородных состояний отверженной смеси и при  $R_*(k) > 0$  в зависимости от знака начальной скорости релаксации  $R(k)$  выделяются два типа поведения (рис. 2, кривые 2 и 3).

При  $R_*(k) > 0$  и  $R(k) > 0$ , т.е. если система с самого начала реакции находится под спинодалью, в реагирующей смеси имеет место рост  $k - x$  мод флюктуации концентрации  $u_k(t)$  на линейной стадии процесса для всех  $k < k_c$  (рис. 2, кривая 2). При этом как по интервалу пространственных масштабов неустойчивостей, так и по скорости усиления этих неоднородностей процесс, описываемый уравнением (8), отличается от спинодального распада. Кроме того, растущие неоднородности имеют зависящие от времени размеры.

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

$$t = \tau_{\exp}(k) = \frac{1}{4A_0 k_x} \frac{k^2 - k_*^2}{k_*^2 - k^2}, \quad (11)$$

и лишь затем при  $t > \tau_{\exp}(k)$   $u_k(t)$  начинает неограниченно расти<sup>4</sup> (рис. 2, кривая 3). Такая ситуация возникает, когда реакция начинается в гомогенной смеси (вне спинодали) или даже в гетерогенной смеси (под спинодалью) для части флюктуаций концентрации, которые в нереагирующей смеси не развивались бы вовсе. 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  $t > \tau_{\exp}(k)$ , по-видимому, могут остановить только нелинейные эффекты; они становятся существенными на поздней стадии процесса и не рассматриваются в настоящей работе.

Когда в смеси при  $t = 0$  создано некоторое начальное распределение концентрации  $u(\mathbf{r}, 0)$  с разложением Фурье

$$u(\mathbf{r}, 0) = \sum_k c_k \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}),$$

то в линейном по возмущению  $u(\mathbf{r}, t)$  приближении эволюция начального распределения неоднородности будет описываться выражением

$$u(\mathbf{r}, t) = \sum_k c_k (1 + 4A_0 k_x)^{-\beta k^2} \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r} + R_*(k)t)$$

<sup>4</sup> Более подробно вопрос о критерии квазиравновесного протекания процесса в рассматриваемой системе обсужден в работе [20].

В спектре неоднородностей концентрации в этом решении имеется наиболее быстро растущая мода с волновым числом  $k_{\max}$ , которое в отличие от спинодального распада зависит от времени.

В случае  $R_*(k) > 0$  и  $R(k) > 0$  в реагирующей смеси в области спонтанно растущих длин волн ( $k < k_c$ ) выделяется наиболее быстро растущая мода с волновым числом

$$2k_{\max}(t)^2 = k_c^2 + \frac{4}{3(1 - \Phi_0)L_{s0}^2} \left\{ 1 - \frac{\ln(1 + 4A_0 k_x t)}{4A_0 k_x t} \right\} \quad (12)$$

Однако с течением времени, как видно из уравнения (12), процесс идет в сторону измельчения этой неоднородности, причем предельный размер неоднородности определяется значением  $k_* / \sqrt{2}$ .

При  $R_*(k) > 0$  и  $R(k) < 0$  временную зависимость волнового числа наиболее быстро растущей моды можно представить в виде

$$2k_{\max}(t)^2 = k_*^2 - \frac{1}{3(1 - \Phi_0)L_{s0}^2} \frac{\ln(1 + 4A_0 k_x t)}{A_0 k_x t}$$

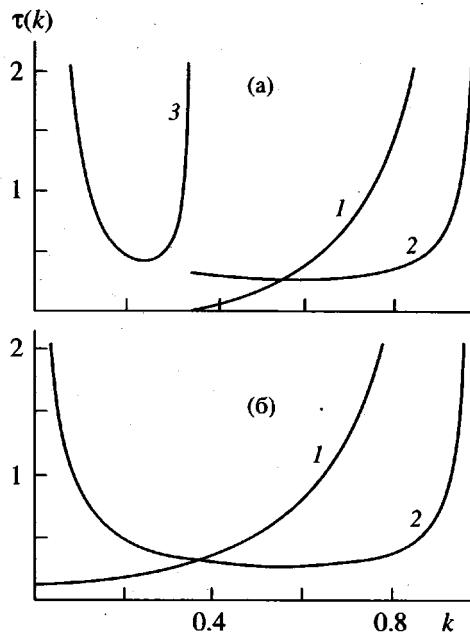
Эта мода выделяется после некоторого характерного времени запаздывания  $\tau_*(\chi, \Phi_0)$ , для которого приближенно имеем

$$\tau_* \approx \frac{3(1 - \Phi_0)}{4A_0 k_x} (\chi_s - \chi) + \frac{(1 - \Phi_0)}{2A_0 k_x} (\chi_s - \chi)^2$$

В течение всего времени запаздывания  $\tau_*(\chi, \Phi_0)$  реагирующая смесь остается в пространственно однородном состоянии. После времени запаздывания  $\tau_*(\chi, \Phi_0)$  в смеси появляется мода с максимальной скоростью роста и длиной волны, также уменьшающейся с течением времени.

### НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СТРУКТУР НА ЛИНЕЙНОЙ СТАДИИ

Как уже отмечалось, при  $R_*(k) > 0$  и  $R(k) < 0$  после характерного времени экспозиции  $\tau_{\exp}(k)$  (рис. 4, кривые 1), определяемого формулой (11), амплитуда  $k$ -й моды неоднородности концентрации  $u_k(t)$



**Рис. 4.** Зависимости характерных времен экспозиции  $\tau_{\exp}(k)$  (1), обратной скорости роста  $\omega_0^{-1}(k)$  (2) и усиления  $R(k)^{-1}$  (3) от волнового числа неоднородности концентрации при  $\chi > \chi_s(\phi_0)$  (а) и при  $\chi_* < \chi < \chi_s(\phi_0)$  (б).

достигает минимума, приобретая при  $t = \tau_{\exp}(k)$  значение

$$u_{\min}(k) = c_k \left( \frac{k_*^2 - k^2}{k_*^2 - k_c^2} \right)^{\beta} \exp\left(-\frac{R(k)}{4A_0 k_x}\right) \quad (13)$$

Как наличие времени экспозиции  $\tau_{\exp}(k)$ , так и образование структур с амплитудами  $u_{\min}(k)$  являются результатом совместного протекания процессов диффузии и химической реакции в смеси. 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

$$\ln(1 - x^2) - \frac{x^2}{1 - x^2} + 2(1 - \varepsilon)x^2 + \ln(1 + \varepsilon) - \varepsilon = 0$$

Здесь  $x^2 = \frac{k^2}{k_*^2}$ ,  $\varepsilon = \frac{3}{2}(1 - \phi_0)(\chi - \chi_s)$ .

Отметим, что в интересующей нас области  $R_*(k) > 0$  и  $R(k) < 0$  существуют два положитель-

ных корня этого уравнения, зависящие от температуры и концентрации.

Рассмотрим также влияние процессов диффузионной релаксации и химической реакции на конверсию  $\alpha(t)$  и среднечисленную степень полимеризации образующегося полимера  $N_2(\alpha)$ . Так, при  $t = \tau_{\exp}(k)$  конверсия, соответствующая моде неоднородности концентрации с волновым числом  $k$ , имеет вид

$$\alpha_{\exp}(k) = \frac{3}{4}(1 - \phi_0)L_{s0}^2(k^2 - k_c^2).$$

Она определена при  $\chi > \chi_s(\phi_0)$  в диапазоне волновых чисел  $k_c < k < k_*$  и принимает значения в интервале  $(0; 1)$ . При  $\chi < \chi_s(\phi_0)$  (область гомогенных состояний исходной смеси) конверсия  $\alpha_{\exp}(k)$  после времени экспозиции определена в более широком диапазоне волновых чисел  $(0; k_*)$  и принимает значения в интервале  $(\varepsilon; 1)$ .

Длина цепи после времени экспозиции составляет

$$N_2^{\exp}(k)^{-1} = (1 - \phi_0)L_{s0}^2(k_\infty^2 - k^2)$$

Здесь

$$k_\infty^2 = \frac{2}{L_{s0}^2} \left( \chi - \frac{1}{2N_1\phi_0} \right).$$

Состояние реагирующей смеси в момент времени  $t = \tau_{\exp}(k)$  определим как "стартовое". В течение времени экспозиции формируются определенные распределения неоднородностей концентрации, конверсии и длины цепей продукта по размерам. При этом в течение времени экспозиции реагирующая смесь находится в пространственно однородных состояниях, оставаясь оптически прозрачной. Со временем эти распределения неоднородностей разрушаются. Вблизи  $\tau_{\exp}(k)$  при  $t = \tau_{\exp}(k) + t'$  для амплитуды неоднородности концентрации из решения (8) имеем разложение

$$u_k(t') = u_{\min} \left( 1 + \frac{1}{2} \omega_0^2 t'^2 \right), \quad (14)$$

описывающее неограниченный рост  $u_k(t')$  после достижения минимума в этом процессе. Здесь

характерная скорость роста неоднородности концентрации (рис. 4, кривые 2) 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 максимум при  $k = k_*/\sqrt{3}$ . Заметим, что моды, для которых  $\tau_{exp}(k)$  минимально (т.е. достигают стартового состояния раньше всех), значительно более крупномасштабные, чем соответствующая минимуму  $\omega_0^{-1}(k)$  мода, растущая быстрее других.

Конверсия по функциональным группам амина и длины цепей продукта после характерного времени экспозиции определяются так:

$$\alpha(t') = \alpha_{exp}(k) \{1 + \Omega_a(k)t'\},$$

$$N_2(t') = N_2^{exp}(k) \{1 + \Omega_2(k)t'\}$$

и растут с соответствующими скоростями, зависящими от размера неоднородности

$$\Omega_a(k) = 3(1-\phi_0)A_0 k_x L_{s0}^2 \frac{(k_*^2 - k^2)^2}{k^2 - k_c^2},$$

$$\Omega_2(k) = \frac{4}{3} N_2^{exp}(k) \alpha_{exp}(k) \Omega_a(k)$$

Таким образом, в случае  $R_*(k) > 0$  и  $R(k) < 0$  за характерное время экспозиции  $\tau_{exp}(k)$  в реагирующей смеси формируется некоторое "стартовое" состояние со специфическим распределением концентрации  $u_{min}(k)$ , конверсии  $\alpha_{exp}(k)$  и длины цепей второго компонента  $N_2^{exp}(k)$ . Дальнейшая эволюция смеси от "стартового" состояния характеризуется временами роста неоднородностей концентрации  $\omega_0^{-1}(k)$ , конверсии  $\Omega_a(k)^{-1}$  и длины цепей  $\Omega_2(k)^{-1}$ . В результате на линейной стадии эволюции неоднородностей концентрации  $u_k(t)$  можно определить характерное время их формирования  $\tau_{ev}$  как сумму характерных времен релаксации и роста

$$\tau_{ev}(k) = \tau_{exp}(k) + \omega_0^{-1}(k).$$

В рассматриваемом случае для этого времени развития неоднородностей имеем выражение

$$\tau_{ev}(k) = \frac{1}{4A_0 k_x} \frac{k^3 - k_c^2 k + B_0}{k(k_*^2 - k^2)}, \quad (15)$$

где  $B_0 = \frac{4}{L_{s0}^2} \sqrt{\frac{A_0 k_x}{3(1-\phi_0)\Lambda_0}}.$

В области неустойчивости пространственно однородных состояний исходной смеси при  $\chi > \chi_s(\phi_0)$  (рис. 4а, где сопоставлены характерные времена экспозиции  $\tau_{exp}(k)$ , роста  $\omega_0^{-1}(k)$  и усиления  $R(k)^{-1}$  мод неустойчивости), выделяется малый интервал волновых чисел вблизи  $k_c$  с характерными временами развития, меньшими, чем характерное время моды максимального роста. При этом ниже спинодали исходной смеси при  $\chi < \chi_s(\phi_0)$ , но в области неустойчивости пространственно однородных состояний отверженной смеси (рис. 4б, где сопоставлены характерные времена экспозиции  $\tau_{exp}(k)$  и роста  $\omega_0^{-1}(k)$ ) характерное время развития минимально для моды с волновым числом  $\approx \sqrt[3]{B_0}$ .

Возможность формирования пространственно локализованных микрофазовых неоднородностей концентрации в реагирующей смеси будет рассмотрена в другой публикации.

Следует отметить еще одну особенность "стартового" состояния реагирующей смеси – его термодинамическую неравновесность. Как на стадии формирования этого состояния, так и на стадии его последующей трансформации идут необратимые процессы, далекие от основных равновесных состояний.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В рамках предложенной модели на плоскости термодинамических состояний отверженной смеси ( $\chi, \phi_0$ ) выделяется область  $\chi < \chi_s(\phi_0)$ , в которой любые неоднородности концентрации в полностью отверженной смеси диффузно рассасываются (область устойчивости пространственно однородных состояний отверженной смеси). Поэтому процесс отверждения исходной смеси из любого термодинамического состояния в данной области протекал бы без возбуждения каких-либо структурных неустойчивостей. По-видимому, существование этой области устойчивости однородных состояний отверженной смеси ранее не было известно и экспериментально не изучалось.

В области неустойчивости пространственно однородных состояний отверженной смеси модель предсказывает наличие двух подобластей с качественно разным характером релаксации неоднородности концентрации линейного полимера. Подобласти разделены термодинамической

границей  $\chi_s(\phi_0)$ , представляющей собой спинодаль расслоения исходной смеси.

Кроме того, найденная в модели граница структурной устойчивости реагирующей смеси  $k_*(\chi, \phi_0)$ , как оказалось, выделяет значительно более широкий интервал размеров неустойчивых неоднородностей, чем при отсутствии химической реакции. Специфическая структура плоскости термодинамических состояний полностью отверженной смеси  $(\chi, \phi_0)$  приводит к необычной температурной зависимости  $k_*(\chi, \phi_0)$ .

В области неустойчивости пространственно однородных состояний исходной смеси, при  $\chi > \chi_s(\phi_0)$ , на линейной стадии процесса выделяется наиболее быстро растущая мода неоднородности концентрации с волновым числом  $k_c/\sqrt{2}$ , которая далее с течением времени растет и стремится к своему предельному значению  $k_*/\sqrt{2}$ . Наличие временной зависимости моды максимального роста является одним из отличий предложенного в работе механизма образования фазовых микронеоднородностей от спинодального распада. Предсказанное измельчение растущих во времени неоднородностей является следствием выбранной модели (в экспериментах наблюдаются также случаи и режимы укрупнения неоднородностей в течение процесса).

Ниже спинодали исходной смеси, при  $\chi < \chi_s(\phi_0)$ , где ее пространственно однородные состояния устойчивы, по истечении характерного времени запаздывания, в течение которого смесь продолжает оставаться пространственно однородной, выделяется наиболее быстро растущая мода неоднородности концентрации с малым волновым числом; эта мода снова с течением времени растет, стремясь к конечному предельному значению. Как время запаздывания, так и предельное волновое число определяется расстоянием исходного термодинамического состояния от границ термодинамической устойчивости либо исходной, либо отверженной смеси (есть простая связь между этими двумя термодинамическими границами).

Одним из важных следствий, полученных в рамках предложенной модели, является наличие в смеси характерного времени экспозиции, в течение которого в смеси формируется так называемое стартовое состояние. Это состояние характеризуется определенными распределениями неоднородностей концентрации, конверсии и длины цепей продукта по размерам. Уход смеси от своего "стартового" состояния характеризуется набором времен релаксации для неоднородностей концентрации, конверсии и длины растущих це-

пей, зависящих как от волнового числа неоднородности, так и термодинамического состояния смеси. Для характеристики эволюции только концентрационных неоднородностей в реагирующей смеси в работе введено понятие времени развития неоднородности, которое определено как сумма характерных времен ее формирования (время экспозиции) и роста. Неожиданным результатом данной модели является несовпадение между модой, характеризуемой максимальной скоростью роста, и модой, характеризуемой минимальным временем развития.

Авторы выражают благодарность В.Г. Ошмяну за полезные обсуждения и ценные замечания.

## 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. // *Macromol. Symp.* 1995. V. 93. P. 227.
3. Королев Г.В., Могилевич М.М., Голиков И.В. Сетчатые полиакрилаты. Микрогетерогенные структуры, физические сетки, деформационно-прочностные свойства. М.: Химия, 1995.
4. Yamanaka K., Inoue T. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 4. P. 662.
5. Yamanaka K., Takagi Y., Inoue T. // *Polymer*. 1989. V. 30. № 10. P. 1839.
6. Lee H.S., Kyu T. // *Macromolecules*. 1990. V. 23. № 2. P. 459.
7. Tanaka H., Suzuki T., Hayashi T., Nishi T. // *Macromolecules*. 1992. V. 25. № 17. P. 4453.
8. Ohnaga T., Chen W., Inoue T. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 17. P. 3774.
9. Ginzburg V.V., Clark N.A. // *Phys. Rev. E* (in press).
10. Kyu T., Lee J.H. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. № 20. P. 3746.
11. Шагинян Ш.А., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1338.
12. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. Гл. 2.
13. Ryan M.E., Dutta A. // *Polymer*. 1979. V. 20. № 2. P. 203.
14. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. Гл. 5, 7.

15. *Binder K.* // *J. Chem. Phys.* 1983. V. 79. № 12. P. 6387.
16. *Митлин В.С., Маневич Л.И., Ерухимович И.Я.* // *Журн. эксперим. и теорет. физики.* 1985. Т. 88. № 2. С. 495.
17. *Takenaka M., Hashimoto T.* // *Macromolecules.* 1994. V. 27. № 21. P. 6123.
18. *Prigogine I.* *The Molecular Theory of Solutions.* Amsterdam: North-Hol. Publ. Comp. 1957. P. 448.
19. *Гланцдорф П., Пригожин И.* *Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации.* М.: Мир, 1973.
20. *Сигалов Г.М., Розенберг Б.А.* // *Высокомолек. соед. А.* 1995. Т. 37. № 10. С. 1704.

## Microphase Structures Formation during Cure of a Polymer Blend

**Sh. A. Shaginyan\*, L. I. Manevich\*, and B. A. Rozenberg\*\***

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

\*\**Institute for Chemical Physics Research, Russian Academy of Sciences,  
p/o Chernogolovka, Moscow Oblast, 142432 Russia*

**Abstract**—A model proposed previously for analytical description of the formation and evolution of microphase inhomogeneities during the simultaneous processes of cure and phase separation in a multicomponent system of reactive oligomers is further developed. The asymptotic boundary of stability is determined for homogeneous states of the cured system. The time dependence of the wavenumber corresponding to the mode of maximum growth of the concentration inhomogeneities is revealed. The behavior of this wavenumber in the regions of instability and stability of the homogeneous states of the initial mixture is studied. Some regularities of the formation of spatial concentration structures at the linear stage of curing-induced phase separation are considered. Characteristic times of the evolution of these structures and the variation of conversion are evaluated. Molecular masses of the cured products are determined.