

**УСТАНОВКА ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ НАЧАЛЬНОЙ СТАДИИ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛИГОУРЕТАНАКРИЛАТОВ**

*Гудзера С. С., Ресовицкий В. Ф., Дацко П. В., Карнаух А. П.,  
Магдинец В. В.*

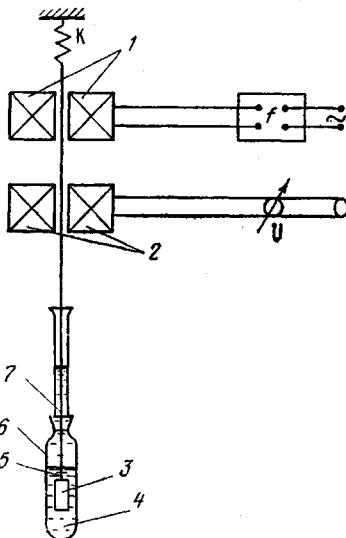
Предложена установка, позволяющая проводить непрерывное и одновременное измерение глубины превращения и вязкости олигоуретанакрилатов на начальных стадиях их полимеризации с помощью дилатометрического и вибровискозиметрического методов.

Важное значение при исследовании кинетики образования трехмерных полимеров имеет изучение начальных стадий полимеризации. Однако несмотря на то, что теоретические работы в этом направлении для полимеризации поливинильных соединений, каковыми являются олигоуретанакрилаты (ОУА) [1], продолжают интенсивно развиваться [2–6], экспериментальные методики для исследования начальных стадий процесса остаются довольно примитивными.

Известно [2–6], что начальные стадии отверждения поливинильных соединений характеризуются значительным изменением вязкости системы и вызванным этим существенным изменением кинетических параметров процесса. О вязкости поливинильных соединений в процессе их отверждения в настоящее время судят по относительной скорости падения шарика, запаянного в стекло, под действием собственного веса, по пропусканию пузырьков инертного газа и т. д. [7–9]. Естественно, что при таких измерениях очень трудно получить воспроизводимые и достоверные ре-

Рис. 1. Упрощенная схема установки для исследования начальной стадии полимеризации олигоуретанакрилатов:

1 — задающая катушка вибродатчика, 2 — воспринимающая катушка вибродатчика, 3 — виброзонд (пластина), 4 — реакционная смесь, 5 — стержень, 6 — дилатометр, 7 — дилатометрическая жидкость



зультаты, поскольку гелеобразование при полимеризации поливинильных соединений протекает в очень узком интервале как по времени, так и по глубине превращения [2–6]. В связи с этим представляло интерес разработать методику, позволяющую одновременно и непрерывно измерять глубину превращения ОУА и их вязкость при полимеризации.

В литературе [10, 11] описана методика для характеристики процесса образования полиуретанов с помощью вибровискозиметрического метода. Этот принцип и был использован нами при разработке настоящей методики. Для одновременного определения степени превращения использовали дилатометрический метод. Как известно [12–17], во всех существующих в настоящее время дилатометрах, применяющихся для исследования отверждения поливинильных соединений, реакционная система отделяется от дилатометрической жидкости подвижной диафрагмой. Это, естественно, не позволяет использовать вибровискозиметрический метод для характеристики процесса. Поэтому нами был использован дилатометр, приведенный на рис. 1 (дилатометр 1). В отличие от других [12–17], в нем отсутствует подвижная диафрагма, вследствие чего имеется возможность дегазирования реакционной смеси непосредственно в дилатометре и заполнения последнего дилатометрической жидкостью в вакууме. Это позволяет полностью исключить контакт полимеризую-

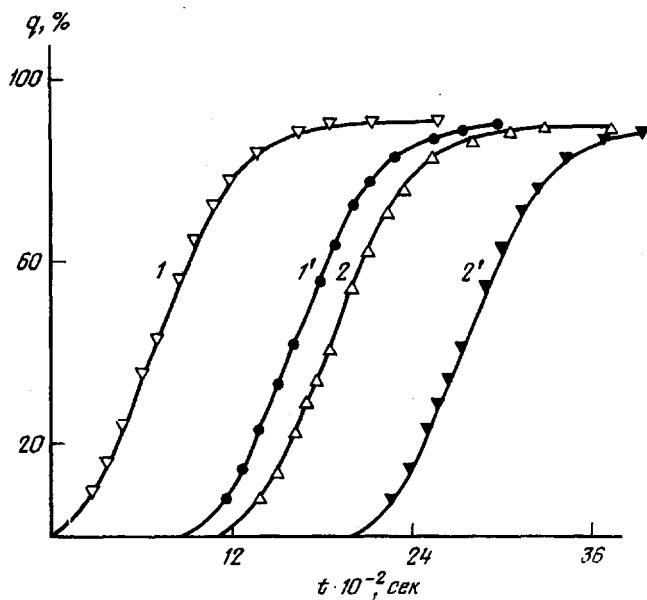


Рис. 2. Кинетика неингибирированной (1, 2) и ингибирированной 1,3,5-трифенилвердазилом (1', 2') полимеризации ОУА-1000Т, измеренная с помощью дилатометров 1 и 2 соответственно ( $65^{\circ}$ , [ДАК]=0,2 вес.%, [вердазил]=  
=0,02 вес.%)

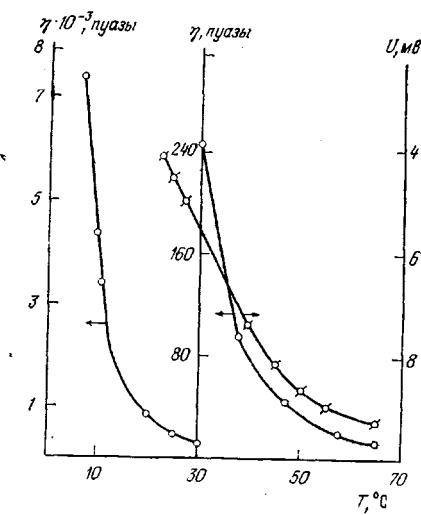


Рис. 3

Рис. 3. Калибровочные зависимости для вибродатчика

Рис. 4. Зависимости степени превращения (1, 2) и вязкости (1', 2') от времени полимеризации для ОУА-2000Т и ОУА-1000Т соответственно

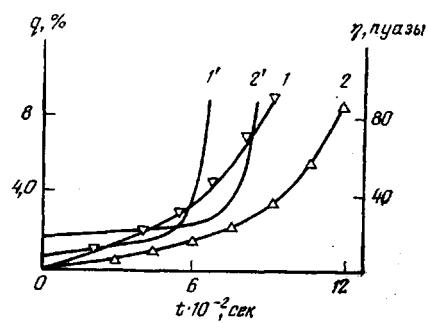


Рис. 4

щющейся смеси с кислородом воздуха, являющимся сильным ингибитором радикальной полимеризации ОУА.

При использовании этого дилатометра дилатометрическая жидкость должна удовлетворять следующим требованиям: 1) она не должна растворять ни один из

компонентов реакционной смеси; 2) удельная масса жидкости должна быть меньше таковой для реакционной смеси; 3) температура кипения жидкости должна быть на 30–40° выше температуры проведения реакции полимеризации.

В связи с этим при измерении кинетики полимеризации ОУА в присутствии ДАК использовали бидистиллированную воду, полностью удовлетворяющую перечисленным выше требованиям.

Для проверки достоверности данных, полученных с помощью этого дилатометра, проводили сравнительные измерения кинетики полимеризации ОУА при идентичных условиях в дилатометре, описанном в работе [2] (дилатометр 2). При этом в дилатометре 1 реакционная масса дегазировалась при периодическом замораживании жидким азотом в течение 1 часа в вакууме  $8 \cdot 10^{-2}$  torr, после чего дилатометр заполняли бидистиллированной водой в вакууме с помощью установки, аналогичной описанной в работе [18]. Дилатометр 2 заполняли в атмосфере аргона непосредственно после вакуумирования при тех же условиях.

Как показали исследования неингибираванной полимеризации олигоуретанакрилата ОУА-1000Т ( $M=1000$ ,  $T=2,4$ -толуилендиизоцианат), кинетические зависимости глубины превращения от времени для обоих дилатометров практически совпадают, за исключением индукционных периодов  $t_{\text{инд}}$  (рис. 2). Так, если в дилатометре 1 индукционный период равен практически цулю, то в дилатометре 2 он составляет более 16 мин. Такое различие, по-видимому, вызвано различной концентрацией кислорода в реакционной смеси.

Это предположение подтверждается исследованием кинетики полимеризации олигоуретанакрилатов в присутствии 1,3,5-трифенилвердазила, являющегося сильным ингибитором полимеризации ОУА [19]. Как видно из данных рис. 2, различие в кинетике процесса полимеризации олигомера также наблюдается только на начальных стадиях.

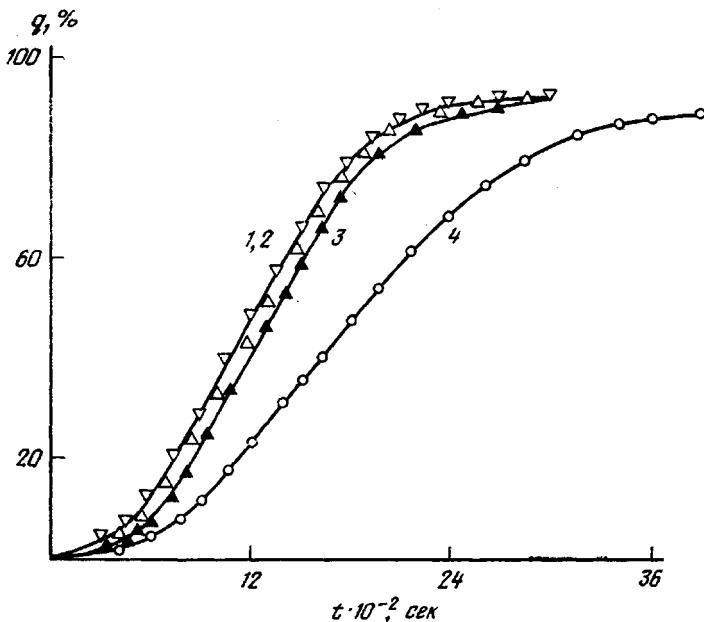


Рис. 5. Кинетика полимеризации ОУА-2000Т без вибратора (1) и в его присутствии при величине напряжения на задающей катушке, равной 11 (2), 13 (3), 15 В (4)

Следовательно, сравнительные результаты исследований свидетельствуют о пригодности дилатометра, приведенного на рис. 1, для исследования кинетики полимеризации ОУА. Более того, при исследовании кинетики ингибираванной полимеризации использование этого дилатометра является более предпочтительным.

Для одновременного измерения вязкости при полимеризации ОУА использовали модифицированную вибровискозиметрическую методику, описанную в работах [10, 11]. Упрощенная схема установки для исследования начальных стадий полимеризации ОУА приведена на рис. 1. Используемый вибратор смонтирован на базе сейсмовиброприемника СПМ-16. Он состоит из катушки 1, задающей вибрацию чувствительному элементу 3 в вертикальном направлении. Чувствительный элемент (пластина толщиной 0,1 мм) укреплен на металлическом стержне 5, диаметром 1 мм, проходящем через капилляр дилатометра 6. Он соединяется с пружинной подвеской 7 и погружается в реакционную смесь, находящуюся в нижней реак-

ционной ячейке дилатометра. Такая конструкция виброзонда позволяет свести к минимуму краевые эффекты при перемещении его в реакционной смеси [20]. Выходное напряжение с приемной катушки 2 воспринимается измерителем U. Ток в за дающей катушке контролируется миллиамперметром. Дилатометр погружается в стеклянный термостат, что позволяет следить за мениском в капилляре дилатометра с помощью катетометра или автоматической системы слежения. Настройку виброзонда в резонанс проводили вручную по лимбу задающего генератора. Напряжение измеряли ламповым вольтметром ВЗ-3, в качестве задающего генератора использовали генератор ГЗ-33. Все приборы питались от электросети через стабилизатор С-09. В качестве регистрирующего прибора применяли КСП-4. Собственная частота колебаний используемой системы в воздухе 27,5 Гц (необходимо отметить, что собственная частота колебаний системы не изменяется при погружении чувствительного элемента в реакционную смесь при 65° и глубинах превращения ≤8–10%). Из описания установки видно, что нами использован амплитудно-амплитудный вариант вибрационного метода измерения вязкости, являющийся наиболее приемлемым для измерения малых вязкостей [20].

Калибровку виброрадиата проводили на ньютоновских жидкостях с известной вязкостью (глицерин, касторовое масло) и ОУА-1000Т, содержащем значительное количество ингибитора для предотвращения его полимеризации. Вязкость соединений при различных температурах измеряли с помощью вискозиметра Геппера. Полученные зависимости приведены на рис. 3, из которого видно, что измеряя величину выходного напряжения на воспринимающей катушке виброрадиата, можно по калибровочным кривым построить зависимость вязкости ОУА от времени полимеризации на начальных стадиях процесса. Такие зависимости для полимеризации ОУА-1000Т и ОУА-2000Т приведены на рис. 4, из данных которого видно, что используемая установка позволяет проводить непрерывное измерение вязкости системы при сравнительно невысоких ее абсолютных значениях.

Известно [21], что вибрация может оказывать значительное влияние на образование полимеров. Однако, как видно из данных рис. 5, при амплитуде колебаний, задаваемой напряжением на входной катушке виброрадиата, равной 11 В, виброзонд практически не оказывает влияния на полимеризацию ОУА.

Таким образом, приведенные результаты исследований свидетельствуют о том, что предложенная методика позволяет проводить непрерывное и одновременное измерение глубины превращения и изменения вязкости ОУА на начальных стадиях полимеризации.

Можно предположить, что эта методика может быть использована для изучения начальных стадий полимеризации других поливинильных соединений, естественно, при соблюдении вышеперечисленных условий проведения процесса.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
6 III 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ю. Л. Спирин, В. В. Магдинец, А. Ф. Маслюк, Л. Н. Виленская, А. Р. Рудько, Авт. свид. 273424, 1970; Бюлл. изобретений, 1970, № 20.
- Т. Э. Липатова, Каталитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток, «Наукова думка», 1974.
- А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифиролы, «Наука», 1967.
- Ю. Л. Спирин, Докл. АН УССР, 1975, серия Б, № 6, 525.
- Н. Н. Теорогов, Высокомолек. соед., A18, 1919, 1976.
- K. Dušek, M. Plavský, J. Polymer Sci., Polymers Symp., 1975, № 53, 75.
- M. Gordon, R.-J. Roe, J. Polymer Sci., 27, 51, 1956.
- K. Fukui, T. Yamabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 1862, 1969.
- Дж. Оудиан, Основы химии полимеров, «Мир», 1974.
- Э. С. Браилов, С. И. Школьник, Каучук и резина, 1968, № 8, 77.
- С. И. Школьник, Новая полиграфическая техника, Изд-во Львовского ун-та, 1971.
- А. Ф. Маслюк, С. А. Зубко, В. В. Магдинец, Сб. Синтез и физико-химия полимеров «Наукова думка», 1971, № 8, 81.
- Г. В. Королев, Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
- Z. Sobczewski, Z. Kłosowska-Wolkowicz, Kunststoffe, 66, 265, 1976.
- B. T. Storey, J. Polymer Sci., A3, 265, 1965.
- V. D. Meginniss, R. M. Holsworth, J. Appl. Polymer Sci., 19, 2243, 1975.
- L. C. Rubens, J. Appl. Polymer Sci., 9, 1487, 1965.
- Г. П. Гладышев, К. М. Гибов, Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы ее исследования, «Наука», 1968.
- А. В. Мисюра, В. В. Магдинец, Ю. Л. Спирин, Сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1975, № 16, 10.
- А. Н. Соловьев, А. Б. Каплун, Вибрационный метод измерения вязкости жидкостей, «Наука», 1970.
- Н. К. Барамбайм, Механохимия высокомолекулярных соединений, «Химия», 1971.

THE SET-UP FOR THE INVESTIGATION OF THE INITIAL STAGE  
OF POLYMERIZATION OF OLIGOURETHANEACRYLATES

*Gudzera S. S., Rosovitsky V. F., Datsko P. V.,  
Karnaugh A. P., Magdinets V. V.*

S u m m a r y

A set-up is presented allowing to carry out the continuous and simultaneous measurement of the depth of transformation and viscosity of oligourethaneacrylates at the initial stages of the process of their polymerization using the dilatometric and vibroviscosimetric methods.

---