

УДК 541.64:542.954

## МОДЕЛЬ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОФАЗНОГО ПОЛИМЕРА В ПРОЦЕССЕ ОТВЕРЖДЕНИЯ<sup>1</sup>

© 1998 г. Г. М. Сигалов, Б. А. Розенберг

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

Поступила в редакцию 10.12.97 г.  
Принята в печать 20.04.98 г.

Предложена модель микрофазового разделения, индуцированного реакцией отверждения, которая описывает процессы, протекающие по механизму нуклеации и роста в неравновесных условиях достаточно далеко от критической точки равновесной фазовой диаграммы. Использовано классическое выражение для частоты элементарных актов нуклеации с учетом сохранения средней концентрации добавки при образовании зародыша. Получены выражения для зависимости свободной энергии и радиуса критического зародыша от глубины превращения реакции отверждения. Развита модель роста частицы, который описывается линейным уравнением диффузии с квазиравновесными граничными условиями. Модель позволяет определить изменение концентрации компонентов в обеих фазах и рост частиц дисперсной фазы в отверждающейся системе с учетом реальной кинетики химической реакции.

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних лет процессы фазового разделения, индуцированные химическими реакциями, являются предметом интенсивных исследований. Это связано с большой практической важностью полимерных гетерофазных систем, сформированных в подобных условиях [1]. Процессы фазового разделения, протекающие в многокомпонентных полимер-олигомерных смесях при их отверждении, получили название CRIMPS (cure reaction-induced microphase separation). Отличительной особенностью CRIMPS является резкая потеря подвижности компонентов системы с глубиной превращения, приводящая к практически полной остановке процессов микрофазового разделения и фиксации термодинамически неравновесных структур при достижении точки гелеобразования или застекловывания системы.

Свойства материалов, полученных путем CRIMPS, определяются главным образом их морфологией. Когда реализуется механизм нуклеации и роста, конечный материал представляет со-

бой дисперсную систему сферических частиц в стеклообразной или каучукообразной полимерной матрице (рис. 1а). Такая структура образующегося гетерофазного полимера характерна также для поздних стадий спинодального распада, начавшегося вдали от точки гелеобразования или области стеклования. Если спинодальный распад начинается при высоких глубинах превращения и большой вязкости системы, то система теряет подвижность на ранних стадиях спинодального распада, и образуются частицы дисперсной фазы неправильной (несферической) формы (рис. 1б) или же обе фазы остаются непрерывными (рис. 1в). Модели эволюции структуры системы на ранних стадиях спинодального распада с учетом кинетики процесса отверждения предложены в работах [2–6].

Модель CRIMPS в квазибинарной системе, протекающего по механизму нуклеации и роста, впервые предложена в работе [7]. Предположили, что скорость фазового разделения существенно выше, чем скорость химической реакции. Это означает, что система остается термодинамически равновесной на каждой стадии реакции отверждения. В данном случае состав каждой из фаз при любой глубине превращения непосредственно определяется ветвями бинодали фазовой

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-32027а) и Международного научно-технического центра (проект 358-96).

диаграммы, а объемные доли фаз легко вычисляются по начальному составу системы и равновесным составам фаз при данной конверсии. Концентрации компонентов в пределах каждой фазы считались пространственно однородными. Такой подход позволил качественно объяснить многие наблюдаемые в эксперименте закономерности CRIMPS. Однако, поскольку модель [7] по существу игнорирует такие важные особенности процесса, как неравновесный характер фазового разделения [8, 9] и пространственную неоднородность распределения концентраций компонентов в ходе фазового разделения, она не может объяснить экспериментально обнаруженные зависимости морфологии образующегося гетерофазного полимера от скорости реакции отверждения и возможность образования при определенных условиях полимодального распределения частиц дисперсной фазы по размерам [1, 10, 11]. Таким образом, применимость модели [7] ограничена случаем очень медленной реакции отверждения, что является скорее исключением, чем правилом, в реальных системах.

В настоящей работе мы рассмотрим ранние стадии CRIMPS, протекающего по механизму нуклеации и роста в отверждающейся квазибинарной смеси компонентов А (например, диэпоксид + диамин) и В (модифицирующая инертная добавка). В начале процесса указанная система представляет собой истинный раствор. В ходе изотермического отверждения увеличение ММ компонента А ведет к уменьшению совместимости компонентов и в конечном счете к фазовому распаду при достижении определенной глубины превращения. Для описания рождения и роста частиц дисперсной фазы предложена модель, учитываяющая влияние скорости отверждения и неоднородное пространственное распределение компонентов в ходе фазового разделения. Рассмотрим здесь случай умеренных скоростей реакции отверждения при начальном составе системы, далеком от критического. При достаточно высоких скоростях отверждения независимо от состава фазовое разделение не наступает вовсе [10, 11]. Вблизи критической точки при не слишком высоких скоростях реакции фазовое разделение протекает по механизму спинодального распада [1].

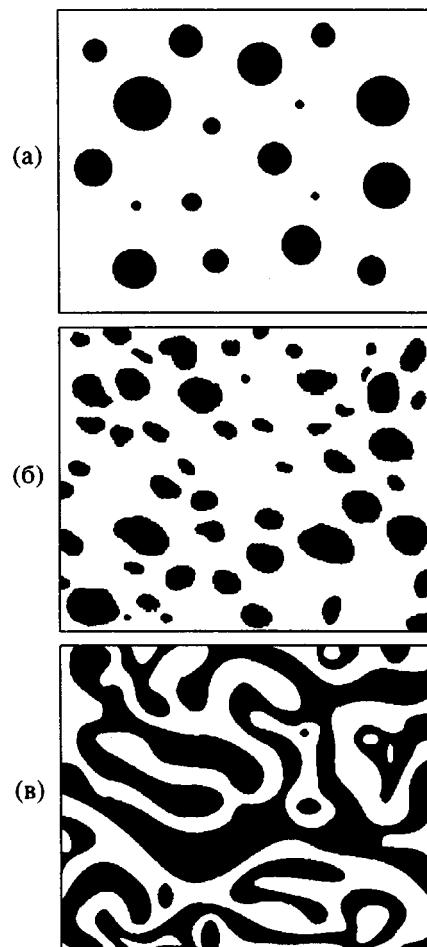
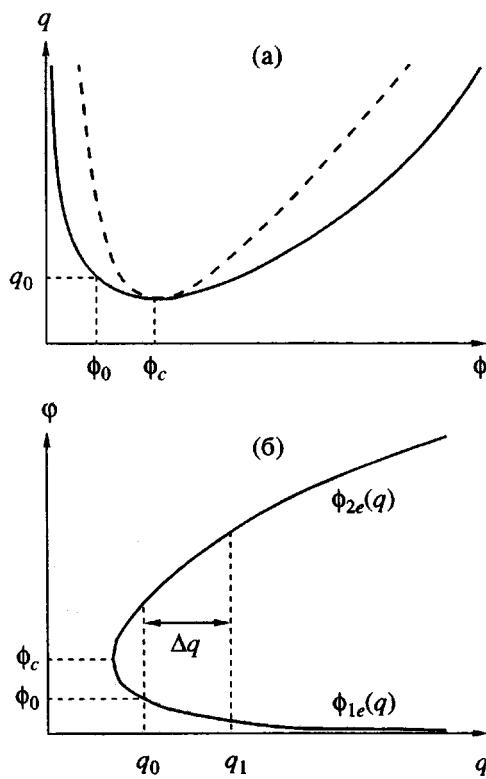


Рис. 1. Морфология гетерофазных полимеров, образовавшихся в результате CRIMPS по механизмам нуклеации и роста или спинодального распада (фазовое разделение завершилось на поздних стадиях спинодального распада) (а), а также спинодального распада (б, в). б – зафиксирована промежуточная стадия, в – ранние стадии.

## ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ

Как правило, взаимная растворимость различных не реагирующих между собой веществ, в том числе и полимеров, изучается в равновесных условиях и характеризуется фазовыми диаграммами в координатах температура–состав. Свободная энергия смешения систем, в которых один из компонентов отверждается, зависит помимо температуры также от его непрерывно меняющейся ММ, которая в свою очередь определяется глубиной превращения и механизмом реакции. В связи



**Рис. 2.** а – Типичная фазовая диаграмма отверждающейся системы (сплошная линия – бинодаль, штриховая – спинодаль). На схеме (б) оси фазовой диаграммы поменяли местами, чтобы представить ветви бинодали как функции глубины реакции.

с этим фазовые диаграммы для изотермических процессов CRIMPS обычно выражают в виде зависимости глубины превращения, при которой начинается фазовое разделение, от состава системы [1]. Такие диаграммы (рис. 2а) часто хорошо описываются в рамках теории Флори–Хаггинаса. Плотность свободной энергии смешения для квазибинарной системы можно записать в виде

$$\Delta g_m = RT \left( \frac{\rho_A}{M_A} (1 - \phi) \ln(1 - \phi) + \right. \\ \left. + \frac{\rho_B}{M_B} \phi \ln \phi + \chi \phi (1 - \phi) \right),$$

где  $M_A$  и  $M_B$  – средневесовые ММ компонентов,  $\rho_A$  и  $\rho_B$  – их плотности,  $\phi$  – объемная доля компонента В, а параметр взаимодействия  $\chi$  зависит от температуры и конверсии  $q(t)$ . Изменением плот-

ностей в ходе реакции можно пренебречь. Величина  $M_B = \text{const}$ , а  $M_A$  определяется конверсией  $q(t)$ . Например, для реакции стехиометрических количеств диэпоксида и диамина (их ММ обозначим через  $M_{de}$  и  $M_{da}$  соответственно), составляющих компонент А,

$$M_A = M_0 + \frac{4q[M_{de}(1+q) + M_{da}(1+3q)]}{3(1-3q^2)}, \quad (1)$$

$$q(t) = \frac{4A_0 k_x t}{1 - 4A_0 k_x t},$$

где  $M_0$  – начальная ММ компонента А,  $A_0$  – начальная концентрация диамина,  $k_x$  – константа бимолекулярной реакции [12].

Строго говоря, такое рассмотрение, основанное на принципах равновесной термодинамики, справедливо лишь в предельном случае очень малых скоростей химической реакции  $v = dq/dt$ . Выденный нами ранее критерий равновесности процесса CRIMPS [8, 9] определяет соотношение между скоростью реакции и коэффициентом взаимодиффузии, при котором процесс можно считать квазиравновесным и пользоваться описанным выше подходом. Экспериментально квазиравновесные условия могут быть достигнуты за счет снижения температуры (энергии активации химической реакции обычно существенно выше энергии активации вязкого течения) или путем уменьшения концентрации катализатора (инициатора) реакции.

Если процесс CRIMPS протекает в квазиравновесных условиях, то фазовое разделение начинается в момент достижения бинодали фазовой диаграммы, что позволяет строить фазовую диаграмму по экспериментально измеренным точкам помутнения. В неравновесных условиях фазовое разделение запаздывает по сравнению с равновесно протекающим процессом и наступает при большей конверсии. Предлагаемая ниже модель подразумевает, что равновесная фазовая диаграмма изучаемой отверждающейся системы известна.

## МОДЕЛЬ АКТА НУКЛЕАЦИИ

Пусть  $\Delta g_m(\phi, q)$  – удельная (в расчете на единицу объема) свободная энергия смешения данной пары компонентов, а ветви бинодали заданы функциями  $\phi = \Phi_{1e}(q)$  и  $\phi = \Phi_{2e}(q)$ . Начальный состав системы (концентрация компонента В)  $\phi_0$  для определенности принимается меньше критического  $\phi_c$ . В то время как  $q$  увеличивается, система остается гомогенной по крайней мере до достижения бинодали при таком  $q_0$ , что  $\Phi_{1e}(q_0) = \phi_0$  (рис. 2б). После этого образование зародышей новой фазы становится возможным, причем вероятность его появления может быть описана на основе классической теории нуклеации [13].

Примем следующую модель элементарного акта нуклеации. Предполагаем, что при глубине химической закалки  $\Delta q = q_1 - q_0 > 0$  рождение зародыша радиуса  $r$  имеет вероятность  $p$ , зависящую от  $r$ ,  $q_0$  и  $\Delta q$ , и что зародыш – сферическая частица. Также предполагаем, что нуклеация – локальный процесс и ведет к изменению концентрации добавки только внутри сферы некоторого радиуса  $R > r$ , центр которой совпадает с центром зародыша (рис. 3а). Профиль концентрации сразу после образования представлен на рис. 3б. В пределах каждой из трех областей I (оболочка зародыша), II (ядро зародыша) и III (невозмущенная область) состав однороден. Начальные концентрации внутри ядра и оболочки зародыша равны равновесным (при данном  $q$ ) концентрациям  $\phi_2 = \Phi_{2e}(q)$  и  $\phi_1 = \Phi_{1e}(q)$ . В области III в момент появления зародыша  $\phi = \phi_0$ . Заметим, что область I явно выражена только в момент появления зародыша; в процессе его роста она сливаются с областью III в матричную фазу, или  $\alpha$ -фазу. Образовавшуюся частицу (область II) будем называть  $\beta$ -фазой.

Объемы ядра зародыша  $V_2$ , оболочки зародыша  $V_1$  и их суммарный объем  $V_0$  выражаются следующим образом:

$$V_2 = \frac{4}{3}\pi r^3,$$

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi R^3,$$

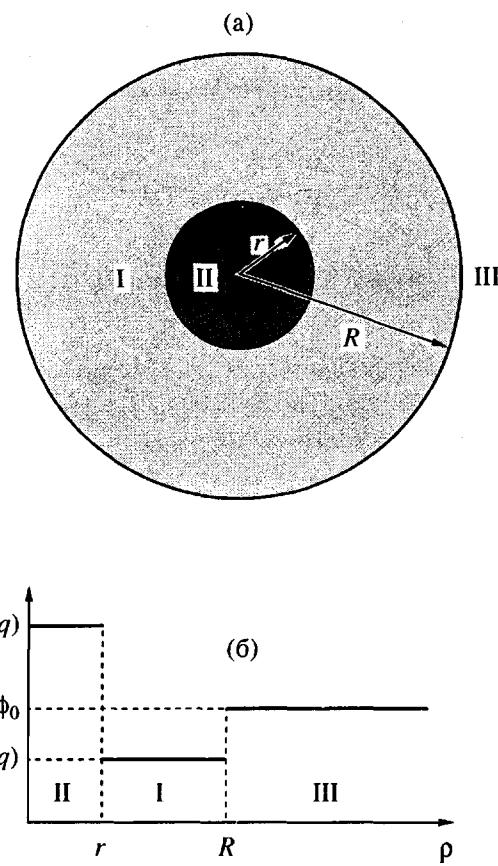


Рис. 3. Схема зародыша в принятой модели нуклеации (а) и концентрация добавки как функция расстояния от центра зародыша сразу после его образования (б). Пояснения в тексте.

$$V_1 = V_0 - V_2$$

Из принципа сохранения вещества легко найти, что

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{V_2}{V_0} = \frac{\phi_0 - \phi_1}{\phi_2 - \phi_1} = \frac{\Phi_{1e}(q_0) - \Phi_{1e}(q)}{\Phi_{2e}(q) - \Phi_{1e}(q)}, \\ \frac{V_1}{V_0} &= 1 - \omega, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $\omega = \omega(q_0, q)$  – вспомогательный безразмерный параметр. Изменение свободной энергии системы вследствие возникновения зародыша равно

$$\begin{aligned} \Delta G &= V_1 \Delta g_m(\phi_1) + V_2 \Delta g_m(\phi_2) - V_0 \Delta g_m(\phi_0) + \\ &+ 4\pi r^2 \sigma = -V_0 \varepsilon + 4\pi r^2 \sigma \end{aligned} \quad (3)$$

Здесь  $\sigma$  – поверхностное натяжение, а  $\varepsilon = \varepsilon(q_0, q)$  – средняя плотность свободной энергии фазового разделения, взятая с обратным знаком

$$\begin{aligned} \varepsilon = & -\frac{V_1}{V_0} \Delta g_m(\phi_{1e}(q)) - \\ & -\frac{V_2}{V_0} \Delta g_m(\phi_{2e}(q)) + \Delta g_m(\phi_{1e}(q_0)) \end{aligned} \quad (4)$$

Фазовое разделение может происходить, если  $\varepsilon > 0$ . После подстановки выражения (2) в уравнение (4) и простых преобразований имеем

$$\begin{aligned} \varepsilon = & -\Delta g_m(\phi_{1e}(q)) + \Delta g_m(\phi_{1e}(q_0)) - \\ & -\omega [\Delta g_m(\phi_{2e}(q)) - \Delta g_m(\phi_{1e}(q))] \end{aligned} \quad (5)$$

Выразим  $V_0$  через  $V_2$  с помощью формулы (2) и используем выражение  $V_2 = 4/3\pi r^3$ , тогда свободная энергия образования частицы (3) может быть переписана в виде

$$\Delta G(r, q) = -\frac{4\pi r^3 \varepsilon}{3\omega} + 4\pi r^2 \sigma$$

Использование условия  $\partial G/\partial r = 0$  позволяет найти критический радиус зародыша

$$r_c = 2\sigma\omega\varepsilon^{-1} \quad (6)$$

Поскольку  $\omega = V_2/V_0 = r^3/R^3$ , критический радиус оболочки зародыша равен

$$R_c = r_c \omega^{-1/3} = 2\sigma\omega^{2/3}\varepsilon^{-1} \quad (7)$$

Свободная энергия формирования критического зародыша определяется выражением

$$\Delta G^*(q) = \Delta G(r_c, q) = \frac{16\pi\sigma^3\omega^2}{3\varepsilon} \quad (8)$$

Вероятность рождения критического зародыша в единице объема в единицу времени принята, согласно работе [14], в форме

$$p = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad A = A' \exp\left(-\frac{\Delta G_n}{RT}\right), \quad (9)$$

где  $\Delta G_n$  – свободная энергия активации вязкого течения и  $A'$  – некоторый множитель. Подстановка уравнения (8) в выражение (9) дает

$$p = A \exp\left(-\frac{16\pi\sigma^3\omega^2}{3RT}\right) \quad (10)$$

Если глубина реакции  $q$  достаточно мала, можно получить простые оценки величин  $\omega$ ,  $\varepsilon$  и т.д. Так, из уравнения (2) легко видеть, что

$$\omega \approx -\Psi_1 [\phi_{2e}(q) - \phi_{1e}(q)]^{-1} \Delta q, \quad (11)$$

где  $\Delta q = q - q_0$  и

$$\Psi_1 = \left( \frac{d\phi_{1e}}{dq} \right)_{q=q_0} = \left[ \left( \frac{dq}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_0} \right]^{-1}$$

Чтобы приблизенно оценить  $\varepsilon$ , точно заданную уравнением (5), заметим, что

$$\begin{aligned} \Delta g_m(\phi_{1e}(q)) - \Delta g_m(\phi_{1e}(q_0)) \approx \\ \approx \left( \frac{d\Delta g_m}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_0} \left( \frac{d\phi_{1e}}{dq} \right)_{q=q_0} \Delta q = \Psi_1 \Delta q \left( \frac{d\Delta g_m}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_0} \end{aligned} \quad (12)$$

Напомним теперь, что общая касательная к кривой  $\Delta g_m(\phi)$ , проведенная через два ее условных минимума, дает точки бинодали  $\phi_{1e}$  и  $\phi_{2e}$  (рис. 4). Следовательно, в этих точках производная  $d\Delta g_m/d\phi$  равна наклону прямой, соединяющей эти точки ( $\Delta g_m(\phi_{2e}) - \Delta g_m(\phi_{1e})$ )/( $\phi_{2e} - \phi_{1e}$ ). Отсюда находим, что

$$\begin{aligned} \omega [\Delta g_m(\phi_{2e}(q)) - \Delta g_m(\phi_{1e}(q))] \approx \\ \approx -\frac{\Psi_1 \Delta q}{\phi_{2e}(q) - \phi_{1e}(q)} \left( \frac{d\Delta g_m}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_{1e}(q)} \times \\ \times [\phi_{2e}(q) - \phi_{1e}(q)] = -\Psi_1 \Delta q \left( \frac{d\Delta g_m}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_{1e}(q)} \end{aligned} \quad (13)$$

Подставляя выражения (12) и (13) в уравнение (5), получаем

$$\begin{aligned} \varepsilon \approx -\Psi_1 \Delta q \left( \frac{d\Delta g_m}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_{1e}(q_0)} + \\ + \Psi_1 \Delta q \left( \frac{d\Delta g_m}{d\phi} \right)_{\phi=\phi_{1e}(q)} \approx \kappa \Psi_1^2 \Delta q^2, \end{aligned} \quad (14)$$

где

$$\kappa = \left( \frac{d^2 \Delta g_m}{d\phi^2} \right)_{\phi=\phi_0}$$

Полезно еще более упростить выражение (11) для  $\omega$

$$\begin{aligned}\omega &\approx -\psi_1 \Phi^{-1} \Delta q, \\ \Phi &= \phi_{2e}(q) - \phi_{1e}(q) \approx \phi_{2e}(q_0) - \phi_{1e}(q_0)\end{aligned}$$

Найдено, таким образом, что  $\omega$  и  $\epsilon$  пропорциональны  $\Delta q$  и  $(\Delta q)^2$  соответственно. Коэффициенты пропорциональности постоянны (в рамках данного приближения) и определяются только величинами  $\Phi$ ,  $\psi_1$ ,  $\kappa$ , вычисленными в момент, когда была достигнута граница метастабильной области ( $q = q_0$ ).

Наконец, можем подставить выражения (11) и (14) в уравнения (6) и (7) и найти, что

$$r_c \approx \frac{2\sigma}{\kappa \Phi |\psi_1| \Delta q}, \quad R_c \approx \frac{2\sigma}{\kappa (\Phi \psi_1 \Delta q)^{2/3}} \quad (15)$$

(рис. 5а). Энергия и вероятность (уравнения (8) и (10) соответственно) образования критического зародыша принимают вид

$$\begin{aligned}\Delta G^* &\approx \frac{16\pi}{3} \frac{\sigma^3}{(\kappa \Phi \psi_1 \Delta q)^2}, \\ p &\approx A \exp\left(-\frac{16\pi}{3RT} \frac{\sigma^3}{(\kappa \Phi \psi_1 \Delta q)^2}\right)\end{aligned}$$

(рис. 5б).

### МОДЕЛЬ РОСТА ЧАСТИЦЫ

Когда фазовое разделение существенно неравновесно, распределение добавки в объеме каждой фазы неоднородно. В этом случае термодинамическая теория (в частности, подход Флори–Хаггинса) не может применяться без дополнительных предположений, и следует пользоваться более адекватными неравновесными теориями, например, Кана–Хиллиарда–де Женна [15] или уравнения состояния

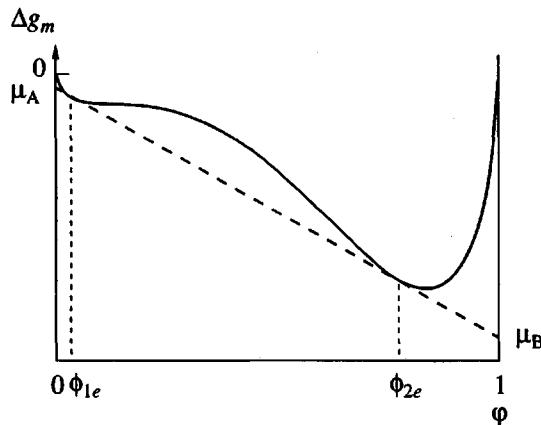


Рис. 4. Типичный график свободной энергии смешения двух компонентов с существенно различными мольными объемами.  $\mu_A$  и  $\mu_B$  – химические потенциалы компонентов А и В,  $\phi_{1e}$  и  $\phi_{2e}$  – равновесные концентрации компонента В в двух существующих фазах.

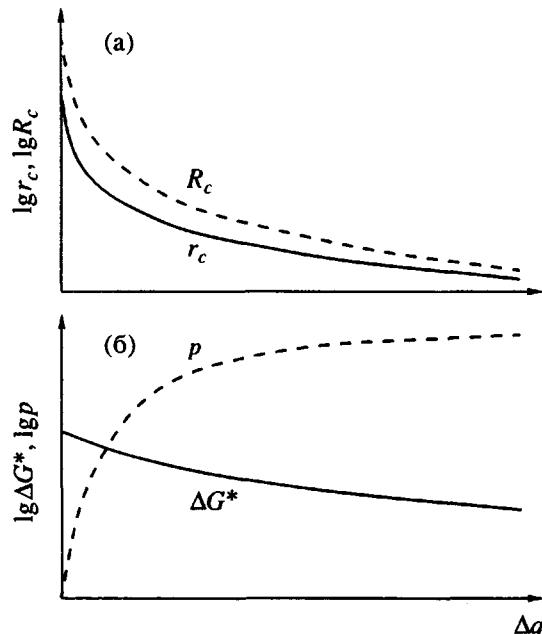


Рис. 5. Схематическое представление зависимости радиуса ядра  $r_c$  и радиуса оболочки  $R_c$  критического зародыша (а), свободной энергии образования  $\Delta G^*$  и вероятности образования  $p$  критического зародыша новой фазы (б) в зависимости от глубины превращения реакции отверждения.

[2]. К сожалению, уравнение Кана–Хиллиарда–де Женна до сих пор не удавалось решить при реалистической постановке задачи. Только некоторые частные решения в одно- и двумерном случаях получены к настоящему времени [16, 17].

Ниже используем модель роста отдельной частицы, сочетающую простоту теории Флори–Хаггинаса и общность подхода Кана–Хиллиарда – модель с квазивновесными граничными условиями. Эта модель была впервые предложена в наших предыдущих работах [8, 9]. Здесь будет дано ее более подробное обоснование и обсуждение особенностей.

Для описания изменения начального профиля концентрации (рис. 3б) в ходе реакции отверждения рассмотрим частицу, рожденную в момент времени  $t_1$  при глубине химической закалки  $\Delta q \approx vt_1$ , где  $v$  – скорость реакции (скорость химической закалки) и  $\tau_1 = t_1 - t_0$ . Концентрации добавки в оболочке и ядре частицы в момент рождения зародыша равны  $\phi_{1e}(q(t_1)) \approx [\phi_{1e}(q(t_0)) + \psi_1 vt_1]$  и  $\phi_{2e}(q(t_1)) \approx [\phi_{2e}(q(t_0)) + \psi_2 vt_1]$  соответственно ( $\psi_2 = d\phi_{2e}/dq$ ). Радиусы оболочки и ядра частицы  $r_c$  и  $R_c$  могут быть найдены с помощью уравнений (15). Если бы реакция протекала бесконечно медленно, профиль концентрации вдоль линии, проходящей через центр частицы, всегда был бы кусочно-постоянным. В частности, в момент  $t_2 = t_1 + \tau_2$  концентрации в оболочке и ядре частицы были бы  $\phi_{1e}(q(t_2)) \approx [\phi_{1e}(q(t_1)) + \psi_1 vt_2]$  и  $\phi_{2e}(q(t_2)) \approx [\phi_{2e}(q(t_1)) + \psi_2 vt_2]$  соответственно. Однако из-за конечной скорости диффузии реальный профиль будет другой, так что добавка будет распределена неоднородно внутри обеих фаз. Чтобы оценить это распределение в момент  $t_2$ , решим уравнение диффузии в сферических координатах

$$\frac{\partial \phi}{\partial t} - D \nabla^2 \phi = 0 \quad (16)$$

с коэффициентом диффузии  $D$ , убывающим вплоть до нуля в ходе реакции отверждения [13], и начальными и граничными условиями:

в  $\beta$ -фазе

$$\phi = \phi_{2e}(q(t_1)), \quad 0 < \rho < r_c, \quad t = t_1 \quad (17)$$

$$\phi = \phi_{2e}(q(t)), \quad \rho = r, \quad t > t_1; \quad (18)$$

в  $\alpha$ -фазе

$$\begin{aligned} \phi &= \phi_{1e}(q(t_1)), \quad r_c < \rho < R_c, \quad t = t_1 \\ \phi &= \phi_0, \quad r_c > R_c, \quad t = t_1 \end{aligned} \quad (19)$$

$$\phi = \phi_{1e}(q(t)), \quad \rho = r, \quad t > t_1, \quad (20)$$

где  $\rho$  – радиальная координата (угловой зависимостью  $\phi$  пренебрегаем в силу сферической симметрии). Заметим, что только в момент  $t_1$  радиус частицы равен критическому радиусу зародыша  $r_c$ ; в дальнейшем частица растет, и ее радиус  $r > r_c$ , поэтому в начальных условиях (17), (19) фигурирует критический радиус  $r_c$ , а в граничных (18), (20) – текущий радиус  $r(t)$ .

В граничных условиях учитывается, что концентрация добавки внутри каждой области стремится к равновесной, но только на границе (при  $\rho = r$ ) этот предел может быть достигнут при любой скорости реакции. Для обоснования такого положения преобразуем поставленную выше диффузионную задачу следующим образом. Поскольку в каждой из фаз значение концентрации добавки на границе в каждый момент времени принимается равным ее термодинамически равновесной концентрации в данной фазе при данной глубине реакции, удобно перейти от абсолютных значений концентрации к пересыщению  $\gamma$  относительно их равновесных значений

$$\gamma(\rho, t) = \phi(\rho, t) - \phi_e(t) \quad (21)$$

Тогда уравнение (16), переписанное в терминах пересыщения, примет вид

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} - D \nabla^2 \gamma = -\frac{d\phi_e}{dt}$$

для каждой из фаз. Равновесная концентрация  $\phi_e$  определяется глубиной реакции, а та в свою очередь кинетическим уравнением (1). Производная сложной функции  $d\phi_e(q(t))/dt$  выражается в виде

$$\frac{d\phi_e}{dt} = \frac{d\phi_e}{dq} \frac{dq}{dt} \quad (22)$$

Таким образом, пересыщение описывается уравнением диффузии с источником, возникающим из-за протекания химической реакции. Мощность источника, как видно из уравнения (22), состоит из двух сомножителей, каждый из которых имеет ясную физическую природу: первый сомножитель  $d\phi_e/dq$  полностью определяется фазовой диаграммой реагирующей системы (рис. 2) и не зависит от скорости реакции. Второй множитель  $dq/dt$  отражает кинетику конкретной

реакции отверждения (см. уравнение (1)). Это отчетливо демонстрирует вклад термодинамического и кинетического факторов в кинетику CRIMPS.

Переход к описанию процесса в терминах пересыщения позволяет строго обосновать модель роста частицы с квазиравновесными граничными условиями. Диффузия в системе ведет к тому, что концентрации компонентов в каждой из фаз стремятся к равновесным значениям, т.е. пересыщенные стремятся к нулю во всем объеме. При этом протекающая химическая реакция создает объемный источник пересыщения, препятствующий установлению равновесия в системе. Учитывая тот факт, что скорость реакции и соответственно мощность источника практически постоянны по объему, а скорость диссипации пересыщения на расстоянии  $\rho$  от границы пропорциональна  $\rho^{-2}$ , ясно, что в достаточно тонком приграничном слое условие квазиравновесия  $\gamma \rightarrow 0$  соблюдается при любой скорости реакции.

Диффузионные задачи для каждой из фаз связаны условием материального баланса на границе частицы. Если решить задачу с неподвижной границей для  $\alpha$ -фазы, можно найти количество добавки  $Q_1$ , прошедшее через единицу поверхности границы из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу за некоторый малый промежуток времени  $\tau_2$

$$Q_1 \approx |\Psi_1| v \left\{ \tau_2 \left( \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D\tau_2} + \frac{D\tau_2}{r_c} \right) + \right. \\ \left. + \frac{\tau_1}{\sqrt{\pi}} \frac{D\tau_2}{r_c} \left( \frac{(R_c - r_c)^2}{4D\tau_2} \right)^{-3/2} \exp \left( -\frac{(R_c - r_c)^2}{4D\tau_2} \right) \right\},$$

где  $\tau_1 = t_1 - t_0$ . Решение аналогичной задачи в  $\beta$ -фазе дает количество добавки, прошедшей через границу в том же направлении, равное

$$Q_2 \approx \Psi_2 v \tau_2 \left\{ \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{D\tau_2} \times \right. \\ \left. \times \left[ 1 + \left( \frac{r_c^2}{D\tau_2} \right)^{-1} \exp \left( -\frac{r_c^2}{D\tau_2} \right) \right] - \frac{D\tau_2}{r_c} \right\}$$

До достижения равновесия между  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазами  $Q_1$  и  $Q_2$  не совпадают. В рамках рассматриваемой модели это означает, что разница  $(Q_1 - Q_2)$  "осе-

дает" на границе. Это количество добавки переходит из  $\alpha$ -фазы в  $\beta$ -фазу, увеличивая объем последней, т.е. происходит рост частицы  $\beta$ -фазы. Радиус частицы увеличивается пропорционально разности потоков и обратно пропорционально разности концентраций добавки по обе стороны межфазной границы (рис. 6)

$$\Delta r = \frac{4\pi r^2 (Q_1 - Q_2)}{\Phi_{2e}(q(t)) - \Phi_{1e}(q(t))} \approx 4\pi r^2 (Q_1 - Q_2) / \Phi \quad (23)$$

Полученные связанные уравнения диффузии с условиями на движущейся границе представляют собой задачу типа задачи Стефана [18]. Однако эта задача не имеет аналитического решения при рассмотренных выше начальных и граничных условиях (17)–(20). Для численного решения задачи был предложен следующий алгоритм. В момент рождения частицы профиль концентрации добавки  $\Phi_2(\rho)$  и радиус частицы  $r_c$  заданы. Предположим, что за время  $\Delta t$  граница сдвинулась на некоторое расстояние  $(\Delta r)_0$ , и найдем величины  $Q_1$  и  $Q_2$  как функции шагов по времени и по пространству. Вычислим теперь смещение границы  $(\Delta r)_1$  по формуле (23) и используем его для следующей итерации. Так поступали до тех пор, пока на некотором шаге значения  $(\Delta r)_n$  и  $(\Delta r)_{n+1}$  не совпадали с требуемой точностью, т.е.  $\Delta r$  вычислялась как самосогласованная величина. Затем снова делался шаг по времени и т.д. Подробное изложение численного алгоритма будет опубликовано отдельно.

Таким образом, в каждый момент времени могут быть найдены радиус частицы и профиль концентрации. Пример зависимостей  $r(t)$  и  $\Phi(r)$  для некоторого характерного набора параметров задачи показан на рис. 7.

### ВЗАЙМОДЕЙСТВИЕ РАСТУЩИХ ЧАСТИЦ

В предыдущем разделе была рассмотрена модель, описывающая рост одной частицы в неограниченном объеме отверждающейся смеси. Влияние других частиц на эволюцию выделенной частицы необходимо учитывать, когда расстояние

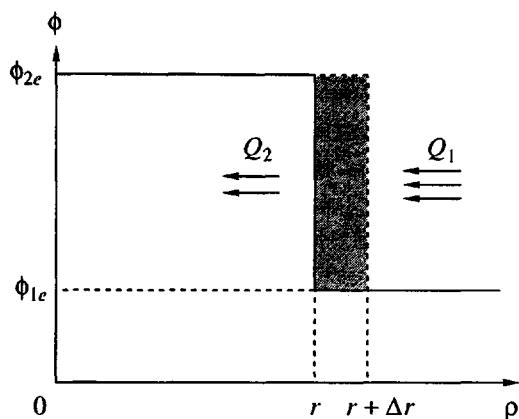


Рис. 6. Диффузионные потоки на границе растущей частицы.

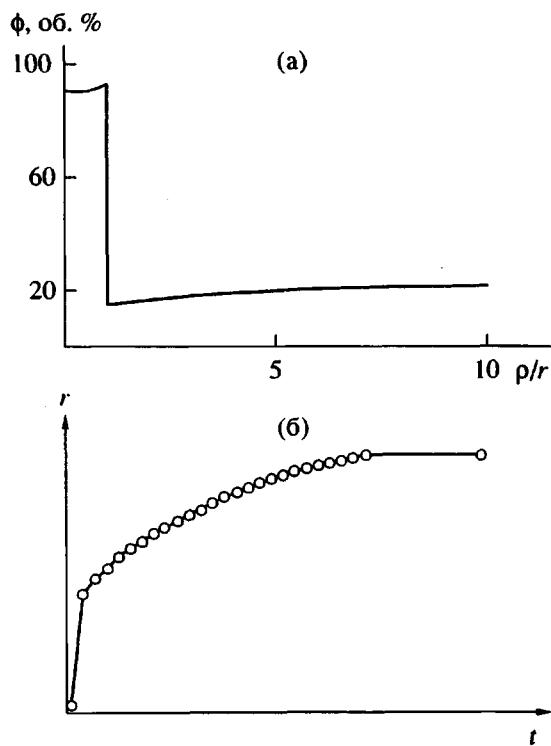


Рис. 7. Характерный профиль концентрации добавки вдоль линии, проходящей через центр частицы дисперсной фазы, по окончании процесса фазового разделения (а) и типичный график роста частицы в ходе отверждения матричной фазы (б). Численный расчет в рамках модели с квазивесной границей.

между ними соизмеримо с размерами частиц. Такой учет также можно осуществить в рамках предложенной модели.

Сравним описанную выше модель с одной частицей и одномерную модель с цепочкой частиц, отстоящих друг от друга на расстоянии  $2a$  и появившихся в один и тот же момент времени и, следовательно, имеющих одинаковые радиусы (рис. 8). В первом случае граничное условие для уравнения диффузии (16) фактически задается на бесконечности  $\phi(r) = \phi_0$  при  $r \rightarrow \infty$ . Во втором – профиль концентрации добавки на отрезке  $(0, 2a)$  симметричен относительно середины отрезка, соединяющего центры частиц. Следовательно, в одномерном случае задача с цепочкой регулярно расположенных одинаковых частиц сводится к задаче с одной частицей, граничные условия (18), (20) для которой должны быть дополнены уравнением

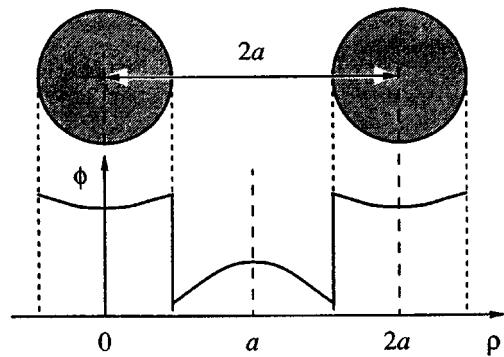
$$\frac{d\phi}{dr} = 0 \quad \text{при} \quad r = a, \quad t > t_1, \quad (24)$$

соответствующим непроницаемой стенке при  $r = a$ .

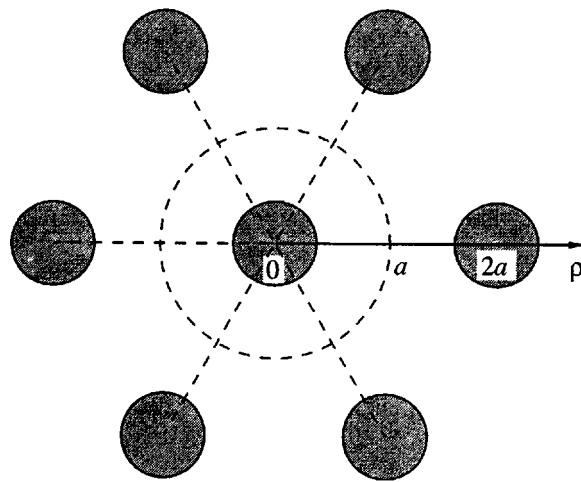
В трехмерном случае влияние соседних частиц может быть учтено аналогичным образом. Рассмотрим частицы равного размера, расположенные в узлах объемноцентрированной гексагональной решетки с периодом  $2a$  (рис. 9). Очевидно, что профиль концентрации добавки вдоль любого ребра решетки симметричен относительно центра ребра. Проведем изоконцентрационную поверхность через середины ребер, выходящих из центра выделенной частицы. Анализ показывает, что эта поверхность близка к сферической. Следовательно, в сферических координатах с началом координат в центре выделенной частицы можно пренебречь угловыми зависимостями концентрации, а для радиальной зависимости использовать граничное условие (24).

Указанная постановка задачи будет тем лучшим приближением, чем уже распределение частиц по размерам и чем ближе их распределение в пространстве к гексагональной упаковке. Такой случай реализуется при высокой скорости зарождения частиц по сравнению со скоростью их роста.

Отметим, что существующие частицы влияют также на зарождение новых частиц, создавая вокруг себя область с пониженным пересыщением добавки в  $\alpha$ -фазе (рис. 7а). Это приводит к тому, что новые частицы обычно рождаются вдали от



**Рис. 8.** Геометрическая схема одномерной модели цепочки одинаковых равноотстоящих растущих частиц  $\beta$ -фазы (показаны только две соседние частицы) и типичный профиль концентрации добавки. График  $\phi(\rho)$  симметричен относительно каждой из точек  $0, \pm a, \pm 2a$  и т.д.



**Рис. 9.** Трехмерный вариант модели одинаковых равноотстоящих растущих частиц  $\beta$ -фазы (разрез через центр выделенной частицы). Штриховая окружность радиусом  $a$  приближенно соответствует изоконцентрационной поверхности.

уже существующих. Кроме того, скорость нуклеации и роста частиц второго и последующего поколений всегда меньше, чем у предыдущего поколения [10, 11].

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулирована новая модель нуклеации частицы новой фазы при микрофазовом разделении, инициированном реакцией отверждения (CRIMPS). В сочетании с предложенной ранее моделью роста частицы с квазиравновесными граничными условиями новая модель обеспечивает возмож-

ность более детального описания процессов зарождения и роста частиц новой фазы. В этих моделях впервые учтены: влияние реальной кинетики отверждения на CRIMPS; пространственная неоднородность концентрации модифицирующей добавки в момент нуклеации и во время роста частицы; влияние существующих частиц дисперской фазы на появление новых частиц, а также взаимное влияние частиц дисперской фазы на стадии роста.

При помощи представленной выше модели может быть описана эволюция не только отдельных частиц, но также и ансамбля частиц дисперской фазы. В настоящее время ведется работа по получению на базе развитой модели полной информации о морфологических характеристиках образующегося при CRIMPS гетерофазного полимера: составе и объемной доли обеих фаз и распределении частиц дисперской фазы по размерам.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P. // Adv. Polym. Sci. 1997. V. 128. P. 95.
2. Ohnaga T., Chen W., Inoue T. // Polymer. 1994. V. 35. № 17. P. 3774.
3. Kuri T., Lee J.-H. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 76. № 20. P. 3746.
4. Шагинян Ш.А., Маневич Л.И. // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 8. С. 1338.
5. Шагинян Ш.А., Маневич Л.И., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. (в печати).
6. Ginzburg V.V., Clark N.A. // Статья доступна в Интернете по адресу <http://xxx.itep.ru/abs/cond-mat/9606094>.
7. Moschiari S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J., Verchere D., Sautereau H., Pascault J.-P. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 717.
8. Сигалов Г.М., Розенберг Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1704.
9. Rozenberg B.A., Sigalov G.M. // Polym. Adv. Technol. 1996. V. 7. P. 356.
10. Рогинская Г.Ф., Волков В.П., Джавадян Э.А., Заспинок Г.С., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. № 3. С. 630.
11. Rozenberg B.A. // Makromol. Chem., Macromol. Symp. 1991. V. 41. P. 165.
12. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопян Н.С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. Гл. 2.

13. *Фольмер М.* Кинетика образования новой фазы. М.: Наука, 1986.
14. *Christian J.W.* The Theory of Transformations in Metals and Alloys. Oxford; New York; Toronto; Sydney: Pergamon Press, 1975. Pt. I.
15. *De Gennes P.G.* // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. № 9. P. 4756.
16. *Mitlin V.S., Manevich L.I.* // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1990. V. 28. № 1. P. 1.
17. *Простомолотова Е.В., Ерухимович И.Я., Маневич Л.И.* // Высокомолек. соед. А. 1997. Т. 39. № 6. С. 1014.
18. *Crank J.* The Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1957.

## Model of the Heterophase Polymer Formation in the Process of Curing

G. M. Sigalov and B. A. Rozenberg

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

**Abstract**—A model of microphase separation induced by the curing reaction is proposed. The model describes the processes based on the mechanism of nucleation and growth under nonequilibrium conditions far from the critical point of equilibrium phase diagram. A classical expression for the frequency of elementary nucleation events with an allowance for retention of the average concentration of an additive during the formation of a nucleus was employed. Expressions for the dependence of the free energy and the radius of critical nucleus on the conversion of the curing reaction were obtained. A model of the particle growth described by the linear equation of diffusion with quasi-equilibrium boundary conditions was developed. This model makes it possible to determine changes in the component concentrations in both phases and describe the particle growth in the dispersed phase of a thermosetting system with account for the actual kinetics of chemical reaction.