

Таким образом, можно утверждать, что при нагревании пленок ПИ толщиной ~100–150 мкм в открытом объеме до 500° гидролитические процессы выражены слабо. Однако такие условия реализуются, как правило, лишь в лаборатории. На практике пленки ПИ обычно работают в полузакрытых или закрытых объемах, диффузия летучих продуктов из которых ограничена. В этих условиях гидролиз может играть более значительную роль.

Помимо термогравиметрических измерений были получены также данные по изменению механических свойств пленок ПИ разной толщины при тепловом старении. На рис. 4 приведены кривые растяжения пленок разной толщины до и после старения в течение 6 ч при 350° на воздухе. Как видно, диаграммы растяжения ни до, ни после старения не совпадают друг с другом. Это свидетельствует о справедливости предположения о различиях в структуре этих пленок. По ходу старения прочность уменьшается (рис. 5), причем тем быстрее, чем тоньше пленка. Эта закономерность сохраняется в воздушной и в инертной среде. Тот факт, что влияние толщины на скорость старения проявляется и в инертной среде, еще раз свидетельствует о том, что причина этого влияния не связана с диффузией кислорода.

ЛИТЕРАТУРА

1. Коварская Б. М., Блюменфельд А. Е., Левантовская И. И. Термическая стабильность гетероцепочных полимеров. М.: Химия, 1977, с. 150.
2. Dine-Hart R. A., Parker D. B. V., Wright W. W. Brit. Polymer J., 1971, v. 3, № 5, p. 222.
3. Dine-Hart R. A., Parker D. B. V., Wright W. W. Brit. Polymer J., 1971, v. 3, № 5, p. 235.
4. Телешова А. С., Телешов Э. Н., Праведников А. Н. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 10, с. 2309.
5. Анненкова Н. Г., Коварская Б. М., Гурьянова В. В., Пшеницына В. П., Молоткова Н. Н. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 1, с. 134.
6. Котон М. М., Сазанов Ю. Н. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1654.
7. Явич Е. Н., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Флоринский Ф. С., Адррова Н. А. Пласт. массы, 1972, № 11, с. 64.
8. Адррова Н. А., Бессонов М. И., Лайус Л. А., Рудаков А. П. Полиимида – новый класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1968, с. 103.
9. Лурье Е. Г., Казарян Л. Г., Коэрига В. В., Лебединская М. Л., Участкина Э. Л., Добротогова М. Л., Емельянова Л. Н. Пласт. массы, 1970, № 8, с. 59.
10. Емельянова Л. Н., Лурье Е. Г., Казарян Л. Г., Краснопольская И. А., Воробьев В. Д. Пласт. массы, 1981, № 5, с. 21.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
7.I.1985

УДК 541(127+64) : 536.7

О СВЯЗИ КИНЕТИКИ ОТВЕРЖДЕНИЯ КАУЧУК-ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТНЫХ СИСТЕМ С ИХ ФАЗОВОЙ ОРГАНИЗАЦИЕЙ

Межиковский С. М., Жильцова Л. А., Чалых А. Е.

Сведения о кинетике полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) в полимерных средах ограничены [1–5], а влияние фазового состояния систем полимер – ОЭА на процессы, протекающие при их отверждении, до сих пор детально не изучены [6–8]. Для понимания же механизмов формирования структуры полимер – ОЭА композитов (отверженных смесей) и для разработки методов регулирования свойств смесевых систем принципиальное значение имеет решение вопроса о том, влияет ли

фазовое состояние исходной смеси на кинетику ее отверждения [4, 5].

Настоящая работа посвящена изучению зависимости начальной скорости полимеризации w_0 ОЭА от фазовой организации равновесных систем каучук – ОЭА.

Исследовали ОЭА типа диметакриловых эфиров гликолов (тетраметилен- α,ω -диметакрилат (МБ) и триоксиэтилен- α,ω -диметакрилат (ТГМ-3)) в смеси с цис-полизопреновым (СКИ-3) и бутадиен-нитрильным (СКН-26) каучуками. Методы очистки исходных веществ от примесей ингибиторов и остатков растворителей, а также способы приготовления смесевых образцов описаны в работах [6, 7]. Там же описаны методы, использованные для изучения кинетики полимеризации, и приведены типичные кинетические кривые отверждения смесей каучук – ОЭА.

Все образцы, исследованные в настоящей работе, удовлетворяли условию термодинамического равновесия смесей, оговоренному в работе [7]. Следует, однако, подчеркнуть, что это термодинамическое равновесие сложилось при комнатной температуре (при которой образцы готовили и хранили), тогда как полимеризацию в данной серии экспериментов проводили при 100 и 107°. В связи с этим возникает принципиальный вопрос о том, успевает ли изменяться фазовая организация в изучаемых системах в период времени между тем, когда образец, хранившийся при комнатной температуре, помещают в ячейку, термостатированную при ~100°, и началом химических реакций сеткообразования. Иначе говоря, существен ли для смесей каучук – ОЭА сдвиг равновесия, происходящий из-за изменения температурных условий, на стадиях, предшествующих началу полимеризации. Поскольку диффузионные процессы фазовой и структурно-морфологической реорганизации смесей, вызванные изменением параметров состояния системы, также протекают во времени, важно определить соотношение времен, характеризующих достижение равновесия, и времен пребывания системы в неравновесном состоянии до начала химических превращений.

Сейчас для изучаемых систем уже накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что по масштабу величин времена, прошедшие от момента помещения образца в термостатированную ячейку калориметра, до момента, соответствующего началу первых актов полимеризации, которые фиксируются прибором, несоизмеримы с временами, необходимыми для осуществления фазового перехода гетерогенная – гомогенная система каучук – ОЭА. Первые оцениваются временами <30–60 с, а вторые – часами и сутками [6–9]. Следовательно, в первом приближении можно принять, что в изучаемых системах процесс отверждения при ~100° начинается при той фазовой организации, которая сложилась при температуре хранения образца, а не той, которая должна была бы соответствовать температуре полимеризации. Прямые «структурные» доказательства этого утверждения мы рассмотрим в отдельной публикации, здесь же приведем некоторые косвенные подтверждения. Во-первых, если бы изменение температуры от 20 до 100° приводило бы к значительному смещению равновесия в смесях каучук – ОЭА за время, предшествующее началу полимеризации, то обнаруженные в работе [7] зависимости w_0 , измеренной при температуре полимеризации, от времени экпозиции, измеренного при комнатной температуре, не могли бы проявиться в эксперименте: w_0 зависело бы только от температуры полимеризации. Во-вторых, как показал эксперимент, значения оптической плотности и коэффициентов светорассеяния для образцов каучук+диизобутират триэтиленгликоля (переакционноспособный аналог ТГМ-3) начинают изменяться только через 2–2,5 ч после начала прогревания при 140°, тогда как для системы СКИ-3 – ТГМ-3 приборы начинают фиксировать протекание химической реакции полимеризации уже через 10 с после помещения образца в ячейку, термостатированную при 107°.

Таким образом, при выбранной методике эксперимента различие в температурах хранения и полимеризации образцов не вносит значительных «возмущений» в фазовую и структурно-морфологическую организацию систем каучук – ОЭА за то время, что система находится в неравновесном состоянии.

Известно [4, 9, 10], что практически все смеси каучук – ОЭА ограниченно совместимые системы, т. е. в зависимости от состава и температуры они в равновесии могут быть однофазными или двухфазными. Пределы фазового расслоения определяются бинодалью фазовой диаграммы.

Для удобства и простоты последующего изложения сначала в обобщенном виде рассмотрим возможные случаи фазовой организации в подобных системах. На рис. 1 приведен общепринятый вид фазовой диаграммы для ограниченно совместимых систем, построенной в данном случае на основании обобщения известных экспериментальных данных для полимер-олигомерных систем [8–12]. Из анализа диаграммы следует, что при температуре T_1 и при содержании олигомера в смеси $\Phi_1 < \Phi_1'$ образуется однофазная система I – раствор олигомера в поли-

мере (с избыточным содержанием в растворе полимера). При $\varphi_1 > \varphi''_1$, также образуется однофазная система, которая обозначена II, но это раствор полимера в олигомере (с избыточным содержанием олигомера). В интервале дозировок $\varphi'_1 \leq \varphi_1 \leq \varphi''_1$, образуется двухфазная дисперсная система — смесь двух растворов: раствора олигомера в полимере (фаза I с концентрацией олигомера φ'_1) и раствора полимера в олигомере (фаза II с концентрацией олигомера φ''_1). В таких системах в зависимости от величины φ_1 и температуры непрерывной фазой может быть либо раствор олигомера в полимере (и в нем диспергированы микрообъемы

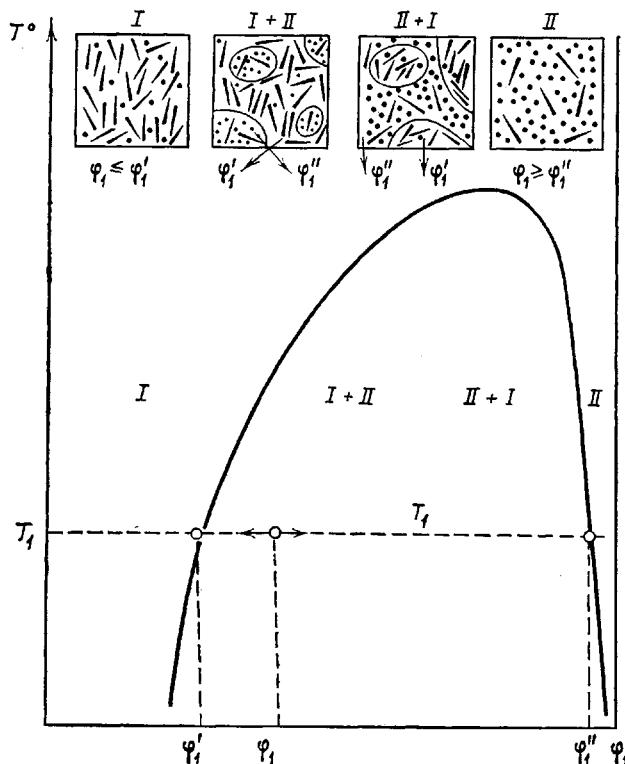


Рис. 1. Условная фазовая диаграмма полимер-олигомерных систем и схемы их структурной организации. Сплошная кривая — полимер, точки — олигомер. Объяснение в тексте

раствора II), либо раствор полимера в олигомере. В последнем случае дисперсной фазой служит раствор I. Схематично эти ситуации изображены вверху рис. 1. Следует подчеркнуть, что в однофазных системах концентрация олигомера в растворах всегда совпадает с его общей дозировкой в системе φ_1 и, естественно, не зависит от температуры. В гетерогенных же смесях концентрация олигомера в каждой из фаз определяется только температурой и не зависит от φ_1 (изменение φ_1 в интервале $\varphi'_1 \leq \varphi_1 \leq \varphi''_1$ вызывает изменение объемного соотношения фаз I и II, а также определяет пределы фазовой инверсии).

Таким образом, анализируя данные по кинетике отверждения гетерогенных систем полимер — ОЭА, следует иметь в виду, что в них полимеризация протекает в двух фазах, неравноценных по концентрации реакционно-способного компонента (и соответственно полимера), и что это различие может определять многие свойства как отдельных фаз, так и системы в целом.

На рис. 2 для системы СКИ-3 – МБ значения w_0 как функции φ_1 (кривая 1) сопоставлены с фазовой диаграммой (кривая 2), а в таблице для ряда смесей каучук – ОЭА приведены значения w_0 при дозировках ОЭА $\varphi_1 < \varphi'_1$ и $\varphi_1 > \varphi''_1$, которые соответствуют однофазному состоянию исходных систем «слева» и «справа» от бинодали¹.

Эти данные свидетельствуют о том, что: в рамках однофазных систем каучук – ОЭА w_0 практически не зависит от концентрации ОЭА, но абсолютные значения w_0 в фазах I и II различаются в 5–10 раз; скорость полимеризации ОЭА в блоке ($\varphi_1 = 1$) больше, чем в фазе I, но меньше, чем в фазе II; в области перехода от однофазного состояния системы к двухфазному w_0 начинает резко возрастать как функция φ_1 .

Поскольку w_0 является величиной, приведенной к исходной концентрации ОЭА, ее независимость от φ_1 в «чистых» фазах естественно следует из известных данных по кинетике блочной полимеризации акриловых олигомеров [13].

Причины же, обусловившие различие в скоростях полимеризации в блоке, в фазах I и II не тривиальны. Они, по-видимому, связаны с разной вязкостью данных систем, которая, как предполагается [13, 14], оказывает существенное влияние на скорость полимеризации ОЭА. Этот вопрос требует отдельного рассмотрения. Здесь же отметим, что современные методы экспериментального изучения гетерогенных систем полимер – ОЭА не позволяют разграничить процессы, протекающие в каждой из фаз: фиксируемые в эксперименте показатели характеризуют результат брутто-процесса.

Тот факт, что для всех исследованных систем наблюдаемые в эксперименте значения w_0 мало зависят от φ_1 в однофазных системах, но начинают резко возрастать с увеличением φ_1 в области перехода от гомо-

Значения w_0 при разных концентрациях ОЭА для однофазных систем каучук – ОЭА

Отверждаемая система	w_0 (мин ⁻¹) при концентрации ОЭА, об. доли							
	0,05	0,10	0,15	0,20	0,30	0,99	0,995	1,00
СКИ-3 – МБ *	0,09	0,12	–	0,14	0,16	0,97	1,05	0,32
СКИ-3 – МБ **	–	0,16	–	1,18	0,16	1,74	–	0,64
СКИ-3 – ТГМ-3 **	–	0,10	0,13	–	–	–	1,58	0,88

* Температура отверждения 100; ** 107°.

тенного состояния системы к гетерогенному (рис. 2), по-видимому, связан с появлением и последующим накоплением в непрерывной фазе I новой фазы II, в которой скорость полимеризации ОЭА значительно выше, чем в фазе I. В таком предположении наблюдаемая в гетерогенных системах каучук – ОЭА величина w_0 должна быть аддитивна начальным скоростям полимеризации в каждой из фаз, т. е. она должна определять-

¹ Выбор соответствующих концентраций проводили на основании экспериментальных диаграмм, опубликованных в работе [10].

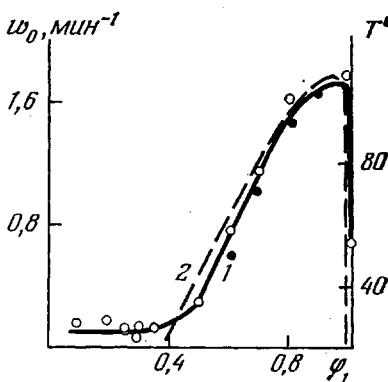


Рис. 2. Зависимость w_0 от φ_1 (1) и диаграмма фазового состояния (2) для системы СКИ-3+МБ при температуре отверждения 107° и концентрации инициатора (азобис-изобутиронитрил) 0,5 вес.-%: светлые точки – экспериментальные значения, темные – расчет по уравнению (1)

ся скоростями полимеризации ОЭА в фазах I и II и объемным соотношением этих фаз во всей системе. Такое рассмотрение приводит к выражению

$$w_0 = w_{01} \cdot \frac{V_1}{V_0} \cdot \frac{\varphi_1'}{\varphi_1} + w_{02} \left(1 - \frac{V_1}{V_0} \right) \frac{\varphi_1''}{\varphi_1}, \quad (1)$$

где w_0 — начальная скорость полимеризации ОЭА в гетерогенной системе, содержащей φ_1 олигомера; w_{01} и w_{02} — начальные скорости полимеризации в фазах I и II с концентрацией в них олигомера φ_1' и φ_1'' , соответственно; V_0 — общий объем системы; V_1 — объем фазы I

$$V_1 = \varphi_1'' - \varphi_1 + \varphi_1 \left(\frac{\varphi_1'}{1 - \varphi_1} \right)$$

Сопоставление значений w_0 , полученных расчетом по уравнению (1), с экспериментальными величинами начальных скоростей полимеризации дает удовлетворительное совпадение (рис. 2).

Таким образом, зная фазовые диаграммы систем каучук — ОЭА и зная начальные скорости полимеризации ОЭА в однофазных системах при φ_1' и φ_1'' , можно оценить w_0 при любом содержании олигомера в гетерогенных системах. Поскольку при $T = \text{const}$ в двухфазных системах φ_1' и φ_1'' не зависят от φ_1 , довольно просто решается и обратная задача.

Проведенное исследование зависимости w_0 от φ_1 показало, что, во-первых, фазовая организация реакционноспособных полимер-олигомерных систем оказывает решающее влияние на характер кинетических закономерностей их отверждения; во-вторых, располагая достоверными сведениями о фазовом состоянии подобных систем во всем интервале температур и составов (т. е. зная их фазовые диаграммы), можно простыми приемами целенаправленно регулировать кинетику их отверждения; в-третьих, фазовое состояние исходных систем каучук — ОЭА определяет выбор способов регулирования их макроскопических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аркина С. Н., Берлин А. А., Кузьминский А. С., Сивергин Ю. М. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 6, с. 1211.
2. Френкель Р. Ш. Дис. на соискание уч. ст. докт. техн. наук. М.: МИТХТ им. М. В. Ломоносова, 1978.
3. Карапетян З. А., Смирнов Б. Р., Королев Г. В. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 17, № 9, с. 1969.
4. Межиковский С. М. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН ССР, 1977, т. 2, с. 362.
5. Межиковский С. М. В кн.: Химическая модификация резин. Волгоград: Волгоград. политех. ин-т, 1980, с. 9.
6. Берлин А. А., Жильцова Л. А., Межиковский С. М. Коллоид. журн., 1978, т. 40, № 3, с. 595.
7. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 587.
8. Berlin A. A., Mzhikovskii S. M. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, p. 2345.
9. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Берлин А. А., Межиковский С. М. Докл. АН ССР, 1978, т. 238, № 4, с. 893.
10. Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. Б, 1980, т. 22, № 6, с. 464.
11. Котова А. В., Чалых А. Е., Авдеев Н. Н., Межиковский С. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 460.
12. Волков В. П., Родинская Г. Ф., Чалых А. Е., Розенберг Б. А. Успехи химии, 1982, т. 51, № 10, с. 1733.
13. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
14. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.