

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXI

1979

№ 8

УДК 541.64:539.3

ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ
И ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ
ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*Голиков И. В., Березин М. П., Могилевич М. М.,
Королев Г. В.*

Предлагаемым в работе методом сорбции парамагнитного зонда изучены особенности формирования микроструктуры сетчатых полимеров олигоэфиракрилатов. Сделан вывод, что полимерный материал является по существу микрогетерогенным и представляет собой систему, состоящую из густосетчатых образований (зерен), локализованных редкосетчатой дефектной фазой. Показано, что прочностные свойства микрогетерогенных сетчатых полимеров олигоэфиракрилатов определяются прочностью дефектной межзерновой фазы.

Трехмерная радикальная полимеризация непредельных олигомеров не сводится лишь к химической реакции, а сопровождается также физическими процессами агрегации полимерных цепей, выделением жидкой фазы из густосетчатых полимерных образований (синерезисом) и т. д. Одним из авторов настоящей работы предложена модель формирования структуры полимерного тела при радикальной трехмерной полимеризации и проведен анализ кинетических и термодинамических факторов, приводящих к структурно-физическому превращению, которые предопределяют микрогетерогенный характер полимеризации и неоднородность структуры образующихся сетчатых полимеров [1]. Согласно этой модели, полимеризация олигомеров протекает как микрогетерогенный процесс зарождения и роста изолированных полимерных частиц и приводит, начиная с определенной глубины превращения, к формированию полимерного тела пространственно-сетчатой структуры с существенно неоднородной полимерной сеткой, состоящей из густосетчатых частиц (зерен) и редкосетчатых рыхлых прослоек между ними, состав которых отличается от среднеобъемного в результате микросинерезиса в сторону обогащения дефектными структурами. Выделение в межзерновое пространство из полимерных сетчатых частиц жидкой фазы* (олигомера, золь-фракции полимера, молекул примесей, микросинерезис) происходит вследствие превышения в частицах густоты сетки, соответствующей условию равновесного набухания сетчатого полимера в данном количестве жидкой фазы [2]. Полимеризация в объеме между зернами приводит к образованию межзерновой фазы с изреженной химической сеткой ковалентных связей и уменьшенной густотой физической сетки межмолекулярных взаимодействий. Структурно-физические превращения в процессе полимеризации формируют свойства полимерного тела, в том числе прочностные, существенно зависящие от степени микрогетерогенности структуры полимеров.

* Термин фаза употребляется здесь и в дальнейшем в значении микрофаза, имея в виду разделение фаз на микроскопическом уровне без макроскопического разделения системы на два слоя.

Обоснование предлагаемой модели имеет принципиальное значение для определения направления исследований по усовершенствованию густосетчатых полимеров. Возникновение и развитие микрогетерогенности реакционной среды в процессе полимеризации олигоэфиракрилатов непосредственно наблюдалось методом светорассеяния [3] и диэлектрическими методами [4]. По данным электронной микроскопии, микроструктура полимеров олигоэфиракрилата представлена набором различных по размерам дискретных глобул (агрегатов глобул) на фоне бесструктурных образований [5]. Имеются также данные, относящиеся к особенностям кинетики рекомбинации стабилизированных в полимерах олигоэфиракрилатов макрорадикалов и их активности в реакции продолжения цепи, которые можно объяснить, лишь основываясь на представления о существенной неоднородности структуры полимеров [6].

В настоящем сообщении описан метод обнаружения и изучения свойств межзерновой фазы в густосетчатых полимерах, а также представлены результаты, характеризующие особенности формирования микроструктуры полимеров и их прочностных свойств на примере трехмерной полимеризации тетраметакрилат-(бис-триметилолпропан) – адипината (МТПА).

Очищенный олигомер МТПА имел характеристики, представленные в работе [7]. Полимеризацию проводили с инициатором – перекисью бензоила (ПБ), которую очищали двойной перекристаллизацией из гептана. Глубину полимеризации контролировали по накоплению сетчатого полимера Г_т и расходованию двойных связей Г_{дв} [8]. В качестве парамагнитного зонда применяли стабильный радикал 2,2',6,6'-тетраметилпиридин-1-оксил, очищенный перекристаллизацией из гептана [9]. Концентрацию парамагнитного зонда в образцах определяли из спектров ЭПР, записанных на спектрометре IES-ME-3Х. Образцы полимеров, насыщенные парамагнитным зондом из паровой фазы при 20°, с поверхности промывали дистилловым эфиром, а затем вакуумировали для удаления растворенного кислорода воздуха. Время корреляции вращательной диффузии парамагнитного зонда τ_с рассчитывали аналогично [10]. Облучение полимеров МТПА производили на источнике Со⁶⁰ при дозе 1–4 Мрад и мощности дозы 573 рад/сек. Кинетику рекомбинации макрорадикалов, генерированных облучением, исследовали методом ЭПР по методике [11]. Прочность образцов полимеров на сжатие определяли на универсальной машине УМ-5.

Метод сорбции парамагнитного зонда. Такие традиционные методы изучения структуры полимеров, как электронная микроскопия и светорассеяние пригодны лишь для констатации факта микрогетерогенности и установления параметров структурных образований. Возможность непосредственного определения в полимерах межзерновой фазы основана на ее способности избирательно сорбировать некоторые вещества. Если рыхлая фаза и полимерные зерна имеют существенно различающиеся коэффициенты диффузии сорбируемого вещества, то в определенных условиях можно обеспечить высокую селективность сорбции, когда сорбентом окажется лишь межзерновая фаза. В разработанном методе в качестве сорбируемого вещества применяли 2,2',6,6'-тетраметилпиридин-1-оксил, определяемый методом ЭПР с высокой точностью, что позволяет ограничиться малыми концентрациями сорбата, не внося возмущений в структуру полимера в процессе анализа. Кроме того, выбранный сорбат, являясь парамагнитным зондом, дает возможность судить о молекулярной подвижности в зоне локализации стабильного свободного радикала [12].

Типичная кинетическая кривая сорбции парамагнитного зонда полимерами МТПА, полученная в стандартных условиях, представлена на рис. 1. Из таких кривых определяются две характеристические величины: предельная величина сорбции P_{∞} (по высоте плато кривой) и начальная скорость сорбции $w_s = (dP/dt)_{t=0}$ (по наклону начального участка кривой). Достоверно можно считать, что в полимерах олигоэфиракрилатов сорбция происходит не по всему объему, а лишь в промежутках между зернами, причем за время достижения межзерновой фазой предельного насыщения зерна успевают сорбировать лишь пренебрежимо малые количества парамагнитного зонда (по сравнению с P_{∞}). Об этом свидетельствуют характер

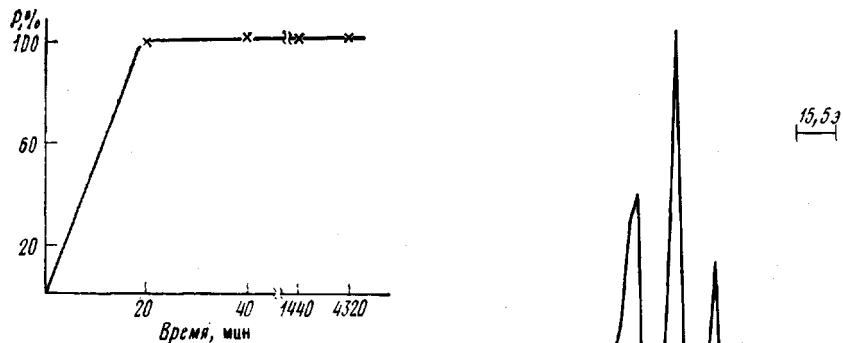


Рис. 1

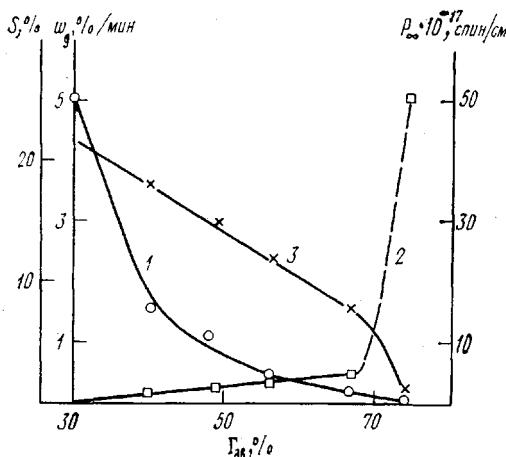


Рис. 2

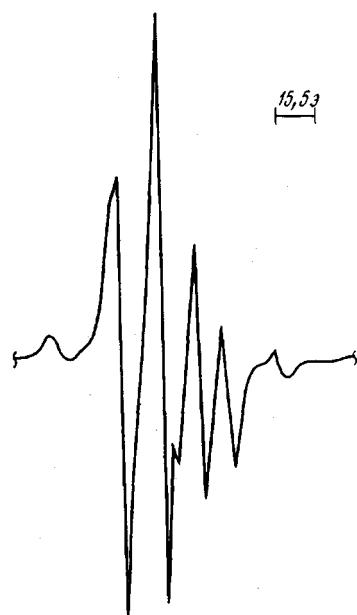


Рис. 3

Рис. 1. Кинетика сорбции парамагнитного зонда полимером МТПА с $\Gamma_{\text{дв}} = 74\%$ при 20°

Рис. 2. Зависимость изменения сорбции парамагнитного зонда за 3 суток при 20° (1), скорости диффузии (2) и количества золь-фракции S полимера (3) с ростом глубины отверждения полимера МТПА

Рис. 3. Суперпозиция ЭПР спектров полиметакрилатных радикалов и парамагнитного зонда в полимере МТПА с $\Gamma_{\text{дв}} = 67\%$ при 90°

изменения величин w_g и P_∞ с глубиной превращения и данные о локализации парамагнитного зонда в образцах полимера, в которых макрорадикалы генерированы облучением.

Величина P_∞ падает в интервале глубин превращения $31\% \leq \Gamma_{\text{дв}} \leq 74\%$ в 1000 раз, приближаясь к нулю при $\Gamma_{\text{дв}} \rightarrow 75\%$ (таблица и рис. 2). Среднеобъемное число узлов полимерной сетки увеличивается при этом не более чем в 2 раза, а содержание сетчатого полимера всего в 1,3 раза. Следовательно, падение величины P_∞ с ростом $\Gamma_{\text{дв}}$ не связано с увеличением густоты сетки. Об этом же свидетельствует антибатный характер изменения w_g и P_∞ (рис. 2). Такое изменение этих характеристических величин сорбции можно понять, учитывая микрогетерогенную структуру полимера, при условии, что парамагнитный зонд сорбируется лишь в межзерновой фазе, доля которой уменьшается с ростом глубины превращения. Причем можно полагать, что при дополнительной полимеризации образуются поры, особенно если учесть, что полимеризация идет с высокой удельной объемной усадкой, а скорость перестройки зернистой структуры мала из-за больших времен структурной релаксации зерен. Резкое увеличение w_g при $\Gamma_{\text{дв}} \geq 65\%$ (рис. 2) свидетельствует о соизмеримости в этом интервале $\Gamma_{\text{дв}}$ суммарного объема пор и объема оставшейся незаполимеризованной рыхлой микрофазы. При $\Gamma_{\text{дв}} = 74\%$, по-видимому, поры преобладают, и тогда парамагнитный зонд сорбируется на стенках пор. Образцы полимеров МТПА этой

**Концентрация парамагнитного зонда в полимерах МТПА * и сополимера
МТПА + БМА * в зависимости от глубины превращения за различное время
насыщения в парах парамагнитного зонда при 20°**

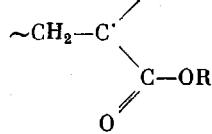
Полимер	$\Gamma_{\text{дв.}}$, %	Γ_{T} , %	Концентрация парамагнитного зонда $\cdot 10^{17}$ (спич./см ³) в образцах за время насыщения				σ при 20°, $\text{nG}/\text{см}^2$
			20 мин.	45 мин.	1 сут.	3 сут.	
Полимер МТПА	30,9	78,7	0,536	1,11	32,0	50,5	600
	40,0	82,0	0,495	1,18 **	18,7	15,4	—
	48,0	85,0	0,373	1,00 **	4,7	11,3	—
	56,0	88,0	0,149	0,92	2,9	4,2	—
	67,0	92,0	0,081	0,67	2,5	2,2	1600
	74,0	99,0	0,055	—	0,03	0,05	2600
	Сополимер МТПА + БМА (1 : 3 моль/моль)	68,0	92,7	0,295	0,33	6,2	8,4
	87,0	97,7	0,340	0,45	5,1	7,9	2700

* Полимеры получены при 50°; концентрация перекиси бензоила 0,1 вес.%.

** Время насыщения образцов 60 мин.

же серии с $31\% \leq \Gamma_{\text{дв.}} \leq 74\%$, насыщенные парамагнитным зондом по обычной методике, подвергали облучению на источнике Co^{60} . В спектрах ЭПР таких образцов наблюдаются сигналы, характерные как для поли-

CH_3
метакрилатного радикала



так и для ста-

бильного иминоксильного радикала ($\text{N}-\text{O}^\cdot$) (рис. 3). Гашение сигнала

$\text{R}_{\text{MMA}}^\cdot$ по реакции $\text{R}_{\text{MMA}}^\cdot + \text{N}-\text{O}^\cdot \rightarrow$ гибель не происходит в весьма широком диапазоне доз облучения концентрацией парамагнитного зонда. Существование в субстрате метакрильных и иминоксильных радикалов невозможно объяснить без допущения о микрогетерогенности полимеров МТПА, наличия в них недоступных для проникновения парамагнитного зонда областей, которые, вероятнее всего, можно отождествить с густосетчатыми полимерными зернами. Из такого допущения следует, что местом локализации сорбируемого парамагнитного зонда должна быть редкосетчатая, легко доступная для сорбата межзерновая фаза *.

Таким образом, предлагается величину P_∞ , характеризующую суммарное число мест сорбции в полимерах, считать мерилом количества рыхлой межзерновой фазы, а по величине w_g , характеризующей диффузионную проницаемость полимера, судить о качественных изменениях этой фазы в процессе полимеризации. Величина τ_e служит дополнительной характеристикой локальной вязкости межзерновой фазы.

Структурные превращения, формирующие прочностные свойства полимеров ОЭА. По характеру зависимостей P_∞ , w_g и доли растворимого полимера S от глубины превращения (рис. 2) можно судить о специфике структурообразования при глубокой полимеризации МТПА. В интервале глубин превращения $31\% \leq \Gamma_{\text{дв.}} \leq 74\%$ величина P_∞ уменьшается в 1000 раз, а величина w_g , наоборот, увеличивается в 100 раз. Такую сильную антибатную зависимость P_∞ и w_g от $\Gamma_{\text{дв.}}$, когда полимер остается в стеклообразном

* Сорбция парамагнитного зонда полимером происходит равномерно по всей толщине образцов, что было установлено специальными опытами по определению концентраций парамагнитного зонда в поверхностных и внутренних слоях полимерных блоков.

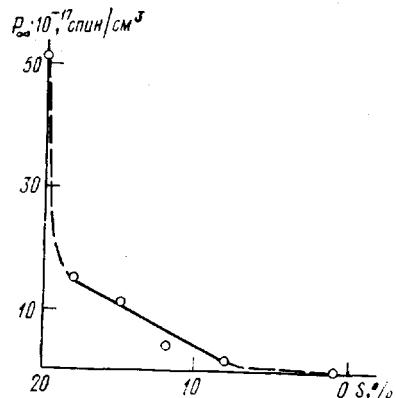


Рис. 4. Зависимость изменения сорбции парамагнитного зонда полимером МТПА за 3 суток при 20° от содержания в нем золь-фракции

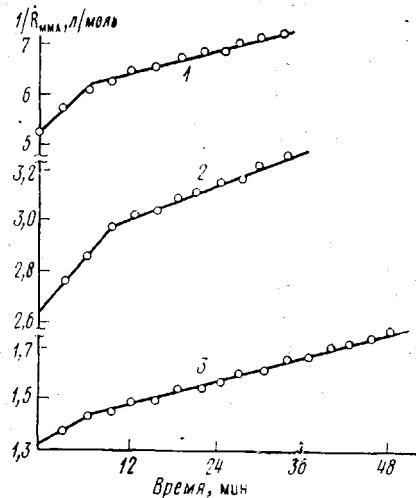


Рис. 5. Кинетика рекомбинации полиметакрилатных радикалов полимера МТПА при 90°, генерированных излучением. Доза, Mrad: 1 – 1; 2 – 2; 3 – 4

состоянии, с учетом масштаба эффекта можно объяснить только в предположении, что в полимере МТПА имеются структурно-неоднородные фазы двух типов: непроницаемая и проницаемая для парамагнитного зонда, причем последняя представляет собой непрерывную среду. Объемная доля сорбирующей фазы, судя по величинам P_∞ , уменьшается в указанном диапазоне $\Gamma_{\text{дв}}$ в ~1000 раз. Одновременное увеличение диффузионной проницаемости этой фазы (рост w_g) свидетельствует о ее постепенном разрыхлении, что находится в хорошем согласии с представлениями о прогрессивном обогащении межзерновой фазы дефектными структурами в результате микросинерезиса. По консистенции сорбирующая фаза близка к консистенции исходного олигомера: величины времен корреляции вращательной диффузии τ_c парамагнитного зонда для олигомерного МТПА и полимеров МТПА с $\Gamma_{\text{дв}}=31$ и 74% при 90° С равны $1,3 \cdot 10^{-10}$, $4 \cdot 10^{-10}$ и $5,6 \cdot 10^{-10}$ сек⁻¹ соответственно. В интервале глубин превращения 40% ≤ $\leq \Gamma_{\text{дв}} \leq 67\%$, где выполняется линейное соотношение между величиной предельной сорбции P_∞ и количеством растворимых продуктов, извлекаемых экстракцией S (золь-фракцией), (рис. 4), по-видимому, достоверно количественное отождествление сорбирующей межзерновой дефектной фазы с этими продуктами.

Независимым источником информации о структуре полимеров МТПА исследуемой серии служило изучение кинетики рекомбинации макрорадикалов, генерированных излучением. Кинетические кривые процесса рекомбинации во всех случаях могут быть представлены двумя прямыми с различным наклоном в координатах рис. 5 с весьма узкой переходной областью. В точке излома прямых не наблюдается изменений спектра ЭПР полиметакрилатных радикалов. Линейный характер зависимости $1/[R^\cdot]$ – время свидетельствует о квадратичном механизме рекомбинации макрорадикалов: $\sim R^\cdot + \sim R^\cdot \xrightarrow{k_0} \text{гибель}$. Аналогичные результаты характеризуют рекомбинацию макрорадикалов в олигоэфиракрилатах других типов. Гибель радикалов интерпретировали как пространственно-двуихстадийный процесс в предположении о существовании в полимерах олигоэфиракрилатов двух типов химически идентичных, но отличающихся по диффузионной подвижности радикалов [6, 13]. В рамках двухфазной модели

пространственно-сетчатого полимерного тела естественно отнести локализацию медленно- и быстрогибнущих радикалов соответственно к густо-сетчатым полимерным зернам и рыхлой межзерновой фазе. Процесс рекомбинаций в этих фазах протекает одновременно, но с существенно различными скоростями. Из наклонов анаморфоз вычислены эффективные константы скорости рекомбинации k_0 ($1/[R] - 1/[R]_0 = k_0 \cdot t$, где $[R]_0$ — концентрация радикалов в момент, принятый за начало отсчета). Величины k_0 , характеризующие жесткость сетчатой полимерной структуры [11], в зернах и межзерновой фазе различаются в 3–5 раз и равны соответственно 0,28 и 0,05; 0,06 и 0,02 и 0,03 и 0,01 л/моль·сек при 90° для образцов с прогрессивно увеличивающейся глубиной превращения.

Прочность на сжатие σ той же серии образцов полимеров МТПА увеличивается от 600 кГ/см² при Г_{дв}=31% до 2600 кГ/см² при Г_{дв}=74%. Столь сильное упрочнение полимера более вероятно связать с изменением количества и качества межзерновой фазы (содержание золь-фракции при этом изменяется от 21 до 1% и Р_∞ — от 5·10¹⁶ спин/см³ до ~0. (таблица)), а не с тривиальным упрочнением за счет увеличения среднеобъемной густоты полимерной сетки, которое изменяется в интервале 31% ≤ Г_{дв} ≤ 74% в 1,9 раза при изменении σ в ~4,3 раза.

Согласно модели формирования структуры полимерного тела при radicalной трехмерной полимеризации [1], прочностные свойства определяются параметрами наиболее дефектной части полимеризата — его межзерновой фазой: ее количеством, качеством и характером распределения в объеме материала. Если межзерновая фаза представляет собой непрерывную среду, скрепляющую в монолит локализованные в ней дискретные полимерные зерна, то именно ее физико-механические характеристики как дефектной фазы будут лимитировать соответствующие показатели монолита. Принимая во внимание, что густота сетки и соответственно механический модуль упругости зерна всегда выше, чем межзерновой фазы, где накапливаются дефектные структуры, легко прийти к выводу, что наращивание прочности полимерного монолита на глубоких стадиях полимеризации происходит главным образом за счет упрочнения межзерновой фазы. По достижении достаточно высоких глубин превращения, когда толщины прослоек межзерновой фазы станут значительно меньше среднего размера зерен, дальнейшую полимеризацию можно рассматривать как процесс отверждения межзерновой фазы. Предельная прочность монолита будет практически определяться предельной прочностью этой фазы.

Следовательно, двухфазная модель сетчатых полимеров концентрирует внимание исследователей, занятых вопросом улучшения прочностных свойств густосетчатых полимеров за счет понижения дефектности межзерновой фазы. Эффективность такого подхода демонстрирует изучение полимеров МТПА с сильно уменьшенной среднеобъемной густотой сетки. Уменьшение густоты сетки достигалось сополимеризацией МТПА с н-бутилметакрилатом (БМА) *. Разбавление МТПА в 4 раза сомономером БМА не приводит, однако, к уменьшению прочности сополимера, несмотря на значительно меньшую среднеобъемную густоту сетки (таблица). При Г_{дв} ≥ 68–74% прочность сополимера, нормированная по густоте сетки, существенно выше, чем гомополимера.

Понять столь парадоксальное усиливающее действие добавки сомономера, уменьшающей густоту химической сетки, можно лишь с учетом микрогетерогенной структуры полимеров олигоэфираметакрилатов. Разбавление сомономером, не образующим сетчатых структур, приводит к уменьшению густоты сетки внутри зерен, а следовательно, к увеличению тер-

* Выбор БМА в качестве разбавляющего сомономера обусловлен тем, что он содержит метакрильную группу, идентичную по реакционной способности метакрильным группам МТПА, кроме того, звенья БМА не способны вносить вклад в упрочнение сополимера по механизму межмолекулярных взаимодействий, поскольку температура стеклования полибутилметакрилата ≈ 30°.

модинамической совместимости полимера зерен с жидкими компонентами реакционной среды. Поэтому микросинерезис и степень обособления зерен в сополимере будут менее выражены, соответственно различия в свойствах плотной и рыхлой фазы в сополимерах будут меньше, чем в гомополимерах МТПА, их микроструктура будет более гомогенна. Действительно, для сополимера в отличие от гомополимера наблюдается очень слабая зависимость w_g , P_∞ , σ и от Γ_{dv} (таблица).

Различие прочностей гомо- и сополимера МТПА, поскольку оно связано с микроструктурой полимеров, дает представление о масштабах влияния микрогетерогенности и дефектов типа рыхлой межзерновой фазы на прочность полимерных материалов. Эти результаты также показывают, что снижение дефектности межзерновой фазы и ее содержания (гомогенизация структуры) являются значительным резервом повышения прочности полимеров олигоэфиракрилатов. Поскольку кинетические и термодинамические факторы, приводящие к микрогетерогенной структуре сетчатых полимеров, а также структурные превращения, обусловливающие прочностные свойства таких полимеров, носят довольно общий характер, то представленные результаты могут иметь значение при поисках путей усовершенствования густосетчатых стеклообразных полимеров и других типов.

Ярославский
политехнический институт

Поступила в редакцию
21 VII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. В. Королев, В сб. препринтов симпозиума Химия и физикохимия полимеризационноспособных олигомеров, Черноголовка, 1977.
2. K. Dušek, W. Prins, *Advances Polymer Sci.* 6, 1, 1962; *Polymer Networks*, New York — London, 1971, p. 245.
3. В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A19, 699, 1977.
4. Б. В. Кочервинский, З. А. Карапетян, В. П. Рощупкин, Е. Р. Смирнов, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., A17, 2425, 1975.
5. Н. В. Майорова, М. М. Могилевич, М. И. Калякин, А. В. Удалова, Высокомолек. соед., A17, 471, 1975.
6. Е. Р. Смирнов, Г. В. Королев, А. А. Берлин, Кинетика и катализ, 7, 990, 1966.
7. М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, О. П. Яблонский, Г. В. Королев, Изв. вузов, Химия и химич. технол., 16, 1898, 1973.
8. М. М. Могилевич, М. И. Архипов, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 1, 57.
9. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, «Химия», 1970.
10. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., A10, 1930, 1968.
11. Г. В. Королев, Е. Р. Смирнов, А. Б. Болховитинов, Высокомолек. соед., 4, 1660, 1962.
12. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 31.
13. А. А. Берлин, Е. Р. Смирнов, Теорет. и эксперим. химия, 3, 93, 1967.

THE FORMATION OF THE MICROSTRUCTURE AND STRENGTH PROPERTIES OF OLIGOESTER ACRYLATE POLYMERS

Goltkov I. V., Berezin M. P., Mogilevich M. M.,
Korolev G. V.

Summary

Specific features of the formation of the microstructure of crosslinked oligoester acrylate polymers have been studied using the method of paramagnetic probe sorption presented in the work. A conclusion is made that polymeric material is, to the point, microheterogeneous and represents a system consisting of close crosslinked formations (grains) localized by scarcely crosslinked defective phase. It is shown that the strength properties of microheterogeneous crosslinked oligoester acrylate polymers define by the strength of defective intergrain phase.