

УДК 541.64

## Микрофазовое разделение в отверждающихся многокомпонентных полимер-олигомерных системах

Б. А. Розенберг

*БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ РОЗЕНБЕРГ — доктор химических наук, профессор, заведующий отделом полимеров и композиционных материалов Института проблем химической физики РАН (ИПХФ РАН), профессор кафедры биохимической физики Подмосковского филиала МГУ, член научных советов РАН по высокомолекулярным соединениям и химическому строению и реакционной способности. Область научных интересов: кинетика и механизм процессов образования и модификации полимеров и композитов, фазовые превращения в реагирующих полимерных системах, структура и свойства полимеров и композитов.*

142432 Черноголовка, Московская область, Институтский просп., д. 18, ИПХФ РАН, тел (095)720-49-59 доб. 7763, факс (095)514-32-44, E-mail rozen@icp.ac.ru

### Введение

Настоящая работа представляет собой краткое изложение результатов одного из разделов проекта МНТЦ № 358 «Роль кинетических факторов в процессах формирования сетчатых полимеров и материалов на их основе». Целью данного проекта являлась разработка физико-химических представлений о влиянии условий формирования сетчатых полимеров и получаемых из них материалов на их структуру и свойства и создание на научной базе методологии выбора режимов формирования подобных материалов, обеспечивающей оптимизацию их свойств. Результаты проведенных фундаментальных исследований легли в основу разработки ряда новых сетчатых полимерных материалов и технологий их получения.

Анализ показывает, что роль кинетических факторов при превращении многокомпонентных олигомерных систем в сетчатые полимеры и материалы на их основе сильно недооценивается [1, 2]. В выполненном проекте сделана попытка сократить пробел в наших знаниях о роли кинетических факторов при формировании сложных многокомпонентных полимерных систем. Из-за ограниченности объема статьи не представляется возможным осветить все аспекты поставленной проблемы. Подробную информацию об основных результатах теоретических и экспериментальных исследований можно найти в опубликованных ранее работах: теории фазового разделения, индуцированного химическими реакциями [3—26], релаксации объема в отверждающихся системах [27—33] и формирования тонкопленочных полимерных покрытий в центробежном поле [34—35]; развитие представлений о роли межмолекулярных взаимодействий в процессах формирования полимеров [36—42]; синтез ряда новых полимеров, которые были использованы в качестве модифицирующих добавок [43—50], термодинамика их смесей с эпоксидными олигомерами [51—52], свойства полученных гетерофазных сетчатых полимеров [53—56]; изучение процесса микрофазового разделения в отверждающихся полимерных сме-

сях с использованием современных физических методов (импульсный ЯМР, ЭПР, диэлектрометрия и фотохимия) [57—69]; развитие новых методов определения молекулярной массы и молекулярно-массового распределения линейных и сетчатых полимеров в блоке [70—73]; динамика процессов формирования свойств сетчатых полимеров в процессе их получения [74—84].

### Кинетические особенности фазового разделения в реагирующих полимерных системах

Предшествующие исследования [1, 2] показали, что на структуру и свойства сетчатых полимеров существенное, а иногда и определяющее влияние оказывает скорость физических и химических процессов, протекающих при формировании этих полимеров. Роль кинетических факторов особенно важна при формировании сетчатых полимеров на основе многокомпонентных систем, когда процесс отверждения сопровождается фазовыми превращениями, релаксацией свободного объема, испарением растворителя, взаимодействием отверждающейся системы с наполнителем и т.п. Последующий отжиг уже сформированного сетчатого полимера оказывается малоэффективен или вовсе безрезультатен из-за потери подвижности в отвержденной системе, и как следствие достигается лишь частичная реализация эксплуатационных свойств материалов.

Процессы фазового разделения, индуцированного химическими реакциями, в последнее время являются предметом интенсивных исследований. Это связано с большим практическим значением полимерных гетерофазных систем, формируемых в подобных условиях [8, 85—88].

Для обозначения процессов фазового разделения, протекающих в многокомпонентных полимер-олигомерных смесях при их отверждении, в англоязычной литературе приняты сокращенные названия PIPS (polymerization-induced phase separation) или CRIMPS (cure reaction-induced microphase separation). Второй термин более точно отражает суть микрофазового раз-

деления, индуцированного реакцией отверждения, и далее для удобства мы будем пользоваться этим термином.

Отличительной особенностью процессов CRIMPS является резкая потеря подвижности компонентов системы с глубиной их химического превращения при достижении точки гелеобразования или стеклования системы, приводящих к практически полной остановке процессов микрофазового разделения и фиксации термодинамически неравновесных структур.

Свойства полимерных материалов, получаемых в отверждающихся системах, определяются главным образом их фазовой морфологией. Понимание того, как контролировать фазовую морфологию в отверждающихся системах, является ключевой проблемой в достижении успешных результатов при модификации жестких хрупких сетчатых полимерных матриц добавками эластомеров или термопластичных полимеров.

Ниже излагаются результаты исследования процессов микрофазового разделения в многокомпонентных полимер-олигомерных системах, протекающих по механизму нуклеации и роста. Результаты исследований процессов микрофазового разделения, протекающих по механизму спинодального распада и в промежуточной области, можно найти в публикациях [18—25].

#### Реалистическая модель процесса CRIMPS, протекающего по механизму нуклеации и роста

Реализация механизма нуклеации и роста зародышей приводит к получению материала, который представляет собой дисперсную систему сферических частиц в непрерывной стеклообразной или каучукообразной полимерной матрице (рис. 1а). Подобная 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 уже на ранних стадиях спинодального распада и образуются дисперсные частицы неправильной (несферической) формы (рис. 1б) либо обе фазы (дисперсная и матрица) оста-

ются непрерывными (рис. 1в). Модель процесса CRIMPS, протекающего по механизму нуклеации и роста, в квазибинарной системе была впервые предложена Вильямсом и Пако с сотrud. [89]. Модель основана на использовании классического подхода [90—92] в предположении, что скорость фазового разделения существенно выше, чем скорость химической реакции. Это означает, что система остается термодинамически равновесной на каждой стадии процесса отверждения. В этом случае состав каждой фазы при любой глубине превращения непосредственно определяется ветвями бинадиали фазовой диаграммы, а объемные доли фаз легко вычисляются по начальному составу системы и равновесным составам фаз при данной конверсии. Предполагается также, что концентрации компонентов в пределах каждой фазы распределены равномерно.

Такой упрощенный подход позволил выявить и качественно объяснить многие наблюдаемые в эксперименте закономерности CRIMPS. Однако эта модель по существу игнорирует такие важные особенности процесса, как неравновесный характер фазового разделения [3—7] и пространственную неоднородность распределения концентраций компонентов в ходе фазового разделения. Поэтому модель [89] принципиально не может объяснить ряд экспериментальных фактов, обнаруженных в наших ранних работах [1, 2], а именно, зависимость морфологии образующегося гетерофазного полимера от скорости реакции отверждения и возможность при определенных условиях полимодального распределения частиц дисперсной фазы по размерам [1—8]. Таким образом, применимость модели, предложенной в [89], ограничена случаем очень медленной реакции отверждения, что в реальных системах является скорее исключением, чем правилом.

Рассмотрим ранние стадии процесса CRIMPS, протекающего по механизму нуклеации и роста зародышей в отверждающейся квазибинарной смеси компонента А (например, диэпоксид + диамин) и компонента В (модифицирующая инертная полимерная добавка). В начале процесса указанная система представляет собой истинный раствор. В ходе изотермического отверждения рост молекулярной массы компонента А ведет к уменьшению совместимости компонентов и в конечном счете к фазо-

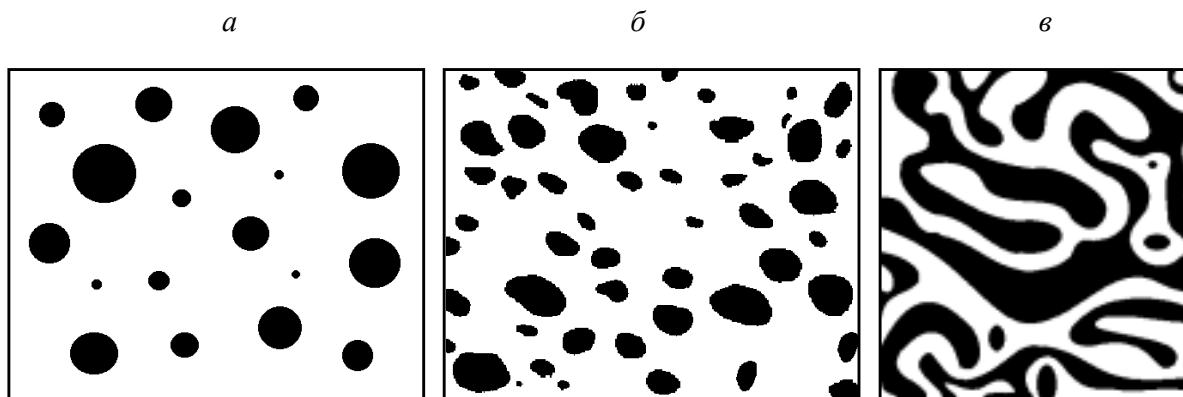


Рис. 1. Морфологическая структура гетерофазных полимеров, образовавшихся в процессе CRIMPS по разным механизмам:

а — нуклеация и рост частиц или спинодальный рост, фазовое разделение завершилось на поздних стадиях спинодального роста; б — спинодальный рост, зафиксирована промежуточная стадия; в — спинодальный рост, ранние стадии

вому распаду при достижении определенной глубины превращения. Для описания стадии зарождения и роста частиц дисперсной фазы в отверждающейся системе нами предложена модель, учитывающая влияние скорости отверждения и неоднородное пространственное распределение компонентов в ходе фазового разделения. Рассмотрим случай умеренных скоростей реакции отверждения при начальном составе системы, далеком от критического. Отметим, что при достаточно высоких скоростях отверждения независимо от состава системы фазовое разделение не наступает вовсе [1, 2]. Вблизи критической точки при не слишком высоких скоростях реакции фазовое разделение протекает по механизму спиnodального роста [8, 26].

### Фазовая диаграмма отверждающейся многокомпонентной смеси

Фазовые диаграммы для изотермических процессов CRIMPS обычно выражают в виде зависимости глубины превращения, при которой начинается фазовое разделение, от состава системы [8]. Такие диаграммы (рис. 2) обычно хорошо описываются в рамках теории Флори—Хаггинса.

Плотность свободной энергии смешения для квазибинарной системы можно записать в виде:

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

где  $M_A$ ,  $M_B$  — среднemasовая молекулярная масса компонентов А и В, соответственно;  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  — плотность компонента А и В, соответственно;  $\phi$  — объемная доля компонента В;  $\chi$  — параметр взаимодействия компонентов, зависящей от температуры и конверсии  $q(t)$ .

Изменением плотностей компонентов в ходе реакции можно пренебречь. Для указанного выше примера величина  $M_B = \text{const}$ , а  $M_A$  определяется конверсией  $q(t)$ . Так, например, для реакции стехиометрических количеств диэпоксида и диамина (их молекулярные массы обозначим через  $M_{de}$  и  $M_{da}$ , соответственно), состав-

ляющих компонент А, имеем

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

$$q(t) = \frac{4A_0kt}{1-4A_0kt} \quad (1)$$

где  $M_0 = (M_{de} + 2M_{da})/3$  — начальная молекулярная масса компонента А;  $A_0$  — начальная концентрация диамина;  $k$  — константа скорости бимолекулярной реакции [93];  $t$  — время.

Квазибинарное приближение уравнения Флори—Хаггинса ввиду его простоты широко используется при описании поликонденсационных процессов, когда смесь мономеров и образующихся продуктов рассматривается в каждый момент времени как один компонент, характеризующийся усредненной молекулярной массой, а модифицирующая добавка — как второй компонент. Такой подход игнорирует реальное молекулярно-массовое распределение продуктов, различие в параметрах взаимодействия компонентов отверждающейся системы, а также изменение объема системы в ходе процесса отверждения. Уравнение Флори—Хаггинса принципиально не может быть использовано для описания фазового разделения в процессах отверждения, протекающих по полимеризационному механизму, а также в случае участия в процессе более одной модифицирующей добавки.

Обобщенное уравнение Флори—Хаггинса применительно к отверждающейся многокомпонентной полимерной системе может быть записано в виде:

$$\frac{\Delta g_m}{RT} = \sum_i \frac{1}{V_i} \phi_i \ln \phi_i + \frac{1}{V_r} \sum_{i \neq j} \chi_{ij} \phi_i \phi_j \quad (2)$$

где  $\phi_i$ ,  $\phi_j$  — объемные доли компонентов системы;  $V_i$ ,  $V_r$  — мольный объем  $i$ -го и наименьшего компонентов.

Уравнение (2) включает набор параметров взаимодействия  $\chi_{ij}$ , которые могут быть рассчитаны на основа-

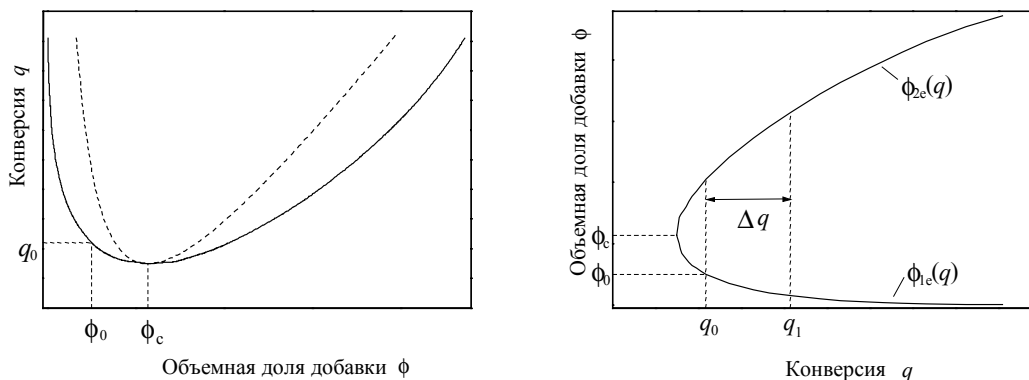


Рис. 2. Типичная фазовая диаграмма отверждающейся системы (слева).

Сплошная линия — бинадаль, пунктирная — спиnodаль. Справа — оси фазовой диаграммы поменяли местами, чтобы представить ветви бинадали как функции глубины реакции

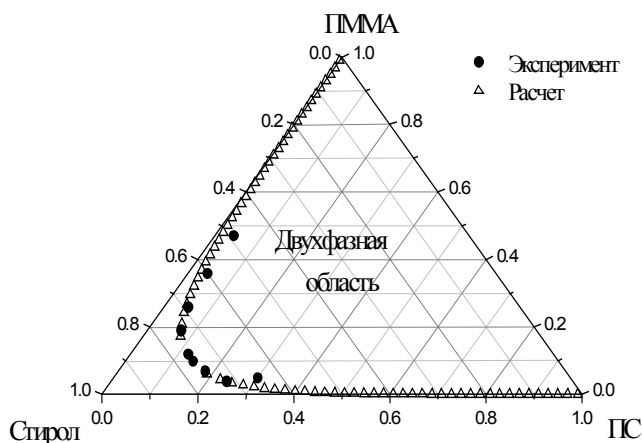


Рис. 3. Тройная фазовая диаграмма для системы стирол/полистирол (ПС)/полиметилметакрилат (ПММА) при 20 °C

нии параметров растворимости компонентов  $\delta$ :

$$\chi_{ij} = \chi_s + \frac{V_r}{RT} (\delta_i - \delta_j)^2 \quad (3)$$

Параметры растворимости могут быть найдены в справочной литературе или определены с использованием теории групповых вкладов [94, 95]. При этом предполагается, что вкладом параметра  $\chi_s$ , определяемого изменением некомбинаторной энтропии системы при смешении компонентов, можно пренебречь. Мольные объемы компонентов  $V_i$  могут быть измерены или вычислены с использованием аддитивного подхода [94, 95].

Построение фазовой диаграммы на основе уравнения Флори—Хаггинса (2) для многокомпонентной полимерной смеси представляет собой нетривиальную задачу. Для решения этой задачи нами введено понятие свободной энергии фазового разделения  $\Delta g_{ps}$ , которая характеризует изменение свободной энергии системы при образовании стабильной двухфазной системы ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы) из однофазного раствора. Она может быть вычислена как разница между значениями свободных энергий смешения гетерофазной  $G_m^2$  и гомофазной  $G_m^1$  систем, образованных при смешении  $n$  компонент и приведенных к единице объема  $V$  системы (подробнее см. в [17]):

$$\Delta g_{ps} = (\Delta G_m^2 - \Delta G_m^1) / V = \Phi \Delta g_m(\phi^{\alpha}) + (1 - \Phi) \Delta g_m(\phi^{\beta}) - \Delta g_m(\phi), \quad (4)$$

где  $\Phi = V^{\alpha} / V$  — объемная доля  $\alpha$ -фазы;  $\Phi_i$  — объемные доли компонентов в однофазном растворе.

Если фазовое разделение термодинамически возможно, то свободная энергия фазового разделения является отрицательной величиной и имеет глобальный минимум. Поэтому неизвестные независимые переменные из уравнения (4), необходимые для построения фазовой диаграммы, могут быть найдены путем минимизации функции  $\Delta g_{ps}$ :

$$\Delta g_{ps} = \min_{\Phi, \phi_i^{\beta}} (\Delta g_{ps}) \quad (5)$$

Для решения уравнения (5) разработан специальный алгоритм и компьютерная программа для построения фазовых диаграмм многокомпонентных полимерных систем [17]. Пример использования этой программы дан на рис. 3, где приведено сравнение экспериментальных и расчетных данных для трехкомпонентной системы стирол/полистирол/полиметилметакрилат [17].

### Критерий равновесности

При рассмотрении CRIMPS «термодинамическое» приближение, строящееся на предположении о том, что фазовое разделение протекает много быстрее, чем химическая реакция, является весьма привлекательным в силу своей простоты и наглядности. В этом случае одна из основных задач теории фазового разделения в отверждающихся системах, состоящая в определении состава образующихся фаз и их объемных долей, легко решается в рамках теории Флори—Хаггинса, предполагающей квазиравновесное протекание процесса фазового разделения. Очевидно, что в общем случае такое приближение неверно, и поэтому одна из первых задач, которая была решена в рамках модели CRIMPS для системы, в которой фазовое равновесие непрерывно нарушается протекающей химической реакцией отверждения, касалась установления критерия квазиравновесного протекания процесса [3].

На качественном уровне ясно, что если реакция протекает быстро, диффузия не будет успевать устанавливать равновесное распределение компонент по образующимся фазам. В этом случае «траектория фазового разделения» на фазовой диаграмме в координатах «глубина превращения процесса отверждения при фиксированной температуре — объемная доля модифицирующей добавки» отклонится от бинодали фазовой диаграммы. И наоборот, если реакция протекает достаточно медленно, траектория должна следовать бинодали, и тогда состав и объемные доли фаз в отвержденной системе могут быть определены из уравнения Флори—Хаггинса и начального состава смеси.

В качестве меры отклонения траектории процесса фазового разделения от бинодали может быть выбрана величина пересыщения, возникающего в системе из-за протекания процесса отверждения. Характерное время рассасывания пересыщения, обусловленного протеканием химической реакции, выражается отношением  $\tau = r^2 / 4D$  (расшифровку  $r$  и  $D$  см. ниже).

Решение уравнения диффузии с источником в случае реагирующей эквимольной смеси диэпоксид+диамин приводит к безразмерному критерию равновесности [3]

$$\lambda = \left( \frac{\tau}{t_g} \right)^{1/4} = \left( \frac{r^2 k C_0}{4Dg} \right)^{1/4}$$

где  $r = (a - l)/2$ ,  $a$  — среднее расстояние между центрами двух соседних частиц, которое может быть найдено по данным электронной микроскопии,  $l$  — длина волны света источника, использовавшегося при измерении точки помутнения;  $D$  — коэффициент взаимной диффузии компонентов в точке, соответствующей началу фазового разделения;  $k$  — бимолекулярная константа

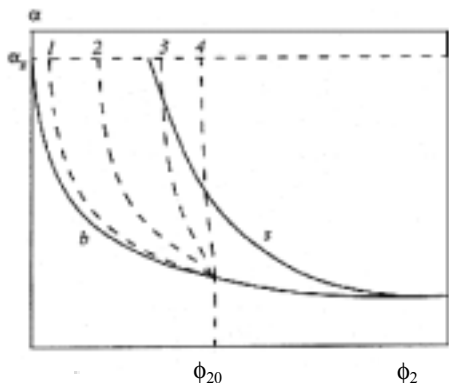


Рис. 4. Траектория фазового разделения при фиксированной объемной доле модифицирующей добавки  $\phi_{20}$  и различных значениях параметра  $\lambda$ :

$\lambda = 0,2$  (1);  $0,4$  (2);  $1,5$  (3) и  $2,5$  (4);  $b$  — бинадаль,  $s$  — спинопаль (показаны только ветви, соответствующие  $\alpha$ -фазе)

скорости реакции;  $C_0$  — концентрация мономеров в исходной смеси;  $g$  — безразмерный коэффициент порядка единицы, определяемый значением точки гелеобразования,  $g = a_g/(1 - a_g)$ , для эквимольной эпоксид-аминной смеси  $a_g = 0,58$ ;  $t_g = g/kC_0$ .

Таким образом, критерий равновесности процесса CRIMPS [3—5] определяет соотношение между скоростью реакции и коэффициентом взаимной диффузии, при котором процесс фазового разделения можно считать квазиравновесным. Экспериментально квазиравновесные условия могут быть достигнуты за счет снижения температуры (энергия активации химической реакции обычно существенно выше энергии активации вязкого течения) или путем уменьшения концентрации инициатора отверждения.

Сделанный в работе [3] анализ показывает, что параметр  $\lambda$  не только определяет состояние равновесия в отверждающейся системе с сопутствующим фазовым разделением ( $\lambda = 0$ ), но и может служить критерием для оценки механизма фазового разделения: при  $\lambda \ll 1$  реализуется нуклеационный механизм, при  $\lambda \gg 1$  — спинопальный распад или его комбинация с нуклеационным механизмом. Фазовые траектории при различных значениях параметра  $\lambda$  приведены на рис. 4.

### Модель нуклеации

Как было указано выше, для описания зарождения и роста частиц дисперсной фазы нами предложены модели, учитывающие влияние скорости отверждения и неоднородное пространственное распределение компонентов в ходе фазового разделения. Для простоты примем, что нуклеация — это локальный процесс (рис. 5), ведущий к изменению концентрации добавки только внутри сферической области I (оболочка зародыша), центр которой совпадает с центром зародыша (область II). В пределах каждой из областей I, II и III (III — невозмущенная область за пределами области I) начальный состав принимается однородным. Профиль концентрации отверждающейся матрицы  $\phi_{1e}$  и модифицирующей добавки  $\phi_{2e}$ , формируемый сразу после образования зародыша, представлен на рис. 6. Область I явно вы-

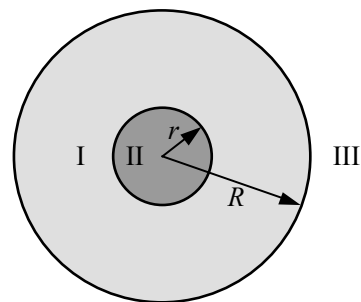


Рис. 5. Схема зародыша в принятой модели нуклеации:

I — оболочка, II — ядро (собственно зародыш), III — невозмущенная область  $\alpha$ -фазы

ражена только в момент появления зародыша; в процессе его роста она сливается с областью III в матричную фазу, или  $\alpha$ -фазу. Собственно частица (область II) образует дисперсную фазу, или  $\beta$ -фазу. Используя указанную модель и классическую теорию нуклеации [90—92], получаем выражение для радиуса критического зародыша

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

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение;  $\omega \approx -\psi_1[\phi_{2e}(q) - \phi_{1e}(q)]^{-1}\Delta q$ ;  $\epsilon$  — удельная плотность свободной энергии фазового разделения

$$\epsilon = -\Delta g_m(\phi_{1e}(q)) + \Delta g_m(\phi_{1e}(q_0)) - \omega[\Delta g_m(\phi_{2e}(q)) - \Delta g_m(\phi_{1e}(q))] \quad (7)$$

величины  $\omega$  и  $\epsilon$  определяются равновесными концентрациями компонентов  $\phi_{1e}$  и  $\phi_{2e}$  на бинадали и в момент нуклеации (в пределах метастабильной области фазовой диаграммы);  $\Delta g_m(\phi, q)$  — удельная энергия в расчете на единицу объема свободная энергия смешения данной пары компонентов; ветви бинадали заданы функциями  $\phi = \phi_{1e}(q)$  и  $\phi = \phi_{2e}(q)$ , характеризующими равновесные (при данной конверсии) концентрации добавки;  $q_0$  и  $q$  — конверсия в момент достижения бинадали и в момент рождения зародыша,  $\Delta q = q - q_0$ ;  $\psi_1$  — параметр определяемый как

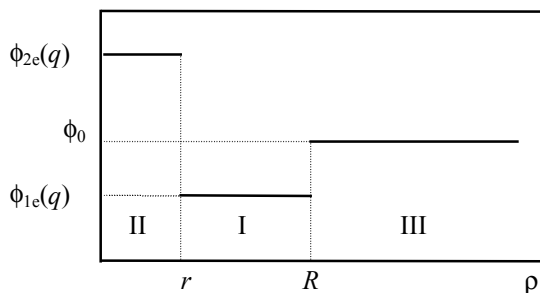


Рис. 6. Концентрационный профиль модифицирующей добавки как функция расстояния от центра зародыша сразу после его образования.

Обозначения областей I—III см. на рис. 5

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

Свободная энергия образования критического зародыша, определяющая скорость нуклеации, равна

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

В уравнения (6—8), описывающие процесс нуклеации по механизму CRIMPS, наряду с термодинамическими параметрами входит кинетический параметр ( $\Psi_1$ ). Это означает, что кинетика процесса отверждения, наряду с термодинамикой фазового разделения является фактором, определяющим фазовую морфологию образующегося гетерофазного полимера, что полностью согласуется с имеющимися экспериментальными фактами [1—2].

### Модель роста частицы

Когда процесс фазового разделения в отверждающейся системе существенно неравновесен, распределение инициирующей 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 адекватными неравновесными теориями, например Кана—Хиллиарда—де Жена [96] или уравнениями состояния [97]. К сожалению, уравнение Кана—Хиллиарда—де Жена до сих пор не удавалось решить при постановке задачи описания кинетики образования новой фазы. К настоящему времени получены только некоторые частные решения [98, 99].

Нами предложена модель роста отдельной частицы, сочетающая простоту теории Флори—Хаггинса и общность подхода Кана—Хиллиарда — модель с квазиравновесными граничными условиями [3—5, 9—14, 16]. Данная модель является обобщением модели диффузионно-контролируемого роста частиц при условии изменения во времени состояния равновесия, обусловленного протекающей реакцией отверждения. Модель впервые позволила учесть неоднородность распределения компонентов по объему, рассчитать изменение концентрации компонентов в обеих фазах и скорость роста частиц дисперсной фазы в отверждающейся системе с учетом реальной кинетики химической реакции.

Изменение начального концентрационного профиля в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах было найдено при решении задачи о росте критического зародыша. Величина пересыщения  $\gamma(r, t)$  на расстоянии  $r$  от растущей частицы в момент времени  $t$  может быть записана как разность текущей и равновесной концентраций для каждой из образующихся фаз:

$$\gamma(r, t) = \phi(r, t) - \phi_e(t)$$

Тогда уравнение диффузии, описывающее кинетику изменения пересыщения для каждой из фаз, принимает вид

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} - D \nabla^2 \gamma = - \frac{d\phi_e}{dt} \quad (9)$$

Равновесная концентрация  $\phi_e$  определяется глубиной реакции, которая в свою очередь, описывается кинетическим уравнением типа (1). Производная сложной функции  $d\phi_e(q(t))/dt$  выражается в виде

$$\frac{d\phi_e}{dt} = \frac{d\phi_e}{dq} \cdot \frac{dq}{dt} \quad (10)$$

Таким образом, пересыщение описывается уравнением диффузии с источником, которым является химическая реакция. Мощность источника, как видно из уравнения (10), состоит из двух сомножителей, каждый из которых имеет ясную физическую природу: первый сомножитель  $d\phi_e/dq$  полностью определяется фазовой диаграммой реагирующей системы и не зависит от скорости реакции; второй сомножитель  $dq/dt$  отражает кинетику конкретной реакции отверждения. Это отчетливо демонстрирует вклад термодинамического и кинетического факторов в кинетику процессов 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. пересыщения стремятся к нулю во всем объеме. С другой стороны, химическая реакция как объемный источник пересыщения препятствует установлению равновесия в системе. С учетом того факта, что скорость реакции и соответственно мощность источника практически постоянны по объему, а скорость рассасывания пересыщения на расстоянии  $r$  от границы растущей фазы пропорциональна  $r^{-2}$ , ясно, что в достаточно тонком приграничном слое условие квазиравновесия  $\gamma \rightarrow 0$  будет соблюдаться при любой скорости реакции.

Численное решение уравнения (9) дает возможность определить радиус частицы и профиль концентрации как функцию времени. Как и следовало ожидать, предельный радиус растущей частицы от момента ее рождения до момента останова ее роста из-за прекращения диффузии в отверждающейся системе вследствие гелеобразования или стеклования уменьшается при увеличении скорости процесса отверждения. Оказалось, что конечный размер частиц, достигаемый к моменту гелеобразования, подчиняется скейлинговому закону  $r_{\max} \approx k^{-1/2}$  ( $k$  — константа скорости бимолекулярной реакции процесса отверждения).

### Взаимное влияние растущих частиц

В предыдущем разделе рассмотрена модель, описывающая рост одной частицы в неограниченном объеме отверждающейся смеси (малые концентрации модифицирующей добавки). Влияние соседних частиц на эволюцию выделенной частицы необходимо учитывать, когда расстояние между ними соизмеримо с размерами растущих частиц. При этом возникает конкуренция растущих частиц  $\beta$ -фазы за «строительный материал» (растворимые в  $\alpha$ -фазе частицы добавки). Такой учет был осуществлен в рамках предложенной модели роста частицы с квазиравновесной границей при рассмотре-

нии задачи о росте сферической частицы с непроницаемой стенкой и диаметром, равным характерному расстоянию между частицами в системе [10, 14, 16]. Такая постановка задачи является тем лучшим приближением к реальности, чем уже распределение частиц по размерам и чем ближе их распределение в пространстве к гексагональной упаковке. Это условие наиболее полно реализуется при высокой скорости зарождения частиц по сравнению со скоростью их роста.

Существующие частицы влияют также на зарождение новых частиц, создавая вокруг себя область с пониженным пересыщением относительно модифицирующей добавки в  $\alpha$ -фазе. Это приводит к тому, что новые частицы обычно рождаются вдали от уже существующих частиц. При этом скорость нуклеации и роста частиц второго и последующего поколений всегда меньше, чем у предыдущего поколения [10, 14, 16], что полностью согласуется с явлением полимодального распределения частиц по размерам, обнаруженным нами ранее [1, 2, 4].

### **Поздняя стадия микрофазового разделения**

На поздней стадии микрофазового разделения происходит укрупнение и перераспределение образовавшихся частиц по размерам за счет действия двух механизмов: «диффузионного поедания» мелких частиц крупными частицами (механизм Лифшица—Слезова [100]) и коалесценции частиц. Второй механизм может быть реализован лишь при наличии достаточно высокой диффузионной подвижности частиц, задолго до достижения точки гелеобразования или стеклования отверждающейся системы. Скорость процесса разделения по первому механизму также в значительной мере определяется диффузионной подвижностью компонентов в отверждающейся системе, однако в принципе этот процесс может протекать и после резкого снижения подвижности при гелеобразовании или стекловании системы. При этом необходимо выполнение лишь одного условия: температура стеклования модифицирующей полимерной добавки, которая выделяется в отдельную фазу в ходе отверждения, должна быть ниже температуры стеклования отвержденной полимерной матрицы.

Таким образом, совершенно очевидно, что вклад, который вносят процессы, протекающие на поздних стадиях, равно как и на стадиях зарождения и роста частиц, в морфологию образующегося гетерофазного полимера, должен определяться как термодинамическими, так и кинетическими факторами. По существу кинетический фактор определяет тот временной интервал, в течение которого может протекать каждая из указанных элементарных стадий процесса CRIMPS. Увеличение скорости реакции отверждения за счет изменения любых параметров системы (концентрации компонентов, температуры реакции, добавки катализаторов) должно снижать роль процессов, протекающих на поздних стадиях фазового разделения и влияющих на формирование морфологии образующегося гетерофазного полимера. В то же время следует учитывать, что действие первых двух факторов — концентрации компонентов и температуры реакции не столь однозначно, как влияние добавки, так как первые два фактора должны приводить к увеличению скорости как коалесценции, так и процесса, протекающего по механизму

Лифшица—Слезова. Этот вопрос требует специального исследования.

С использованием метода оптической микроскопии выполнено первое экспериментальное исследование изменения морфологии полимера на поздних стадиях CRIMPS на примере анионной полимеризации диэпоксидов с эластомерной добавкой [101]. Наблюдения за морфологической структурой полимера проводились в реальном масштабе времени, данные наблюдений фиксировались и обрабатывались по специально созданной программе на компьютере. Установлено, что скорость изменения числа частиц размером более 1 мкм подчиняется кинетическому закону второго порядка. Изменение размеров частиц может подчиняться тому же закону, если их укрупнение осуществляется по механизму Лифшица—Слезова, но, как показали наши измерения, размеры неподвижных частиц в наблюдаемом временном интервале не изменяются. Этот факт означает, что основным механизмом трансформации фазовой структуры на поздней стадии микрофазового разделения является коалесценция.

Данный вывод подтверждается прямыми наблюдениями слияния капель. При этом установлено, что коэффициент диффузии блуждания в пространстве выбранных для наблюдения капель составляет  $\sim 10^{-10}$  см<sup>2</sup>/с. Как уже указывалось, коалесценция может отчетливо наблюдаться лишь при достаточно большой концентрации полимерной добавки и высокой температуре. Коалесценция частиц приводит к изменению не только ширины функции распределения частиц по размерам, но и к трансформации унимодального распределения в бимодальное за счет появления отдельной моды крупных частиц. Возможно, что полностью завершившийся процесс коалесценции должен снова дать унимодальную функцию распределения частиц по размерам, сдвинутую в сторону больших размеров по сравнению с первоначальной.

### **Заключение**

На основании исследования процесса микрофазового разделения, индуцированного реакцией отверждения, и прогнозирования морфологии образующегося гетерофазного полимера предложен ряд моделей, описывающих отдельные стадии процесса. В разработанных реалистических моделях зарождения и роста частиц новой фазы при микрофазовом разделении, индуцированным реакцией отверждения, впервые учтено:

- влияние реальной кинетики отверждения на процесс CRIMPS;
- пространственная неоднородность концентрации модифицирующей добавки в момент нуклеации и во время роста частицы;
- влияние существующих частиц дисперсной фазы на появление новых частиц;
- взаимное влияние частиц дисперсной фазы на стадии роста.

В рамках этих моделей может быть описана эволюция не только отдельных частиц, но также и ансамбля частиц дисперсной фазы.

Введенное нами понятие свободной энергии фазового разделения (в отличие от свободной энергии смешения) позволяет записать в замкнутой форме условие

фазового равновесия (уравнение бинадали) для многокомпонентных полимерных систем. Бинадаль находится при поиске глобального минимума функции этой энергии.

Учет взаимодействия растущих частиц дает возможность дать полуколичественное объяснение ранее экспериментально обнаруженного явления полимодального распределения по размерам частиц дисперсной частиц в гетерофазных полимерах, полученных при CRIMPS.

Результаты экспериментальных исследований подтвердили роль термодинамических и кинетических факторов в процессах трансформации морфологической структуры образующегося гетерофазного полимера на поздних стадиях CRIMPS.

Развиваемая теория CRIMPS даст возможность на базе существующих моделей и экспериментальных данных по кинетике и термодинамике процесса отверждения получать полную информацию о морфологических характеристиках образующегося гетерофазного полимера: составе и объемной доле обеих фаз и функции распределения частиц дисперсной фазы по размерам. Подобная теория дает технологам инструмент для контроля и управления морфологической структурой, а следовательно, и физико-механическими свойствами сетчатых полимерных материалов.

\*\*\*

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект 96-358) и РФФИ (проект 96-03-32027а).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. *Рогинская Г.Ф., Волков В.П. и др.* Докл. АН СССР, 1986, т. 290, с. 630.
2. *Rozenberg B.A.* Makromol. Chem., Macromol. Symp., 1991, v. 41, p. 165.
3. *Сигалов Г.М., Розенберг Б.А.* Высокомолек. соед., сер. А, 1995, т. 37, № 10, с. 1704.
4. *Rozenberg B.A., Sigalov G.M.* Polym. Adv. Technol., 1996, т. 7, с. 356.
5. *Rozenberg B.A., Sigalov G.M.* Macromol. Symp., 1996, v. 102, p. 329.
6. *Rozenberg B.A., Sigalov G.M., Nikitin O.V.* Polym. Mater. Sci. Eng., 1996, v. 74, p. 125.
7. *Никитин О.В., Розенберг Б.А.* Высокомолек. соед., сер. А, 1996, т. 38, с. 1351.
8. *Williams R.J.J., Rozenberg B.A., Pascault J.-P.* Adv. Polym. Sci., 1997, v. 128, p. 95.
9. *Rozenberg B.A., Sigalov G.M.* In: Chemical and Physical Networks: Formation and Control of Properties. The Wiley Polymer Networks Group Review. Eds. W.J. Mijns, K. te Nijnhuis. 1998, v. 1, p. 209.
10. *Сигалов Г.М., Розенберг Б.А.* Высокомолек. соед., сер. А, 1998, т. 40, № 9, с. 1430.
11. *Sigalov G.M., Rozenberg B.A.* In: Curing Multicomponent Blends, in: Chemical and Physical Networks: Formation and Control of Properties. The Wiley Polymer Networks Group Review. Ed. B.T. Stokke. 1999, v. 2, p. 123.
12. *Rozenberg B.A., Sigalov G.M.* J. Reinf. Plast. and Comp., 1999, v. 18, № 7, p. 614.
13. *Rozenberg B.A., Sigalov G.M.* Proc. of SPE/ANTEC 1998 Conf., 1998, p. 3136.
14. *Сигалов Г.М., Розенберг Б.А.* В кн.: Проблемы нелинейной механики и физики материалов. Под ред. А.И. Маневича. Днепропетровск, 1999, с. 252.
15. *Heterophase Network Polymers: Synthesis, Characterization, Properties.* Eds. B.A. Rozenberg, G.M. Sigalov. London: Taylor & Francis Books, 2001.
16. *Sigalov G.M., Rozenberg B.A.* In: [15], p. 45.
17. *Manevitch E.L., Sigalov G.M., Rozenberg B.A.* In: [15], p. 107.
18. *Шагинян Ш.А., Маневич Л.И.* Высокомолек. соед., сер. А, 1997, т. 39, № 8, с. 1338.
19. *Шагинян Ш.А., Маневич Л.И., Розенберг Б.А.* Там же, 1998, т. 40, № 12, с. 2011.
20. *Маневич Л.И., Шагинян Ш.А., Розенберг Б.А.* См. ссылку [14], с. 169.
21. *Manevitch L.I., Rozenberg B.A.* In: [15], p. 63.
22. *Иванова А.Н., Маневич Л.И., Тарнопольский Б.Л.* Ж. вычислит. мат. и мат. физ., 1999, т. 39, № 2, с. 300.
23. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л.* Там же, 1999, т. 39, № 4, с. 653.
24. *Иванова А.Н., Тарнопольский Б.Л., Маневич Л.И.* Высокомолек. соед., сер. А, 2000, т. 42, № 8, с. 1354.
25. *Ivanova A.N., Manevich L.I.* In: [15], p. 79.
26. *Bogdanova L.M., Dzhavadyan E.A., Sigalov G.M., Rozenberg B.A.* In: [15], p. 119.
27. *Коротков В.Н.* Высокомолек. соед., сер. А, 1997, т. 39, № 4, с. 677.
28. *Иржак В.И.* Роль физических узлов в процессах релаксации олигомерных и полимерных систем. Препринт Института проблем химической физики РАН, 1997, 36 с.
29. *Иржак В.И.* Докл. РАН, 1998, т. 360, № 3, с. 353—356.
30. *Варюхин С.Е., Иржак Т.Ф., Ольхов Ю.А. и др.* Высокомолек. соед., сер. А, 1997, т. 39, № 4, с. 671.
31. *Иржак В.И., Королев Г.В., Соловьев М.Е.* Успехи химии, 1997, т. 66, с. 179.
32. *Irzhak V.I., Varyukhin S.E., Irzhak T.F.* Colloid Polym. Sci., 1996, v. 102, p. 4.
33. *Королев Г.В., Бубнова М.Л., Махонина Л.И., Березин М.П.* Высокомолек. соед., сер. А, 1999, т. 41, № 8, с. 1257.
34. *Baturin S.M., Pavlov G.A., Shiryayev A.A.* In: Strongly Coupled Coulomb Systems Eds. G.J. Kalman, J.M. Rommel, K. Blagoev. NY-London: Plenum Press, 1998, p. 429.
35. *Батурин С.М., Павлов Г.А.* Письма ЖЭТФ, 1996, т. 22, с. 80.
36. *Alekseev A.K., Baturin S.M., Pavlov G.A., Shiryayev A.A.* In: [15], p. 223.
37. *Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А.* Высокомолек. соед., сер. А, 1999, т. 41, № 4, с. 624.
38. *Rozenberg B.A., Dzhavadyan E.A., Irzhak V.I.* In: [11], p. 131.
39. *Стовбун Е.В., Бадамшина Е.Р. и др.* Высокомолек. соед., сер. А, 1998, т. 40, с. 1286.
40. *Stovbun E.V., Badamshina E.R. et al.* In: [15], p. 129.
41. *Смирнов Л.П., Деюн Е.В., Батурин С.М.* Высокомолек. соед., сер. А, 1998, т. 40, № 12, с. 2004.
42. *Smirnov L.P., Deyun E.V.* In: [15], p. 139.
43. *Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Батурин С.М., Радугин В.С.* Высокомолек. соед., сер. А, 1996, т. 38, с. 1273.
44. *Эстрин Я.И., Касумова Л.Т., Гришук А.А.* Высокомолек. соед., сер. А, 1997, т. 39, с. 209.
45. *Батурин С.М.* Кинетика и механизм образования олигоизоциануратных структур, Препринт Института проблем химической физики РАН, 1997, 32 с.
46. *Grishchuk A.A., Kasumova L.T., Estrin Ya.I.* In: [15], p. 3.
47. *Давлетбаева И.М., Рахматулина А.Л., Кузаев А.И.* Высокомолек. соед., сер. А, 1998, т. 40, с. 667.



48. Rozenberg B.A., Estrin Ya.I., Estrina G.A. *Macromol Symp.*, 2000, v. 153, p. 197.
49. Бадамшина Э.Р., Стовбун Е.В., Лодыгина В.П. и др. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1999, т. 41, № 4, с. 602 (384).
50. Badamshina E.R., Estrin Ya.I., Grigor'eva V.A. In: [15], p. 15.
51. Ganina L.V., Smirnov V.S. e. a. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, v. 71, p. 953.
52. Mikhailov Yu.M., Ganina L.V., Smirnov V.S. In: [15], p. 33.
53. Носов Г.Б., Гурьева Л.Л., Сонин А.С., Розенберг Б.А. *Изв. АН, сер. физ.*, 1998, т. 62, № 8, с. 1363.
54. Гурьева Л.Л., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. и др. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1999, т. 41, № 1, с. 93.
55. Gur'eva L.L., Nosov G.B., Gerasimov V.K. e. a. In: [15], p. 167.
56. Smirnov L.P. In: [15], p. 235.
57. Тарасов В.П., Хитрин А.К., Розенберг Б.А. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1998, т. 40, № 10, с. 996.
58. Tarasov V.P., Khitrin A.K., Bogdanova L.M., Rozenberg B.A. In: [15], p. 271.
59. Новиков Г.Ф., Чукалин А.В. *Ж. физ. химии*, 1999, т. 73, № 9, с. 1707.
60. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Богданова Л.М. и др. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 2000, т. 42А, № 7, с. 1228 (817).
61. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Джавадян Э.А. и др. *Ж. физ. химии*, 2000, т. 74, № 9, с. 1699.
62. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В. и др. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 2000, т. 42, № 8, с. 1288 (847).
63. Новиков Г.Ф., Елизарова Т.Л., Чукалин А.В., Розенберг Б.А. *Ж. физ. химии*, 1999, т. 73, № 9, с. 1699.
64. Novikov G.F., Elizarova T.L., Dzhavadyan E.A. In: [15], p. 289.
65. Krisyuk B.E., Rozenberg B.A. In: [15], p. 275.
66. Крисюк Б.Э., Джавадян Э.А., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1998, т. 40, № 10, с. 1598.
67. Разумов В.Ф., Веретенников А.В. и др. Там же, 1998, т. 40, № 5, с. 412.
68. Бричкин С.Б., Разумов В.Ф., Богданова Л.М., Розенберг Б.А. Там же, 2000, т. 42., №5, с. 791 (516).
69. Razumov V.F., Brichkin S.B., Veretennikov A.V. e. a. In: [15], p. 261.
70. Ольхов Ю.А., Иржак В.И. *Высокомолек. соед.*, сер. Б, 1998, т. 40, № 9—10, с. 357.
71. Альянова Е.Е., Бравага Н.М. и др. Там же, 1998, т. 40, № 10, с. 345.
72. Иржак В.И. Там же, 1998, т. 40, № 5—6, с. 168.
73. Irzhak V.I. In: [15], p. 247.
74. Ермолаев К.И., Тарасов В.П. и др. *Высокомолек. соед.*, сер. Б, 1998, т. 40, с. 1715 (365).
75. Tarasov V.P., Erofeev L.N., Dzhavadyan E.A. e. a. In: [15], p. 301.
76. Sigalov G.M., Ibuki J., Chiba T., Inoue T. *Macromolecules*, 1997, v. 30, № 25, p. 7759.
77. Коротков В.Н. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1997, т. 39, № 4, с. 677.
78. Коротков В.Н., Розенберг Б.А. *Механика композитных материалов*, 1998, т. 34, № 12, с. 264.
79. Korotkov V.N., Rozenberg B.A. In: [15], p. 199.
80. Lesnichaya M.A., Korotkov V.N. In: [15], p. 209.
81. Пономарева Т.И., Коротков В.Н., Джавадян Э.А., Розенберг Б.А. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1999, т. 41, № 5, с. 823 (542).
82. Коротков В.Н., Варюхин С.Е. Там же, 1999, т. 41, № 2, с. 271 (172).
83. Комаров Б.А., Джавадян Э.А., Иржак В.И., Розенберг Б.А. Там же, 1997, т. 39, № 2, с. 237 (153).
84. Богданова Л.М., Волкова Н.Н., Ланкин А.В., Смирнов Л.П. Там же, 1998, т. 40, с. 297.
85. Bucknall C.B. *Toughened Plastics*. London: Applied Science, 1977.
86. Paul D.R., Newman S. *Polymer Blends*. N.Y.: Academic Press, 1978.
87. Kinloch A.J. In: *Rubber-Toughened Thermosetting Polymers in Structural Adhesives — Development in Resins and Polymers*, Ch.5, Ed. A.J. Kinloch. London: Applied Science, 1986, p. 127.
88. Pearson R.A. In: *Toughened Plastics: Science and Engineering*, ACS Advances in Chemistry Series, v. 233. Eds. Riew C.K., Kinloch A.J. N.Y.: American Chemical Society, 1993, p. 405.
89. Moschiar S.M., Riccardi C.C., Williams R.J.J. e. a. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1991, v. 42, p. 717.
90. Фольмер М. *Кинетика образования новой фазы*. М.: Наука, 1986.
91. Christian J.W. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys*. Part I: Equilibrium and General Kinetic Theory. N.Y.: Pergamon Press, 1975.
92. Zeldovich J.V. *Acta Physicochim. URSS*, 1943, v. 18, p. 17.
93. Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С. *Сетчатые полимеры*. М.: Наука, 1979. гл. 2.
94. van Krevelen, D.W. *Properties of Polymers*, Amsterdam: Elsevier, 1990.
95. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. *Компьютерное материаловедение полимеров*, т.1. Атомно-молекулярный уровень. М.: Научный мир, 1999.
96. de Gennes P.G. *J. Chem. Phys.*, 1980, v. 72, № 9, p. 4756.
97. Ohnaga T., Chen W., Inoue T. *Polymer*, 1994, v. 35, № 17, p. 3774.
98. Mitlin V.S., Manevich L.I. *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 1990, v. 28, № 1, p. 1.
99. Простомолотова Е.В., Ерухимович И.Я., Маневич Л.И. *Высокомолек. соед.*, сер. А, 1997, т. 39, № 6, с. 1014.
100. Lifshitz I.M., Slyozov V.V. *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 19, № 1, p. 35.
101. Kuzub L.I., Irzhak V.I. *Colloid. J.*, 2001, v. 63, № 1, p. 91.