

УДК 541.64.536.7:539.3

## ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ГЕЛЯХ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ-НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ В УСЛОВИЯХ ДЕФОРМИРОВАНИЯ

© 1998 г. С. А. Вшивков, Е. В. Русинова

Уральский государственный университет  
620083 Екатеринбург, пр. Ленина, 51

Поступила в редакцию 03.06.97 г.

Принята в печать 04.12.97 г.

Обобщены и проанализированы опубликованные за последние 50 лет результаты исследования набухания сшитых полимеров-неэлектролитов, рассмотрены фазовые диаграммы гелей, пульсирующий механизм их фазового распада. Описаны экспериментальные данные и теоретические представления о влиянии деформирования на термодинамическую устойчивость и фазовые переходы гелей полимеров.

Термин “гель” ввел Graham [1, 2] в начале шестидесятых годов прошлого века при изучении системы кремневая кислота–вода. Согласно его определению, необходимым признаком геля является содержание в нем значительного количества жидкости. Постепенно понятие геля было неоправданно расширено, к гелям стали относить даже твердые, жесткие материалы, не содержащие жидкости. Например, сухой гель кремневой кислоты, аэрогели, сшитые ненабухшие эластомеры. Картина стала более запутанной введением ряда связанных терминов: слабый гель, квазигель, временный гель, псевдогель, микрогель и др. [3].

Можно выделить следующие определения геля, приводимые в литературе.

Поликомпонентная система, состоящая из высокомолекулярного вещества и низкомолекулярной жидкости с преобладающим содержанием последней и проявляющая способность к высокой обратимой деформации при отсутствии течения [4].

Макромолекулярная сетка выше порога переколкии [5].

Бинарная система, состоящая из пространственной сетки, образованной макромолекулами или их агрегатами, в которой распределены молекулы низкомолекулярной жидкости [6].

Сшитая полимерная сетка, набухшая в жидкой среде [7].

Набухший в результате поглощения растворителя полимер, имеющий трехмерную сетчатую структуру, образованную мостиковыми связями [8].

Характерными свойствами геля обладают все системы, состоящие из пространственного каркаса с обратимо-деформируемыми, прочно скрепленными друг с другом элементами, и среды, в которой размещен этот каркас.

В зависимости от характера оставообразующих связей выделяют два типа гелей: физические и химические [4]. Физические гели – термообратимые системы, в которых пространственная сетка образована в результате межмолекулярных взаимодействий. Узлами такой сетки могут быть водородные или лиофобные связи, кристаллиты, сегрегированные группы. Химические гели – термонеобратимые системы с пространственной сеткой, образованной химическими связями между макромолекулами, не способные к обратимому плавлению и застудневанию и разрушающиеся только при деструкции самого полимера. Большая обратимая деформация таких гелей обусловлена конформационными изменениями статистических отрезков цепей между узлами.

Химический гель образуется при набухании сшитого полимера, при полимеризации мономера в растворе в присутствии сшивающего агента, при поликонденсации в среде растворителя мономера с тремя или большим числом функциональных групп. Критерии равновесного набухания эластомеров впервые были сформулированы Френкелем [9, 10] и позже развиты Flory и Rehner [11] в общую теорию, которая основана на двух особых свойствах сшитых полимеров: они могут поглощать большое количество растворителя без растворения и значительно деформируются при малых напряжениях. Согласно основному положению теории Flory–Rehner, изменение свободной энергии при набухании эластомера аддитивно складывается из свободной энергии смешения полимера и низкомолекулярной жидкости  $\Delta G_{\text{см}}$  и эластической энергии  $\Delta G_{\text{эл}}$

$$\Delta G = \Delta G_{\text{см}} + \Delta G_{\text{эл}} = \Delta G_{\text{см}} - T\Delta S_{\text{эл}} \quad (1)$$

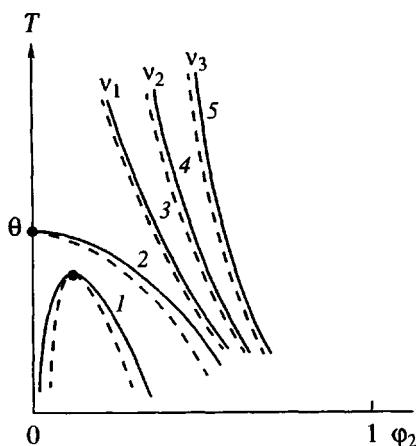


Рис. 1. Пограничные кривые (1, 2) и кривые набухания (3–5) для системы полимер–низкомолекулярная жидкость: 1 – для полимера с конечной ММ, 2 – для полимера с  $M \rightarrow \infty$ ,  $v$  – степень сетчатости  $v_1 < v_2 < v_3$ , штриховые линии – спинодали.

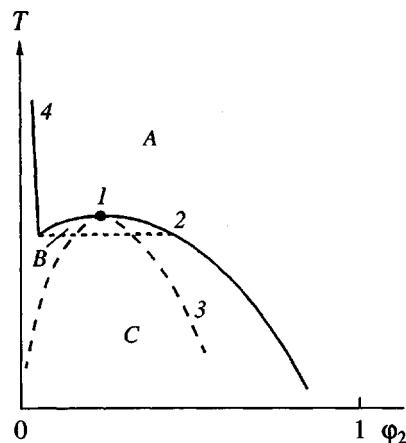


Рис. 2. Фазовая диаграмма геля ППА: 1 – критическая точка, 2 – пограничная кривая, 3 – спинодаль, 4 – кривая набухания.

Эластическая энергия  $\Delta G_{\text{эл}}$  отражает проявление упругих сил энтропийной природы при деформации цепей, возникающей вследствие проникновения молекул жидкости в полимерную сетку. Энталпийный эффект деформации считается пре-небрежимо малым, поэтому  $\Delta G_{\text{эл}} = -T\Delta S_{\text{эл}}$ . Рассмотрению явления набухания сшитых полимеров посвящены работы [12–35]. Равновесие достигается при  $\Delta G = 0$ , т.е. при взаимном балансе двух членов в уравнении (1). Следовательно, изменив одно из этих слагаемых, можно изменить общее состояние системы и в итоге – степень набухания. Величина  $\Delta G_{\text{эл}}$  связана с энтропией системы, зависящей от степени деформирования полимера, поэтому механическое напряжение деформирован-

ния, как и внешнее давление, температура, концентрация, может влиять на термодинамику взаимодействия компонентов и фазовые переходы в геле. В настоящей статье не рассмотрены фазовые переходы, приводящие к скачкообразному изменению объема геля в 500 и более раз (явление коллапса), вызванные изменением температуры [8, 36–43], состава растворителя [37, 38, 44–53], pH [38, 42–44], электрического поля [45, 54–56], а также явления деструкции полимера при таких переходах [57].

### ФАЗОВЫЕ ДИАГРАММЫ ГЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИ СШИТЫХ ПОЛИМЕРОВ

Одна из первых диаграмм, предложенная Rehage [16] и построенная на базе экспериментальных данных по набуханию гелей ПС в различных растворителях, приведена на рис. 1. Различие в положении кривых набухания определяется плотностью сшивания цепей, которая характеризуется либо числом сшивок в единице объема  $v$ , либо молекулярной массой отрезков цепей полимера между узлами сшивки  $M_c$ . В области температур ниже кривой 2 система двухфазна из-за ограниченной совместимости полимера с растворителем. Выше кривой 2 наступает молекулярная совместимость полимера и растворителя, но гелеобразное состояние сохраняется, так как полимер сшит. Кривые набухания не пересекают бинодаль на данной диаграмме. Это представляется неверным, поскольку при охлаждении потеря молекулярной растворимости компонентов реализуется только под бинодалью.

На рис. 2 представлена диаграмма, предложенная Tanaka с сотр. [58] для системы сшитый поликарбамид–акетон/вода. В области А гель устойчив, в области В система разделяется на две гелевые фазы с концентрациями полимера, отвечающим пограничной кривой сосуществования. В области С гель сокращается, выделяя растворитель до тех пор, пока концентрация полимера в геле не будет отвечать точке, лежащей на линии нулевого осмотического давления.

De Gennes [30] предложил фазовую диаграмму гелеобразующей системы, приведенную на рис. 3. Здесь  $\phi_2$  – концентрация мономеров в хорошем растворителе (мономеры полифункциональны и вступают в химические реакции друг с другом);  $T_{\text{экв}}$  – эквивалентная температура, понижающаяся в ходе реакции между мономерами от бесконечности до небольших значений; I – однофазная область (раствор мономера), II – однофазная область (гель), III – область фазового распада, С – критическая точка кривой сосуществования. Высокой температуре отвечает отсутствие узлов. Увеличение числа узлов вызывает понижение температуры.

На рис. 4 и 5 представлены экспериментальные фазовые диаграммы систем: сшитый ПС – циклогексан и сшитый ПС – *трет*-бутилацетат [59–62]. Бинодали для растворов линейного ПС бесконечно большой ММ получены экстраполяцией зависимости  $1/T_{\phi, p} - M^{-1/2}$  к  $M^{-1/2} \rightarrow 0$  ( $T_{\phi, p}$  – температуры фазового разделения эквивалентрированных растворов образцов ПС разной ММ). Температуры бинодалей в диапазоне концентраций ПС  $0 < \varphi_2 < 0.10$  неизменны и совпадают с соответствующими  $\theta$ -температурами данных систем. Температуры спинодали  $T_{\text{сп}}$  геля ПС в циклогексане, определенные турбидиметрическим методом [60], хорошо согласуются с  $T_{\text{сп}}$ , определенными по данным рэлеевского рассеяния света [63]. Между  $\theta$ -температурами гель представляет собой прозрачную однофазную систему, которой отвечает точка на кривой набухания. При приближении к критическим температурам наблюдается выжимание растворителя вследствие ухудшения взаимодействия между ПС и низкомолекулярной жидкостью. Если этот процесс протекает равновесно, то гель остается прозрачным, и описывающая его состояние точка перемещается по кривой набухания. Так продолжается до достижения  $T_{\phi, p}$  – температуры пересечения кривой набухания с бинодалью для растворов линейного ПС бесконечно большой ММ, так как по Flory [64], поведение сшитого полимера в геле эквивалентно поведению полимера с  $M \rightarrow \infty$  в области умеренных концентраций. При  $T_{\phi, p}$  теряется молекулярная совместимость компонентов. Поэтому даже небольшое переохлаждение приводит к необратимому выжиманию растворителя. Такой вид диаграмм геля подтверждается расчетами на основании методов статистической термодинамики [65, 66].

Обобщенная фазовая диаграмма системы сшитый полимер–низкомолекулярная жидкость изображена на рис. 6 [62]. Фазовое поведение геля редко сшитого полимера (кривая 1) эквивалентно поведению растворов. Для этого геля можно определить критическую точку, как было сделано Tanaka с сотр. [58]. Для гелей полимеров с большей степенью сшивки (кривые 2, 3) критической точки нет. Кривые набухания пересекаются при низких температурах с кривой, являющейся бинодалью системы линейный полимер с  $M \rightarrow \infty$  – растворитель. Температуры точек пересечения кривых набухания 2 и 3 с бинодалью являются температурами фазового разделения, при которых теряется молекулярная растворимость компонентов, что вызывает микрорасслаивание системы. Дальнейшее увеличение частоты сшивок в геле приводит к тому, что при понижении температуры кривая набухания (кривая 4) пересекается с кривой температур стеклования (кривая 5) системы. В этом случае фазового разделения не происходит. Расчетам фазовых диаграмм гелей посвящена также работа [67].

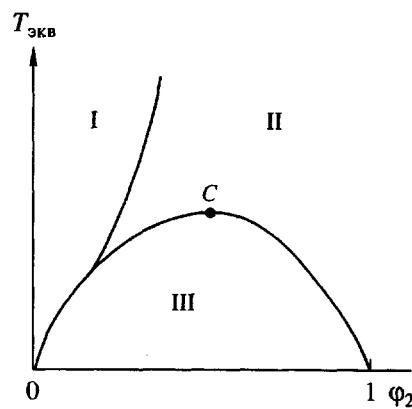


Рис. 3. Фазовая диаграмма гелеобразующей системы. Пояснения в тексте.

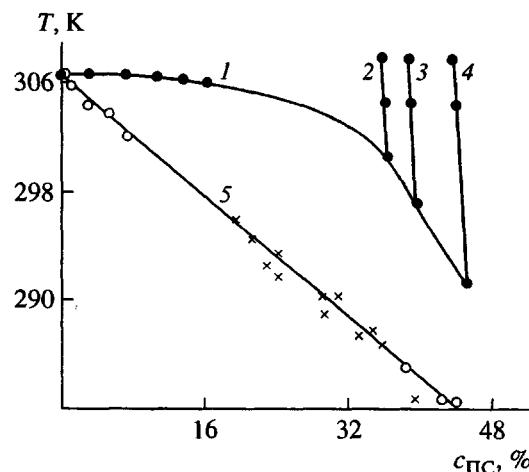


Рис. 4. Фазовая диаграмма системы сшитый ПС–циклогексан: 1 – бинодаль системы линейный ПС ( $M \rightarrow \infty$ )–циклогексан; 2–4 – кривые набухания ПС с  $M_c \times 10^{-3} = 5.38$  (2), 4.14 (3), 2.80 (4); 5 – спинодаль (точки – данные работы [60], крестики – [63]).

#### ПУЛЬСИРУЮЩИЙ МЕХАНИЗМ ФАЗОВОГО РАСПАДА ГЕЛЕЙ

При фазовом распаде далекие от равновесия открытые физико-химические системы обладают способностью к самоорганизации, т.е. к образованию диссипативных структур [68, 69]. Потоки энергии и вещества создают и поддерживают в открытых системах функциональный и структурный порядок, имеющий осциллирующий характер. Так, в работах [70, 71] обнаружены осцилляции параметров кристаллической решетки при фазовом распаде пленок сплавов металлов, осциллирующее изменение со временем скорости роста частиц в расслаивающихся стеклах.

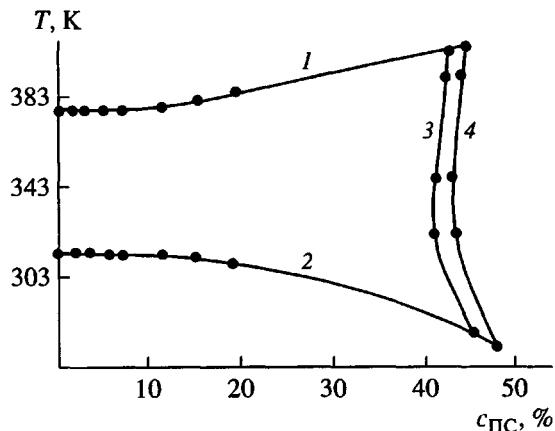


Рис. 5. Фазовая диаграмма системы сшитый ПС-триэтилбутилацетат: 1, 2 – бинодали системы линейный ПС ( $M \rightarrow \infty$ )–ТБА; 3, 4 – кривые набухания ПС с  $M_c \times 10^{-3} = 3.4$  (3) и  $2.7$  (4).

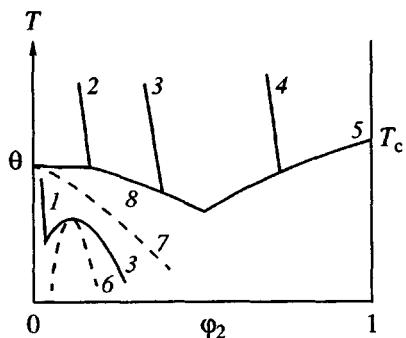


Рис. 6. Обобщенная фазовая диаграмма системы сшитый полимер–низкомолекулярная жидкость. 1–4 – кривые набухания полимера с разной плотностью узлов сшивки  $v_1 < v_2 < v_3 < v_4$ ; 3, 8 – пограничные кривые растворов линейного полимера с конечной ММ (3) и  $M \rightarrow \infty$  (8); 5 – кривая температур стеклования; 6, 7 – спинодали.

Впервые предположение о пульсирующем броуновском движении макромолекул в полимерных гелях было высказано в работе [72]. Позже в работах Tanaka с сотр. [8, 73–75] методом рассеяния света было обнаружено тепловое колебание полимерной сетки в гелях. Было показано, что колебания сетки геля при приближении к критической точке увеличиваются по амплитуде и замедляются. В критической точке колебания становятся бесконечно медленными.

Детальному изучению механизма фазового распада гелей посвящены работы [76, 77]. Авторы наглядно показали резко выраженный релаксационный характер синерезиса – явления выделения из геля жидкости, сопровождаемое уменьшением его размеров при сохранении исходной общей формы [4]. Так, на рис. 7 приведены тем-

пературные зависимости концентраций ПС в геле: равновесные и полученные при разных скоростях охлаждения [74]. Во всех случаях при понижении температуры увеличивается содержание ПС в гелях вследствие синерезиса из-за ухудшения термодинамического сродства между компонентами. Чем больше скорость охлаждения, тем меньше изменение концентрации ПС при охлаждении. Релаксационный характер фазового разделения гелей обусловлен тем, что пространственная сетка сшитых макромолекул препятствует выжиманию растворителя. Поэтому чем больше скорость охлаждения, тем меньше количество растворителя успевает перейти из геля в чистый растворитель.

Типичные температурные и временные зависимости диаметров образцов гелей ПС в среде циклогексана приведены на рис. 8 и 9 [76, 77]. Видно, что уменьшение диаметра имеет немонотонный, пульсирующий характер. Приведенные данные подтверждаются результатами определения мутности, радиуса рассеивающих свет частиц и объемной доли ПС в гелях. Температурные зависимости указанных параметров также имеют немонотонный, колебательный характер. Все это свидетельствует о колебательном, пульсирующем механизме фазового распада гелей. При охлаждении геля в результате ухудшения термодинамического качества растворителя (для систем с ВКТР) происходит выжимание жидкости из поверхностного слоя в большей степени, чем из внутреннего. На возможность возникновения в гелях областей с разным содержанием полимера при синерезисе указано в работе [30]. Это вызывает сокращение размеров поверхностного слоя и, следовательно, сжатие внутреннего. Поскольку гель охлаждается с конечной скоростью, поверхностный слой сжимает внутренний в большей степени, чем при бесконечно малой скорости охлаждения. Следующая стадия – увеличение размеров внутреннего слоя, обусловленное упругими свойствами геля. При дальнейшем охлаждении снова появляются стадии сжатие–растяжение, и так продолжается до тех пор, пока во внутренних слоях образца сохраняются эластические свойства, уменьшающиеся вследствие выжимания растворителя. При  $T_{\text{ф.р}}$  в результате потери молекулярной совместимости компонентов очередное сжатие внутреннего слоя внешним приводит к необратимому выжиманию растворителя, т.е. к явному микрорасслаиванию.

Изменение диаметра образцов геля при синерезисе свидетельствует о перемещении участков цепей полимера. Данный вывод полностью согласуется с работами Tanaka с сотр. [8, 73, 77–79], которые показали, что набухание и синерезис гелей обусловлено перемещением полимерной сетки. При этом ее перемещение определяется коллективной диффузией сетки с коэффициентом

диффузии  $D \sim \overline{\Delta^2}/\tau$  [8, 76–78], где  $\overline{\Delta^2}$  – средний квадрат смещения поверхности образца геля за время  $\tau$ . Коэффициент диффузии отрезков цепей ПС при синерезисе оказался равным  $3.8 \times 10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$  [77], что по порядку величины хорошо согласуется с данными о коэффициенте диффузии ПС в концентрированных циклогексановых растворах при  $T_{\Phi, p}$  [80]. При определенных критических условиях коэффициент диффузии сетки становится равным нулю, т.е. процесс набухания–сжатия является бесконечно медленным [8]. Вшивковым и Рудиновой [77] получено уравнение, связывающее частоту  $\omega$  пульсирующих перемещений участков цепей с их размером  $r$

$$\omega = \frac{1}{\pi} \left( \frac{3RT}{2M_c r^2} \right)^{1/2}$$

( $M_c$  – масса моля отрезков цепей между узлами). Из уравнения следует, что в критических условиях  $\omega \rightarrow 0$  при  $r \rightarrow \infty$ , т.е. при  $T \rightarrow T_{kp}$  должны перемещаться очень большие отрезки цепей полимера, коэффициент диффузии которых в критических условиях равен нулю.

### ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМИРОВАНИЯ НА ТЕРМОДИНАМИЧЕСКУЮ УСТОЙЧИВОСТЬ И ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ ГЕЛЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Впервые влияние деформирования на степень набухания спирального полимера было теоретически рассмотрено Flory и Rehner [11, 81] в 1943–44 гг. В работе [11] авторы вначале пришли к неверному заключению о том, что степень набухания полимера должна уменьшаться при его растяжении. В работе [81] они исправили эту ошибку, получив уравнение, показывающее, что в соответствии с экспериментом одноосное растяжение набухших вулканизированных каучуков приводит к дополнительному поглощению растворителя. Такой эффект рассматривали как результат компенсации внешним растягивающим напряжением внутренней сжимающей эластической силы, препятствующей набуханию спирального полимера в растворителе. Согласно Flory и Renier [81], изменение энтропии набухшего полимера связано с его растяжением следующим образом:

$$\Delta S = -kn \ln[n/(n + Zv)] - (3/2)kv \times \\ \times \left[ \left( \frac{n + Zv}{Zv} \right)^{2/3} (\alpha^2 + 2/\alpha)/3 - 1 \right],$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $n$  – число молекул растворителя,  $v$  – число цепей или отрезков цепей между узлами сетки,  $Z$  – отношение объема цепи к объему молекулы растворителя,  $\alpha$  – отношение

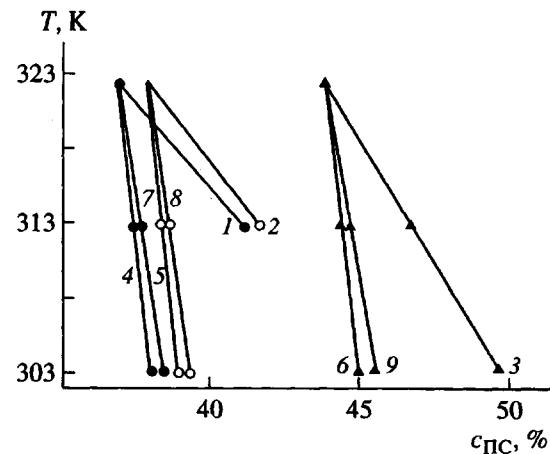


Рис. 7. Температурные зависимости концентрации ПС в гелях в среде циклогексана: равновесные (1–3) и полученные при скоростях охлаждения 10 (4–6) и 5 град/ч (7–9) для гелей ПС с  $\bar{M}_c \times 10^{-3} = 2.96$  (1, 4, 7), 2.90 (2, 5, 8), 1.70 (3, 6, 9).

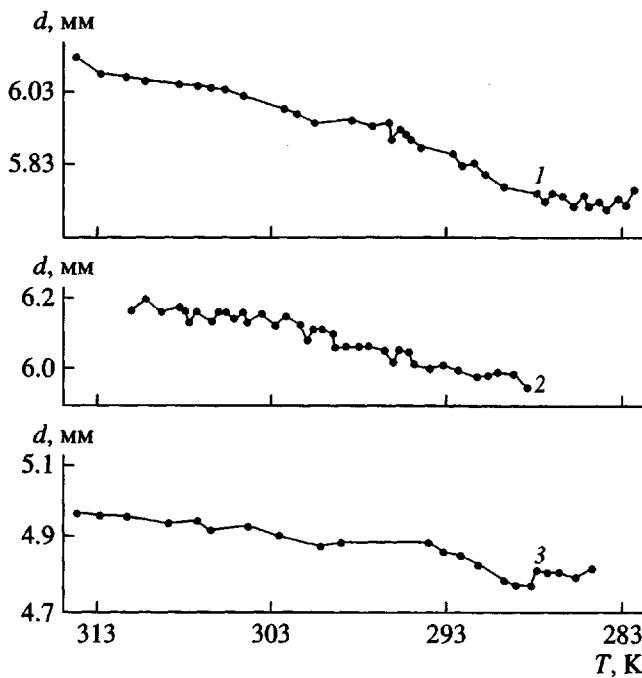


Рис. 8. Температурные зависимости диаметров гелей ПС в среде циклогексана:  $\bar{M}_c \times 10^{-3} = 2.90$  (1), 2.96 (2) и 1.70 (3).

длины растянутого, набухшего образца к его длине в ненапряженном набухшем состоянии. В итоге авторы [81] получили уравнение

$$V/V_0 = (\alpha'/\alpha'_0)^{1/2} \quad (2)$$

Здесь  $V$ ,  $V_0$  – объемы напряженного и ненапряженного набухшего геля,  $\alpha'$  – отношение длины

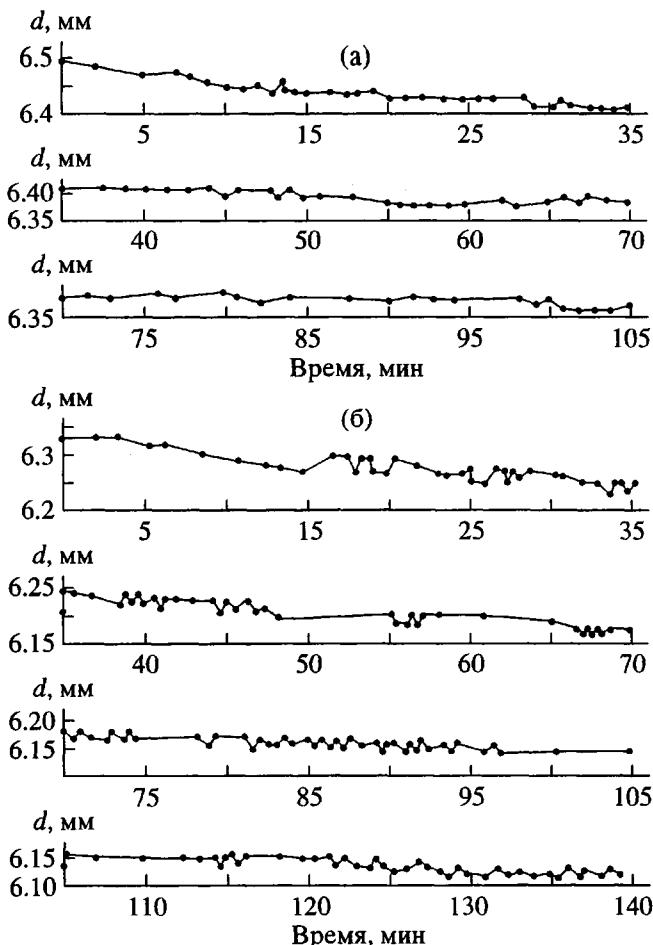


Рис. 9. Временные зависимости диаметра геля ПС в среде циклогексана: а –  $M_c = 2.90 \times 10^3$ ,  $T = 298$  К; б –  $M_c = 2.96 \times 10^3$ ,  $T = 283$  К.

растянутого набухшего образца к длине нерастянутого, ненабухшего. Этот параметр связан с  $\alpha$  соотношением  $\alpha' = \alpha(1/\phi_2)^{1/3}$ , где  $\phi_2$  – объемная доля полимера в геле,  $\alpha_0$  – отношение длины нерастянутого, набухшего образца к длине нерастянутого, ненабухшего. Из уравнения (2) следует, что с увеличением длины образца растет объем набухшего геля, т.е. растяжение вызывает дополнительное набухание геля. Это же уравнение может быть применено в случае сжатия геля, где  $\alpha' < \alpha'_0$ . Экспериментальные данные по набуханию деформированного спицового бутилкаучука в ксиоле хорошо совпали с теоретическими расчетами [81].

К аналогичным результатам привело рассмотрение с точки зрения теоретической механики поведения эластического тела при его растяжении. Выразив внутреннюю энергию  $U$  тела в виде

$$dU = TdS + \sum_{i=1}^6 \sigma_i d(V_0 l_i) + \sum_{i=1}^N \mu_k d n_k$$

( $\sigma_i$  и  $l_i$  – компоненты тензора напряжения и растяжения соответственно,  $V_0$  – исходный объем недеформированного тела,  $\mu_k$  и  $n_k$  – химический потенциал и количество компонента  $k$  в соответствующей фазе) и проведя ряд преобразований, автор [82] получил уравнение

$$(\partial \sigma_i / \partial x_i)_{P, \sigma_j, \mu_i} > 0 \quad (3)$$

( $x_i$  – мольная доля растворителя). Из уравнения (3) следует, что эластичный гель должен набухать при растяжении и отбухать (выделять низкомолекулярную жидкость) при сжатии.

Экспериментальное подтверждение этих выводов получено в работах [83–85] по изучению влияния деформации на набухание резин. Авторы [84] на примере системы СКН-26–дибутилфталат количественно оценили изменение термодинамического сродства полимера к растворителю по разности изменения химического потенциала растворителя для деформированного и недеформированного геля. Подставив в уравнение Flory для  $\Delta\mu_1(\phi_2)$  значение  $\phi_2^{\text{деф}}$ , они получили уравнение

$$\Delta\mu_1^{\text{деф}} = RT \left\{ \ln(1 - \phi_2^{\text{деф}}) + \phi_2^{\text{деф}} + \chi(\phi_2^{\text{деф}})^2 + \frac{d_2 \bar{V}_1}{M_c} [(\phi_2^{\text{деф}})^{1/3} - 0.5\phi_2^{\text{деф}}] \right\}, \quad (4)$$

где  $\Delta\mu_1^{\text{деф}}$  – изменение химического потенциала растворителя при осевой деформации. Рассчитав  $\Delta\mu_1^{\text{деф}}$  для набухания сжатых и растянутых образцов, авторы [84] показали, что сжатие вызывает уменьшение, а растяжение – увеличение термодинамического сродства между компонентами.

Такой же вывод сделан в работе [86] при изучении системы спицкий ПДМС–бензол в условиях всестороннего растяжения и сжатия объяснено пропорциональностью химического потенциала растворителя действующему напряжению

$$\frac{1}{3}(\sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3) = -\frac{\Delta\mu_1}{V_{\text{пл}}}, \quad (5)$$

где  $\sigma_i$  – главные напряжения,  $V_{\text{пл}}$  – мольный объем пластификатора. Из уравнения (5) следует, что всестороннее сжатие ведет к выдавливанию пластификатора из геля, а всестороннее растяжение – к поглощению его из окружающей среды.

Иной характер имеет зависимость химического потенциала растворителя от степени ориентации химической сетки. В работах [86, 87] показано, что при ориентации полимерной сетки всегда (и при сжатии, и при растяжении) уменьшается

совместимость компонентов. Однако действие этого фактора становится существенным только при больших удлинениях материала ( $>50\%$ ). Таким образом, если при всестороннем растяжении и сжатии изменение совместимости компонентов в геле описывается однозначно уравнением (5), то при одноосном растяжении на механизм изменения совместимости влияют два фактора: всесторонние растягивающие напряжения и ориентация сетки. Первый фактор увеличивает совместимость, второй – уменьшает.

Авторы [88] показали, что изменение термодинамической устойчивости пластифицированных полимеров при нагружении зависит не только от вида напряженного состояния, но и от свойств полимерной системы. Они предложили следующие термодинамические критерии устойчивости системы в напряженном состоянии:

$$\Delta\mu_1 = -f(\partial L/\partial n_1)_{P, T, f, n_j}$$

$$\Delta\mu_1 = -L(\partial f/\partial n_1)_{P, T, L, n_j},$$

где  $L$  – длина образца,  $f$  – приложенная сила,  $n_1$  – число молей пластификатора. В зависимости от свойств полимера возможно как повышение, так и понижение термодинамической устойчивости системы. Это было обнаружено экспериментально [88] для систем СКД–трансформаторное масло и нитрат целлюлозы–диоктилфталат. В первой системе при деформировании  $(\partial L/\partial n_1)_{P, T, f, n_j} > 0$  ( $\Delta\mu_1 < 0$ ), так как гибкоцепные молекулы при умеренной деформации остаются в свернутой конформации и при введении пластификатора еще остается возможность увеличения их размеров в любых направлениях. Это приводит к повышению термодинамической совместимости компонентов. Во второй системе такой возможности нет из-за жесткости молекул НЦ и  $(\partial L/\partial n_1)_{P, T, f, n_j} < 0$  ( $\Delta\mu_1 > 0$ ). Поэтому при растяжении термодинамическая совместимость компонентов уменьшается, что проявляется в выделении пластификатора. Рассмотрению влияния деформирования на степень набухания полимеров посвящены также работы [89, 90].

Следует отметить резко выраженный релаксационный характер вынужденного набухания гелей – набухания, вызванного деформированием. На рис. 10 приведены кривые набухания сшитого ПС в циклогексане. В отсутствие деформирования наблюдается обычная кривая кинетики набухания, которая заканчивается горизонтальным участком, отвечающим достижению равновесной степени набухания. При быстром (за 20 с) растяжении ( $\epsilon = 10\%$ ) цилиндрического образца геля сшитого ПС в среде циклогексана вначале гель поглощает растворитель в количестве боль-

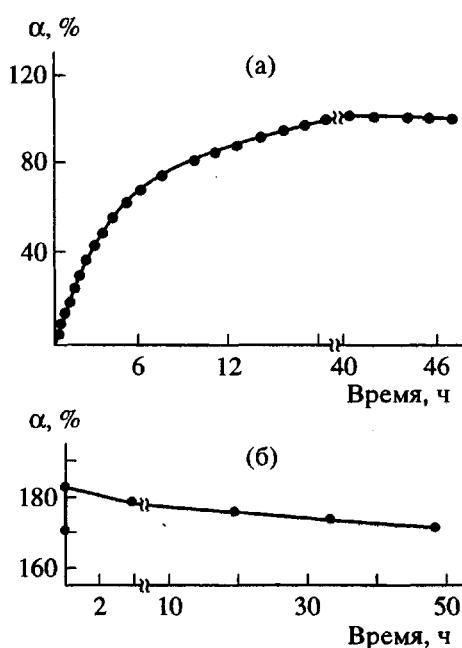


Рис. 10. Кривые набухания сшитого ПС в циклогексане: а – недеформированного,  $M_c = 3.3 \times 10^3$ ,  $T = 307$  К; б – одноосно растянутого геля,  $M_c = 5.4 \times 10^3$ ,  $T = 323$  К.

ше равновесного. Затем избыток растворителя выделяется и достигается равновесная степень набухания, отвечающая данным условиям деформирования.

Изменение совместимости компонентов в гелях при деформировании должно приводить к изменению их температур фазового разделения. Впервые систематические экспериментальные исследования влияния растяжения и сжатия гелей сшитых полимеров на их фазовые диаграммы проведены в работах [60, 61, 76, 77, 91, 92]. Фазовые переходы в гелях сшитого ПС были изучены по двум методикам. Методика 1 – равновесно набухшие прозрачные образцы гелей ПС цилиндрической формы переохлаждали в среде растворителя ниже температуры их помутнения на величину  $\Delta T_1$ . Затем при фиксированной температуре мутные образцы термостатировали и подвергали деформации растяжения и сжатия, наблюдая за изменением их оптических свойств. По методике 2 равновесно набухшие прозрачные гели ПС в среде растворителя подвергали деформации одноосного растяжения, которую фиксировали, и охлаждали до температуры помутнения гелей.

Было обнаружено, что при растяжении (сжатии) мутные гели становились прозрачными. После прекращения деформирования гели принимали исходные размеры и снова мутнили. Обнаруженное явление было полностью обратимым,

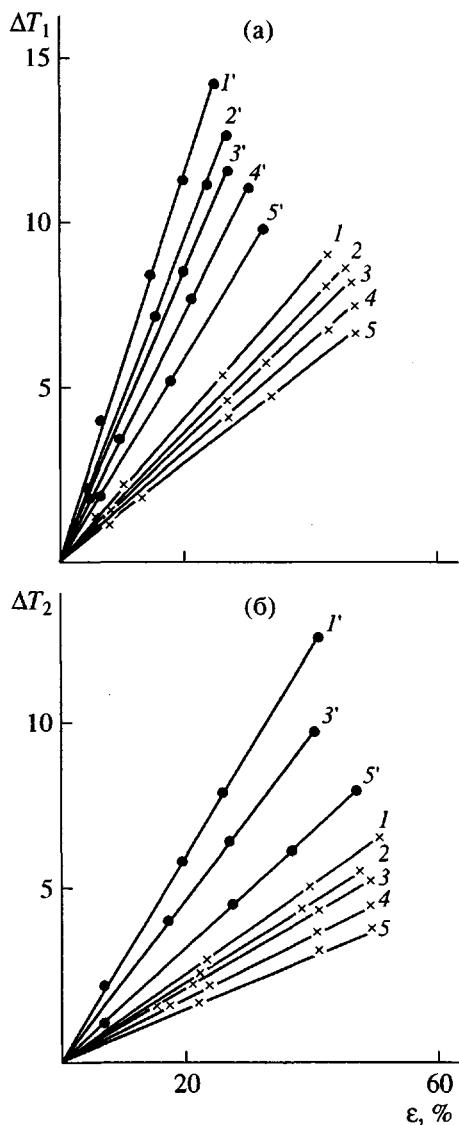


Рис. 11. Зависимость  $\Delta T_1$  (а) и  $\Delta T_2$  (б) от  $\epsilon$  для систем сшитый ПС-декалин (1–5) и сшитый ПС-циклогексан (1'–5').  $M_c \times 10^{-3} = 1.8$  (1, 1'), 2.5 (2, 2'), 2.7 (3, 3'), 3.4 (4, 4') и 5.1 (5, 5').

многократно повторялось, не зависело от природы растворителя (циклогексан, декалин, диоктилфталат, *трем-бутилацетат*) и от способа перевода геля в метастабильную область (нагревание, охлаждение).

Исследование фазовых переходов в гелях по методике 2 показало, что деформированные гели мутнели при более низких температурах, чем недеформированные (для систем, расслаивающихся при охлаждении). Во всех случаях (рис. 11) наблюдалась линейная зависимость между деформацией  $\epsilon$  и величинами  $\Delta T_1$  и  $\Delta T_2$  ( $\Delta T_1$  – разность между температурой помутнения недеформиро-

ванного геля и температурой, при которой образец растягивали до просветления,  $\Delta T_2$  – разность между температурами помутнения недеформированного и деформированного геля).

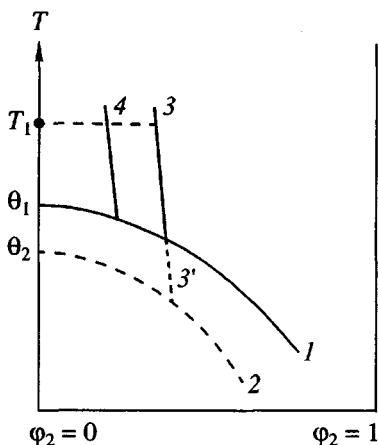
Причины просветления мутных гелей ПС в результате растяжения (сжатия) становятся ясными при рассмотрении фазовой диаграммы геля (рис. 12). Растворы линейного ПС в циклогексане и декалине расслаиваются при охлаждении на две сосуществующие фазы. В гелях макрорасслаивание невозможно, и при охлаждении (ниже кривой 1) реализуется только микрорасслаивание, приводящее к помутнению системы. При растяжении мутного геля происходит выжимание растворителя (вынужденный синерезис), как это происходит при получении волокон (переход струя–волокно) [93]. Вынужденный синерезис приводит к увеличению концентрации полимера в геле; последний оказывается в области концентраций, устойчивой к фазовому разделению, и помутнение исчезает. После снятия напряжения образец снова набухает, концентрация полимера уменьшается и гель опять оказывается в области концентраций, когда наблюдается микрорасслаивание системы и ее помутнение.

При повышении степени сшивки (уменьшении  $M_c$ ) происходит увеличение интенсивности межцепного взаимодействия в гелях, поэтому механическое поле оказывает более сильное влияние на свойства гелей, т.е. явление вынужденного синерезиса проявляется при меньших значениях  $\epsilon$ .

Если однофазный гель при  $T > \theta$ -температуры одновременно растянуть, то системе напряженный полимер–растворитель должна отвечать новая бинодаль. Известно, что для систем с ВКТР, образующихся с  $S^E > 0$ ,  $H^E > 0$  ( $S^E$ ,  $H^E$  – избыточные энтропия и энталпия смешения), сжатие приводит к повышению критических и  $\theta$ -температур [94]. Повышение ВКТР для систем ПС–циклогексан и ПС–декалин с увеличением внешнего давления обнаружено в работах [95, 96]. Поэтому при растяжении геля следует ожидать смещения бинодали в область более низких температур. Следовательно, пересечение кривой набухания геля с бинодалью 2 произойдет при более низкой температуре, т.е.  $T_{\phi, p}$  напряженного геля ниже, чем недеформированного. Величина  $\Delta T_2$  связана с кратностью вытяжки геля  $\lambda = l/l_0$ ,  $M_c$  и с изменением свободной энергии геля при его деформировании, отнесенным к единице его массы  $\Delta G/m$  [92]:

$$\Delta T_2 = \frac{RT(\lambda - \lambda^{-2})(1 - \lambda^{-1})}{M_c[(\partial \Delta G/m)/\partial T]_p}$$

Для геля ПС в циклогексане с  $M_c = 1.5 \times 10^3$ ,  $\lambda = 1.4$ ,  $T = 300$  К и  $(\partial \Delta G/m)/\partial T_p = 4.2$  Дж/г [97] рассчитанная величина  $\Delta T_2$  составила 10 К, что удовлетворительно согласуется с экспериментальным



**Рис. 12.** Бинодали (1, 2) растворов линейных полимеров и кривые набухания (3, 3', 4) гелей сшитых полимеров: 1 и 2 – полимеры бесконечно большой ММ в отсутствие механического воздействия и при одноосном растяжении, 3 – недеформированный гель, 4 и 3' – одноосно растянутые отрелаксировавший и неотрелаксировавший гели соответственно.

значением  $\Delta T_2 = 11.5$  К. Следовательно, зная изменение температуры помутнения деформированного геля, можно количественно оценить изменение свободной энергии геля, вызванное деформированием. Эти данные хорошо согласуются с результатами теоретических расчетов фазовых диаграмм деформированных гелей [65, 66]. Рассмотрению фазовых переходов в деформированных гелях посвящены также работы [98–103].

Влияние релаксации механического напряжения на фазовые переходы в гелях полимеров изучено в работе [61] по следующим методикам. По методике 1 гели сшитого ПС, набухшего в циклогексане при 323 К (выше  $\theta$ -температуры) одноосно растягивали в среде растворителя на 10%, деформацию фиксировали и охлаждали гель до  $T_{\text{ф.р.}}$ . По методике 2 гель после аналогичного деформирования выдерживали при 323 К в течение 2 суток до достижения равновесной степени набухания и охлаждали до помутнения. Значения  $T_{\text{ф.р.}}$  приведены в таблице. Видно, что как в деформи-

#### Значения $T_{\text{ф.р.}}$ гелей ПС в циклогексане

$M_c$	Значения $T_{\text{ф.р.}}$ (К) для различных гелей	
	недеформированные	деформированные
5380	301	306/299
4100	297	303/289
2800	291	298/283

Примечание. В числителе – гели, деформированные по методике 1, в знаменателе – по методике 2.

рованных, так и в недеформированных гелях ПС фазовое разделение реализуется при тем более низких температурах, чем меньше  $M_c$ , т.е. чем больше концентрация ПС в геле. Это согласуется с фазовой диаграммой геля (рис. 12). Гели, исследованные по методике 1, мутнеют при более низких температурах, чем недеформированные (причины рассмотрены выше). В гелях, исследованных по методике 2, микрорасслаивание наблюдается при более высоких температурах по сравнению с недеформированными образцами. Причина в том, что растяжение однофазного геля приводит к его дополнительному набуханию, поэтому поведение образца описывается на рис. 12 кривой 4, и  $T_{\text{ф.р.}}$ , отвечающая температуре точки пересечения кривой 4 с бинодалью 1, должна быть выше  $T_{\text{ф.р.}}$  недеформированного геля. Это справедливо только для гелей, отрелаксировавших в среде растворителя после деформирования.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Graham T. // Phil. Trans. Roy. Soc. 1861. V. 151. № 2. P. 183.
2. Graham T. // J. Chem. Soc. Lond. 1864. V. 17. № 2. P. 318.
3. Almdal K., Dyre J., Hvidt S., Kramer O. // Polym. Gels and Networks. 1993. V. 1. № 1. P. 5.
4. Папков С.П. Студнеобразное состояние полимеров. М.: Химия, 1974.
5. Бартенев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. Л.: Химия, 1990.
6. Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978.
7. Tanaka T. Gels // Encyclopedia of Polymer Science and Engineering // Ed. by Kilingsberg A., Piccininni R. New York: Wiley, 1987. V. 7.
8. Tanaka T., Chirokava E. // Kobunshi. 1986. V. 35. № 3. P. 236.
9. Frenkel J. // Acta Physicochimica URSS. 1938. V. 9. № 2. P. 235.
10. Frenkel J. // Rubber Chem. Technol. 1940. V. 13. № 1. P. 264.
11. Flory P.J., Rehner J., jr. // J. Chem. Phys. 1943. V. 11. № 3. P. 521.
12. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 1. P. 108.
13. Neuburger N.A., Eichinger B.E. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 10. P. 3060.
14. Horvay F., Nagy J. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1982. V. 109. № 4. P. 415.
15. Horvay F., Zrinyi M. // Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1983. V. 114. № 3/4. P. 261.
16. Rehage G. // Berichte Bunsen Gesellschaft phys. Chem. 1977. B. 81. № 10. S. 969.
17. Rehage G. // Koll. Z. Z. Polym. 1964. B. 199. № 1. S. 1.
18. Rehage G. // Koll. Z. Z. Polym. 1964. B. 196. № 2. S. 97.
19. Borchard W. // Progr. Colloid. Polym. Sci. 1975. V. 57. № 1. P. 39.

20. Кленин В.И. // Процессы студнеобразования в полимерных системах. Саратов: Изд-во Саратовского гос. ун-та, 1985. Ч. 1. С. 152.
21. Horkay F., Hecht A.M., Geissler E. // J. Chem. Phys. 1989. V. 91. № 4. P. 2706.
22. Flory P.J. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 2. P. 96.
23. Hermans J.J. // J. Polym. Sci. 1962. V. 59. № 2. P. 191.
24. Flory P.J. // J. Chem. Phys. 1977. V. 66. № 12. P. 5720.
25. Queslet J.P. // Rubber Chem. Technol. 1984. V. 57. № 1. P. 145.
26. Gotlib M., Gaylord R.G. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 9. P. 2024.
27. McKenna G.B., Flynn K.M., Chen Y. // Polymer. 1990. V. 31. № 10. P. 1937.
28. Gnanou Y., Hild G., Rempp P. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 7. P. 1662.
29. Freed K.F., Pesci A.I. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 12. P. 4048.
30. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.
31. Zrinyi M., Horkay F. // Polym. Bull. 1980. V. 3. № 12. P. 665.
32. Horkay F., Zrinyi M. // Polym. Bull. 1981. V. 4. № 7. P. 361.
33. Khol洛v A.R. // Polymer. 1980. V. 21. № 4. P. 376.
34. Borchard W. // Col. Polym. Sci. 1993. V. 271. № 1. P. 1.
35. Hecht A.-M., Horkay F., Geissler E., Zrinyi M. // Polym. Commun. 1990. V. 31. № 2. P. 53.
36. Tanaka T. // Phys. Rev. Lett. 1978. V. 40. № 10. P. 820.
37. Katayama S., Akiga A. // Polym. Appl. 1988. V. 31. № 11. P. 530.
38. Airokawa Y. // High Polym. Jpn. 1988. V. 37. № 10. P. 738.
39. Zrinyi M., Horkay F. // Macromolecules. 1984. V. 17. № 12. P. 2805.
40. Hirotsu S. // J. Chem. Phys. 1988. V. 88. № 1. P. 427.
41. Hirasa O., Morishita Y., Onomura R., Achijo H. // Ко-бунси Рембунсю. 1989. V. 46. № 11. P. 661.
42. Tanaka T., Fillmore D., Sun Sh.-T., Nishio I., Swislow G., Shah A. // Phys. Rev. Lett. 1980. V. 45. № 20. P. 1636.
43. Hirokawa Y., Tanaka T., Katayama S. Microbial Adhesion and Aggregation. Berlin: Springer-Verlag, 1984. P. 177.
44. Ohmine I., Tanaka T. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 11. P. 5725.
45. Ricka J., Tanaka T. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 1. P. 83.
46. Havsky M., Hrouz J., Ulbrich K. // Polym. Bull. 1982. V. 7. № 2/3. P. 107.
47. Havsky M., Hrouz J., Bouchal K. // Polym. Bull. 1985. V. 14. № 3/4. P. 301.
48. Hrouz J., Havsky M. // Polym. Bull. 1984. V. 12. № 6. P. 515.
49. Katayama S., Kazama S., Yoshioka H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 5. P. 2023.
50. Inomata H., Goto Sh., Otake K., Saito Sh. // Langmuir. 1992. V. 8. № 2. P. 687.
51. Стародубцев С.Г., Рябина В.Р. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 3. С. 224.
52. Стародубцев С.Г., Рябина В.Р. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2281.
53. Василевская В.В., Рябина В.А., Стародубцев С.Г., Хохлов А.В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 713.
54. Hirai T., Nemoto H., Sukumoda A., Suzuki T., Hayashi S., Hirai M. // 4th SPSJ Int. Polym. Conf. New Dev. Polym. Sci. and Technol. Yokohama. Preprint. Tokio, 1992. P. 430.
55. Doi M., Matsumoto M., Hirose J. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 20. P. 5504.
56. Hirotsu Sh. // Japan J. Appl. Phys. 1985. Pt. 1. P. 396.
57. Крючков Ф.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 1024.
58. Hochberg A., Tanaka T., Nicoli D. // Phys. Rev. Lett. 1979. V. 43. № 3. P. 217.
59. Vshivkov S.A., Rakov K.V. // Book Abstrs. V. Bratislava Int. Conf. 1988. P. 73.
60. Вшивков С.А. Дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1993.
61. Вшивков С.А., Раков К.В., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 8. С. 618.
62. Вшивков С.А., Русинова Е.В., Зарудко И.В. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1043.
63. Kato E. // Kobunshi Ronbunshu. 1989. V. 46. № 10. P. 643.
64. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaka, New York: Cornell. Univ. Press, 1953.
65. Соловьев М.Е., Ивашковская Т.К., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 3. С. 216.
66. Соловьев М.Е., Ивашковская Т.К., Иржак В.И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 31. № 7. С. 510.
67. Marchetti M., Prager S., Cussler E.L. // Macromolecules. 1990. V. 23. № 6. P. 1760.
68. Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Мир, 1973.
69. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М.: Мир, 1979.
70. Морозова Э.В. // Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 36.
71. Андропов В.М. // Метастабильные фазовые состояния – теплофизические свойства и кинетика релаксации. Свердловск: УрО АН СССР, 1989. С. 99.
72. Haller W. // Koll. Z. 1931. B. 56. № 3. S. 257.
73. Tanaka T., Hocker L.O., Benedek G.B. // J. Chem. Phys. 1973. V. 59. № 9. P. 5115.
74. Tanaka T., Ishiwata S., Ishimoto C. // Phys. Rev. Lett. 1977. V. 38. № 14. P. 771.
75. Tanaka T. // Phys. Rev. A. 1978. V. 17. № 7. P. 761.
76. Русинова Е.В. Дис. ... канд. хим. наук. СПб: ИВС РАН, 1993.
77. Вшивков С.А., Русинова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2531.

78. Tanaka T., Fillmore D.J. // *J. Chem. Phys.* 1979. V. 70. № 4. P. 1214.
79. Tanaka T. // *Physica*. A. 1986. V. 140. № 1/2. P. 261.
80. Маклаков А.И., Скирда В.Д., Фаткуллин Н.Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987.
81. Flory P.J., Rehner J., jr. // *J. Chem. Phys.* 1944. V. 12. № 10. P. 412.
82. Borchard W. // *Ber. Bunsen Gesellschaft phys. Chem.* 1977. B. 81. № 10. S. 989.
83. Бида Н.М. // Матер. конф. молодых ученых. Львов, 1984. С. 14.
84. Кузьминский А.С., Сурдутович Л.И., Губеладзе К.М., Тихонова Л.В. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2217.
85. Трилер Л. Введение в науку о полимерах. М.: Мир, 1973.
86. Свистков А.Л. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2405.
87. Свистков А.С. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 7. С. 542.
88. Головин В.А., Лотменцев Ю.М., Крючков В.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 12. С. 890.
89. Ельяшевич А.М., Ладыжинский И.Я. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 2. С. 137.
90. Вольинский А.Л., Ярышева Л.М., Уколова Е.М., Козлова О.В., Вагина Т.М., Кечекьян А.С., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2614.
91. Вшивков С.А., Лубягин М.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 8. С. 621.
92. Вшивков С.А., Лубягин М.Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1182.
93. Френкель С.Я., Ельяшевич Г.К., Панов Ю.М. Концентрированные растворы полимеров / Под ред. Роговина З.А. М.: Химия, 1970.
94. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука, 1966.
95. Hosokawa H., Nakata M., Dobashi T., Kaneko M. // *Reports Progr. Polymer Phys. Jpn.* 1980. V. 23. № 1. P. 13.
96. Schulz G.V., Lechner M. // *J. Polym. Sci. A-2*. 1970. V. 8. № 10. P. 1885.
97. Адамова Л.В. Дис. ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1973.
98. Лотменцев Ю.М., Плешиakov Д.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 824.
99. Лотменцев Ю.М., Синев В.В. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 6. С. 454.
100. Годовский Ю.К., Волегова И.А., Валецкая Л.А., Ребров А.В., Новицкая Л.А., Ротенбург С.И. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 359.
101. Гроховская Т.Е., Луковкин Г.М., Вольинский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 9. С. 1887.
102. Папков В.С., Годовский Ю.К., Свистунов В.С., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1577.
103. Hirotsu Sh. // *J. Chem. Phys.* 1991. V. 94. № 5. P. 3949.

## Phase Transitions in Nonelectrolyte Cross-Linked Polymer Gels under Deformation

S. A. Vshivkov and E. V. Rusinova

*Chemical Department, Ural State University,  
pr. Lenina 51, Yekaterinburg, 620083 Russia*

**Abstract**—The results of the studies of the swelling of nonelectrolyte cross-linked polymers, published during the last 50 years, are summarized and analyzed. The phase diagrams of gels and the pulsation mechanism of phase separation in these systems are considered. The experimental data and theoretical notions on the thermodynamic stability of polymer gels and phase transitions in the gels under deformation are described.