

**ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ
КАУЧУК-ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТНЫХ РАСТВОРОВ
В ПРОЦЕССЕ УСТАНОВЛЕНИЯ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОГО
РАВНОВЕСИЯ**

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

Ранее [1] мы сообщали о том, что при изучении зависимости начальной скорости w_0 полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА) от концентрационно-временной предыстории систем каучук — ОЭА было обнаружено две стадии в установлении равновесия. На первой стадии достигается композиционное равновесие, т. е. равновесие по составу системы в макроскопическом приближении (концентрация компонентов в объеме образца как целого). Растворимость ОЭА в каучуке на этой стадии определяется термодинамическими причинами (сродством компонентов и параметрами состояния). На второй стадии устанавливается равновесие по надмолекулярной организации (флуктуации концентрации, ассоциаты молекул), что, как предполагается [1], обусловлено протеканием медленных процессов локального перераспределения концентрации компонентов и структурно-морфологической перестройкой в отдельных частях системы. Было также показано, что скорости отмеченных выше стадий различаются более чем на десятичный порядок. Если столь значительное различие в скоростях процессов, протекающих на этих двух стадиях, еще в какой-то мере может быть понято для гетерогенных систем (массообмен между частицами дисперсной фазы, изменение их распределения по размерам, диффузионная коалесценция и т. д.), то для однофазных систем, отмеченное различие скоростей, как и сам факт наличия двух стадий, не укладывались в рамки классических моделей термодинамических теорий. Это, собственно, и потребовало для объяснения обнаруженных закономерностей привлечь представления об ассоциативной природе олигомеров [2—4] и о зависимости скорости полимеризации ОЭА от структурной организации жидкой фазы [2, 5, 6]. Однако физические причины, обуславливающие изменение структуры растворов каучук — ОЭА на второй стадии, были не ясны.

Ниже приводятся дополнительные экспериментальные данные, полученные при изучении установления равновесия в растворах каучук — ОЭА и рассматривается одна из возможных причин вызывающих перестройку структуры этих однофазных систем уже после достижения в них равновесия по составу.

Методика эксперимента не отличалась от описанной в работах [1, 7]. Термометрическим методом [2] изучали зависимость скорости полимеризации (степени превращения метакрилатных связей α как функции времени отверждения t) в системе каучук СКИ-3 — тетраметилен- α, ω -диметакрилат (МБ) от продолжительности экспозиции τ_3 . Очистку исходных компонентов проводили так, как описано в работах [1, 8]. Все образцы получали набуханием при комнатной температуре пленки каучука толщиной 2 мм в МБ до постоянного веса. Кривая равновесного набухания приведена в работе [1], где показано, что время выхода кривой на плато $\tau_{\text{н}}^{\text{кр}}$ для изучаемой системы составляет при комнатной температуре 6–8 ч. За это время СКИ-3 самопроизвольно поглощает $36,5 \pm 4$ вес. % ОЭА.

Предварительно было установлено, что для трех разных партий каучука СКИ-3 (одного образца с $M_w = 1,2 \cdot 10^5$ и двух других с $5 \cdot 10^5$, причем в последнем случае M_w/M_n составляло 1,8 и 2,6) кривые равновесного набухания, а также зависимости w_0 от τ_3 при прочих равных условиях практически одинаковы.

В эксперименте варьировали длительность набухания τ_1 и τ_2 . В данной работе все образцы, полученные равновесным набуханием, и, следовательно, завершившие первую стадию установления равновесия, в дальнейшем были разделены на три части (таблица). Для одной из них (образцы типа А) $\tau_{\text{н}} = \tau_{\text{н}}^{\text{кр}}$ (т. е. 8 ч) и далее пленки полимер — ОЭА вынимали из жидкости, в которой они набухали, и хранили

при комнатной температуре при ограниченном доступе воздухе разное время τ_a , после чего их отверждали. Для другой части образцов (тип Б) τ_h варьировали от 24 ч до 10 сут. Затем пленки выдерживали разное время τ_a и также отверждали. Образцы типа В получали следующим образом. Через 8 ч набухания каучука в ОЭА ($\tau_h = \tau_a^{kp}$) пленки вынимали из жидкости и хранили 10 сут на воздухе ($\tau_a = \tau_a^{kp}$). Затем, не отверждая их, эти пленки полимер – ОЭА вторично приводили в контакт с ОЭА на время τ_h^{kp} , равное 8 ч, потом вынимали из жидкости и опять хранили разное время, фиксируя перед отверждением τ_a . При повторном набухании вес пленки каучук – олигомер не изменялся.

Для образцов всех трех типов исследовали зависимость кинетики инициированной полимеризации при постоянной температуре (107°) и при постоянной концентрации инициатора (0,25 вес.% ДАК) как функцию τ_a . За τ_a , как обычно [1], принимали время, прошедшее от момента окончания контакта пленки с ОЭА и удаления с ее поверхности остатков жидкости, до начала отверждения. Следует только

Обозначение образцов систем каучук – ОЭА, полученных при первичном и повторном набухании

Тип образца	Обозначение на рисунке	τ_h , ч	τ_a , сут	Номер кривой на рисунке	τ_h , ч	τ_a , сут	Номер кривой на рисунке
		первичное набухание			повторное набухание		
А	1	8	0	I	–	–	–
		8	1	II	–	–	–
		8	5	III	–	–	–
		8	10	IV	–	–	–
		8	99	IV	–	–	–
Б	2	24	0	I	–	–	–
		24	10	IV	–	–	–
	3	48	1	II	–	–	–
		48	5	III	–	–	–
	4	240	0	I	–	–	–
		240	10	IV	–	–	–
В	5	8	10	–	8	0	I
		8	10	–	8	1	II
		8	10	–	8	10	IV

отметить, что для образцов типа В, для которых дважды имел место контакт пленки с ОЭА, за начало отсчета τ_a принимали момент прекращения повторного набухания, т. е. время экспозиции образца между первичным и вторичным набуханием, а также время самого вторичного набухания (8 ч) при регистрации τ_a не учитывали. В данном случае для образцов типа В к значению τ_a , приведенному в таблице и на рисунке, следовало бы прибавить 10 сут, прошедших между первичным и вторичным набуханием, а также 8 ч вторичного набухания. Однако для понимания сути вопроса, как станет ясно из последующего изложения, в этом нет необходимости.

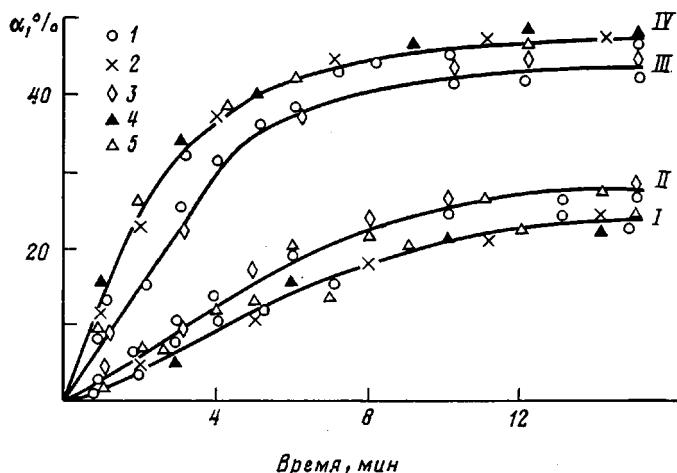
Поскольку w_0 – структурно-чувствительный показатель [1, 3, 9, 10], по характеру ее зависимости (или независимости) от варьируемых в эксперименте переменных можно косвенно судить о структурных особенностях изучаемых систем.

Экспериментальные кинетические кривые полимеризации ОЭА для всех трех типов образцов приведены на рисунке. Из них следует, что w_0 , а также текущие скорости полимеризации МБ в данной системе сначала повышаются с ростом τ_a и достигают своего предела при $\tau_a^{kp} = 10$ сут. Такая зависимость характерна для образцов всех трех типов. При фиксированных значениях τ_a кинетика отверждения растворов каучук – ОЭА не зависит от продолжительности набухания при условии, что $\tau_h \geq \tau_a^{kp}$ (образцы типа Б). При $\tau_h < \tau_a^{kp}$ не обеспечивается насыщения по массе и, как показано в работах [1, 10], различия кинетики полимеризации могут быть обусловлены концентрационными эффектами. Для тех систем полимер – ОЭА, для которых было соблюдено условие $\tau_h = \tau_a^{kp}$ (следовательно, для них w_0 не зависит от τ_a), повторное набухание вновь приводит к появлению зависимости кинетики отверждения от τ_a (образцы типа В). Это означает, что пленка раствора каучук – ОЭА после повторного контакта с ОЭА «забывает» о своей «кинетической стабильности».

Таким образом, полученные результаты вновь подтвердили, что в процессе набухания за время $\tau_n = \tau_n^{kp}$ в растворах каучук – ОЭА завершается лишь первая стадия термодинамического равновесия и что на этой стадии не происходит образования структур, равновесных с точки зрения флюктуационно-ассоциативного состава. В противном случае w_0 для образцов серии А не зависело бы от τ_n .

Кроме того, показано, что указанное равновесие не достигается, если даже τ_n совпадает с τ_n^{kp} , т. е. равно 10 сут. В противном случае для образцов типа Б при $\tau_n = \tau_n^{kp}$ не должна была бы наблюдаваться зависимость w_0 от τ_n , а кинетические кривые отверждения образцов серий А и Б не совпадали бы при одинаковых значениях τ_n .

Формирование равновесной структуры системы начинается лишь после завершения процесса набухания в период экспозиции $0 < \tau_n \leq \tau_n^{kp}$ и в



Кинетические кривые инициированной полимеризации системы СКИ-3 – МБ при $\tau_n = 0$ (I), 1 (II), 5 (III), ≥ 10 сут (IV). Отнесение индексов приведено в таблице

отсутствие контакта пленки полимер – ОЭА с жидкой фазой. В этот период в образце, равновесном по составу (напомним, что он получен равновесным набуханием), протекает локальное перераспределение концентрации реакционноспособного олигомера и образование ассоциатов молекул ОЭА (флюктуаций концентрации) с временами жизни и радиусами корреляции, большими (для одних систем, как в данном случае) или меньшими (данные для других систем приведены в работах [1, 10]), но отличными от соответствующих показателей исходного ОЭА.

Поскольку для образцов типа А и Б в период $0 < \tau_n \leq \tau_n^{kp}$ не происходит изменений ни концентрации, ни температуры макроскопической системы, поскольку для образцов типа В указанные параметры состояния также не меняются ни в период экспозиции, ни в процессе повторного набухания, можно считать, что изменение флюктуационно-ассоциативной структуры растворов каучук – ОЭА, приводящее к зависимости w_0 от τ_n , вызвано изменением иных, нежели макроскопические температура и концентрация, параметров состояния, потому что любое нарушение равновесия в бинарной системе может быть обусловлено только термодинамическими причинами. В связи с этим рассмотрим один из вариантов возможного объяснения наблюдаемых закономерностей. Различие между пленкой полимер – ОЭА, набухающей в ОЭА неограниченное время, и пленкой полимер – ОЭА, набухшей в ОЭА до равновесия по весу и вынутой затем из жидкости, состоит в том, что в первом случае это насыщенный раствор ОЭА в каучуке в контакте с жидкостью (т. е. фа-

зовая граница проницаема для динамической миграции компонентов), а во втором — это насыщенный раствор ОЭА в каучуке в контакте с газом (т. е. фазовая граница непроницаема для растворителя¹).

Естественно, что осмотическое давление растворов и поверхностное натяжение на границе пленка — жидкость и пленка — воздух различны и, следовательно, локальные концентрации в приповерхностных слоях и в объеме образца должны быть разными. О том, что дисперсия по концентрации возможна, свидетельствует работа [11], где рассмотрена близкая ситуация (для полуразбавленного раствора в контакте с непроницаемой стенкой) и показано, что значение концентрации полимера в растворе как функция расстояния от поверхности подчиняется сложной степенной зависимости и вследствие различия дальнодействующих сил у разных пар компонентов концентрация в приповерхностных слоях может либо возрастать, либо убывать.

Применительно к нашему случаю, изменение условий в окружении исследуемого образца приводит к тому, что флуктуационно-ассоциативная организация раствора, сложившаяся к моменту окончания набухания, спонтанно нарушается, как только пленку вынимают из жидкости. Начавшись в приповерхностных слоях, реорганизация структуры переходит затем в объем системы. Этот процесс усреднения числа и размеров ассоциатов во всем объеме системы из-за высокой вязкости среды проекает сравнительно медленно и характеризуется временем τ_a^{kp} . Если же термодинамически равновесную систему ($\tau_a = \tau_a^{kp}$) со своей сложившейся структурой вновь привести в контакт с ОЭА, как это сделано с образцами серии В, т. е. «открыть» границу для миграции компонентов, то, естественно, меняются условия равновесности и соответственно будет меняться характер структурной организации. Это и определяет зависимость ω_0 от τ_a для образцов серии В. Однако почему скорость достижения равновесия в системе пленка — жидкость много больше, чем в системе пленка — воздух, пока остается не ясным.

Следует отметить некоторую аналогию приведенных выше результатов с данными, полученными для металлических жидкостей [12]. Уже обнаружено достаточно много разных по химической природе однофазных металлических сплавов, для которых после сравнительно быстрого достижения равновесия по составу в жидком состоянии (расплав, раствор) продолжаются, как считают в работе [12], медленные процессы «перестройки в ближнем порядке» систем, лимитирующие достижения равновесия. Для них масштаб времен установления термодинамического равновесия колеблется (для разных систем и разных условий) в интервале минуты — месяцы.

Приведенные выше экспериментальные данные о двухстадийности установления термодинамического равновесия в растворах каучук — ОЭА имеют, по-видимому, общее значение для систем полимер — растворитель и, частности, они важны для решения некоторых материаловедческих задач: при переработке материалов, полученных равновесным набуханием полимеров, термодинамическое равновесие нарушается при прекращении контакта твердое тело — жидкость, если даже при этом не изменяются макроскопическая температура и общая концентрация компонентов в системе. Поскольку вторая стадия установления термодинамического равновесия — процесс сравнительно медленный, технологические режимы переработки таких систем будут определять уровень отклонения от термодинамического равновесия. В свою очередь, «фиксация» той или иной структуры в разное время технологического цикла, которая в зависимости от условий формования будет происходить на разном удалении от

¹ Для образцов, полученных равновесным набуханием, «выпотевания» ОЭА на поверхность пленки в период экспозиции не обнаружили.

состояния равновесия системы, может оказывать влияние на эксплуатационные свойства изделий.

Использование представлений о флюктуациях концентрации, об ассоциатах олигомеров и ссылка [11] в данной работе использованы лишь для того, чтобы подчеркнуть, что имеются фундаментальные физические основания, определяющие неизбежность изменения локальной концентрации компонентов в казалось бы термодинамически равновесной системе, которое, в свою очередь, может вызвать реорганизацию структуры раствора как целого без изменения концентрации макроскопической системы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 3, с. 587.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967. 372 с.
3. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
4. Френкель С. Я. В кн.: Физика сегодня и завтра. Л.: Наука, 1973, с. 176.
5. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 10, с. 2313.
6. Берлин А. А., Смирнов Б. Р. Теорет. и эксперим. химия, 1967, т. 3, № 1, с. 93.
7. Берлин А. А., Жильцова Л. А., Межиковский С. М. Коллоид. журн., 1978, т. 40, № 3, с. 595.
8. Методы анализа акрилатов и метакрилатов / Под ред. Морозова Л. А. М.: Химия, 1972. 169 с.
9. Королев Г. В. В кн.: Докл. I Всесоюз. конф. по химии и физике химии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка: ОИХФ АН СССР, 1977, т. 1, с. 144.
10. Межиковский С. М., Жильцова Л. А., Чалых А. Е. Высокомолек. соед. Б, 1986, т. 28, № 1, с. 42.
11. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982. 368 с.
12. Баум Б. А. Металлические жидкости – проблемы и гипотезы. М.: Наука, 1979. 120 с.

Институт химической физики АН СССР
Институт физической химии АН СССР

Поступила в редакцию
22.I.1985

УДК 541.64 : 543.45

РЕФРАКТОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЬ-бис-АЛЛИЛКАРБОНАТА

Никифоренко В. С., Кондратович А. А., Зайцев Ю. С.,
Алексеев Н. Н.

В работе [1] показана возможность использования показателя преломления n_D для анализа тонких химических превращений при получении линейных полимеров. Рефрактометрический анализ синтеза спищих полимеров в литературе не рассматривался.

Образование пространственно-спищих полимеров сопровождается изменениями физического состояния полимеризата в процессе химической реакции. При анализе начального этапа процесса можно выделить две стадии. На первой образуется разбавленный раствор макромолекул в мономере. Вторая стадия характеризуется перекрыванием макромолекулярных клубков и образованием спищих макромолекул. В точке фазового превращения на кинетической кривой, как следует из работ [2, 3], должна появиться сингулярная точка или должен произойти разрыв сплош-