

УДК 541(127+64):539.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТА. СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ

Котова А. В., Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А.,
Межиковский С. М.

Методами ИК-спектроскопии и импульсной ядерно-магнитной релаксации исследована высокотемпературная ингибирированная полимеризация ОЭА. Полученные данные позволяют уточнить микрогетерогенную модель трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА. Структурная неоднородность сетчатого полиэфиракрилата закладывается в ходе отверждения уже на стадии микрофазового разделения в реакционной системе. При этом практически одновременно с микрофазой, характеризующейся максимальной плотностью упаковки макрочепей (а не на стадии инверсии фаз) формируется дефектная макроскопическая межфазная область. Инверсия фаз в реакционной системе полностью подавляет рост микрофазы с плотностью поперечного сшивания макрочепей, близкой к предельной топологической.

Необходимым условием направленного регулирования параметров структуры композиционных материалов, получаемых химическим отверждением смесей линейных высокополимеров с полифункциональными полимеризационноспособными олигомерами, в том числе и ОЭА, является понимание механизма трехмерной радикально-инициированной полимеризации реакционноспособного компонента. Последняя всесторонне изучена, но лишь в условиях низкотемпературного ($T_{\text{отв}} < 90^\circ$) отверждения [1, 2]. В то же время подавляющее большинство технологических схем получения полимер-олигомерных композиционных материалов в соответствии с требованием максимальной интенсификации технологического процесса предусматривает химическое отверждение исходных смесей при температурах 110–180°.

Систематические данные о закономерностях высокотемпературного химического отверждения ОЭА в литературе практически отсутствуют [3, 4]. Цель данной работы – исследование структурно-кинетического аспекта радикально-инициированной трехмерной полимеризации триоксиэтилен- α , ω -диметакрилата (ТГМ-3) в условиях, приближенных к температурным режимам переработки реальных полимер-олигомерных систем.

Исследовали промышленный ТГМ-3 (ТУ 6-01-845-73), очищенный от ингибитора, осмолов и растворителя по методике [2] и дополнительно перегнанный в вакууме при остаточном давлении 1 мм рт. ст. $T_{\text{кип}} = 145–150^\circ$. После очистки ТГМ-3 представлял собой индивидуальное вещество (по данным ГПХ [5], полученным на хроматографе «Waters-240») и имел следующие характеристики: $\rho_4^{25} = 1,092 \text{ кг}/\text{м}^3$, $n_D^{25} = 1,4605$, $\eta^{25} = 7,66 \text{ МПа}\cdot\text{с}$. Остаточное содержание гидрохинона (ингибитора предполимеризации) составляло 0,007 вес. % (определенено фотоколориметрическим методом [6]).

Отверждение ТГМ-3 проводили при 110°. Инициатор полимеризации – перекись дихромила (ПДК), очищенная перекристаллизацией в этаноле, $T_{\text{пл}} = 40^\circ$. Содержание ПДК в ТГМ-3 составляло 0,5 вес. %.

Кинетику химического превращения двойных связей ТГМ-3 изучали методом ИК-спектроскопии. Измерения проводили на спектрофотометре «Specord IR-75», на гравая образцы при ограниченном доступе воздуха (образец находился между стеклами из NaCl, толщина образца 15–25 мкм) в изотермическом режиме. Скорость записи спектра $\sim 10 \text{ нм}/\text{с}$. Определение ненасыщенности в ходе отверждения проводили по изменению величины отношения оптических плотностей полос поглощения 1635 см^{-1} (валентные колебания группы C=C) и 1450 см^{-1} (асимметричные

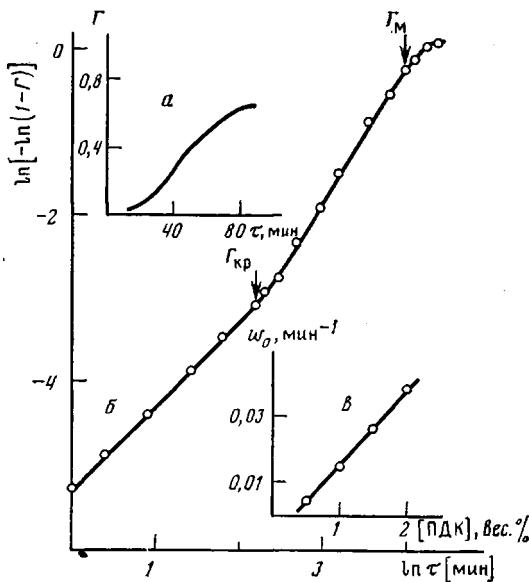


Рис. 1

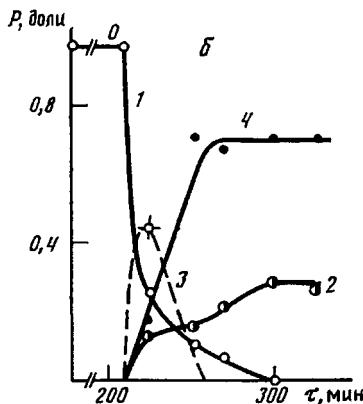
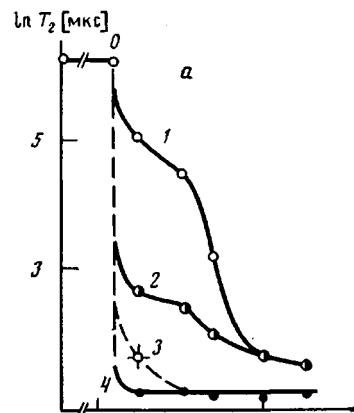


Рис. 2

Рис. 1. Кинетика полимеризации ТГМ-3 при 110°, инициатор – 0,5 вес.% ПДК:
а – зависимость глубины превращения двойных связей Г олигомера от времени нагревания τ ; б – трансформация кинетической кривой в координатах модифицированного уравнения Аврами; в – зависимость начальной скорости полимеризации w_0 от концентрации ПДК. Ингибитор – 0,007 вес.% гидрохинона

Рис. 2. Зависимости характеристических времен поперечной ядерной магнитной релаксации T_{2^0} (0), T_{2a} (1), T_{2b} (2), T_{2c} (3) и $T_{2c'}$ (4) (а) и населенностей соответствующих им ансамблей протонов P_a^0 (0), P_a (1), P_b (2), P_c' (3) и P_c (4) (б) от времени нагревания ТГМ-3 τ при 110° в присутствии 0,5 вес.% ПДК и 0,007 вес.% гидрохинона

Рис. 3. Температурные зависимости характеристических времен поперечной ядерной магнитной релаксации T_{2b} (1), T_{2c} (2) (а) и соответствующих им долей протонов P_b (1), P_c (2) (б) в ПЭА, отверженном при 110° в присутствии 0,5 вес.% ПДК и 0,007 вес.% гидрохинона

деформационные колебания СН-группы в метильной группе ТГМ-3, внутренний стандарт) [7]. Относительная ошибка определения значений глубины превращения Г составляла 3–5%.

Кинетику структурных превращений в ходе отверждения изучали импульсным методом ядерно-магнитной релаксации. Измерения времен поперечной релаксации T_2 и долей протонов P , соответствующих выделяемым T_2 , в образцах диаметром 8 и высотой 10–12 мм проводили на импульсном когерентном релаксометре при частоте резонанса 17 МГц в изотермическом режиме при ограниченном доступе воздуха. Аппаратурное оформление и методика измерений не отличались от описанных в работах [8–10]. Кривые затухания поперечной намагниченности регистрировали с помощью последовательностей импульсов Карра – Парсела – Мейбума – Джилла или по спаду свободной индукции. Анализ кривых проводили, согласно работе [11], в пределах убыли намагниченности до 5% от начального значения.

На рис. 1, а представлена типичная кинетическая кривая высокотемпературной радикально-инициированной полимеризации ТГМ-3. Можно видеть, что, как и при низкотемпературном процессе отверждения [1, 2], зависимость Γ от времени нагревания τ имеет присущий трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА четко выраженный S-образный характер, обусловленный развитием автоускорения уже на ранних стадиях процесса. В выбранных условиях отверждения (0,5 вес. % ПДК, 110°) ОЭА в тонких пленках полимеризуется с незначительным периодом индукции $\tau_{инд}=8-10$ мин, появляющимся в результате присутствия в исходном олигомере растворенного кислорода и главным образом достаточного ингибитора. Действительно, начальная скорость полимеризации w_0 оказывается пропорциональной первой степени концентрации инициатора (рис. 1, в). Это свидетельствует о протекании процесса по механизму ингибирированной полимеризации [12] и неидеальности ингибирующего действия гидрохинона [2] в условиях высокотемпературного отверждения.

Согласно микрогетерогенной модели трехмерной радикально-инициированной полимеризации ненасыщенных олигомеров [1, 13], химические превращения (взаимодействия реакционных групп) сопровождаются физическими процессами фазового разделения, что в случае ОАЭ уже на ранних стадиях отверждения приводит к формированию структуры реакционной системы типа «дисперсная фаза сетчатого полимера в дисперсионной среде свободного олигомера и растворимых в нем полимерных компонентов».

Информация о соотношении скоростей собственно химического взаимодействия реакционных групп и фазового разделения, т. е. о степени приближения полимеризационного процесса в условиях высокотемпературного отверждения к микрогетерогенному механизму, была получена из анализа кинетических кривых превращения двойных связей в координатах модифицированного уравнения Аврами, базирующегося на модели растущих гетерогенных частиц. Правомерность такого подхода убедительно доказана при сопоставлении результатов исследования низкотемпературной ($T_{отв}<90^{\circ}$) неингибирированной полимеризации ряда ОЭА в блоке и в растворе независимыми методами термометрии, светорассеяния и динамикометрии [1, 13].

Полагая, что в микрогетерогенной системе общая скорость полимеризации определяется суммарным вкладом реакций на поверхности дисперсной фазы, внутри нее и в дисперсионной среде, зависимость $\Gamma=f(\tau)$

может быть представлена в виде $\Gamma=1-\exp\left(-\sum_i K_i \tau^{n_i}\right)$, где K_i – удель-

ная скорость полимеризации в i -й зоне, пропорциональная отношению констант роста и обрыва цепи в этой зоне; n_i – параметр, характеризующий влияние структуры i -го типа на скорость реакции в i -й зоне [13].

В случае, когда скорость химического превращения намного превышает скорость структурообразования (полимеризация в гомогенной среде), $n \rightarrow 1,0$. Если же растущие радикалы локализованы на поверхности микрофазы, то по аналогии с процессом кристаллизации $n \rightarrow 3,0$. Изменение значений n в пределах 1,0–3,0 характеризует относительный вклад гомогенной и гетерогенной составляющих процесса отверждения.

На рис. 1, б типичная кинетическая кривая высокотемпературной полимеризации ТГМ-3 представлена в координатах модифицированного уравнения Аврами. Можно видеть, что ТГМ-3 отверждается формально в три стадии в отличие от его низкотемпературной полимеризации в отсутствие ингибитора [13], для которой условно может быть выделено лишь две стадии.

Полимеризация на первой стадии протекает с $n=1,0$, что может быть интерпретировано как образование растворимых разветвленных продуктов превращения ТГМ-3 или редкосшитого макрогеля. Подобного рода продукты на начальных этапах отверждения могут появляться как результат обрыва материальной цепи на ингибиторе.

На второй стадии, начинающейся с некоторого критического значения

Γ (в данном случае $\Gamma_{kp}=0,04$) постепенно увеличивается и достигает $\sim 1,6$, как и при низкотемпературной полимеризации [13]. Это означает, что при $\Gamma \geq \Gamma_{kp}$ в реакционной системе активизируются процессы фазового разделения и наблюдается частичная локализация химических реакций на поверхности возникающей микрофазы сетчатого полиэфиракрилата (ПЭА).

На третьей, завершающей стадии по достижении $\Gamma = \Gamma_m$ (в данном случае $\Gamma_m=0,5$) значения n снижаются до нуля. Это, так же как и на заключительном этапе низкотемпературной полимеризации, по-видимому, следствие сращивания гетерогенных частиц ПЭА, приводящего в конечном итоге к инверсии фаз в реакционной системе. Фаза непрореагировавшего олигомера и растворенных (или набухших) в нем веществ, бывшая до той поры непрерывной, оказывается разделенной зонами сращивания микрогетерогенных частиц на дискретные микрообъемы. Таким образом, одной из причин падения значений n и общей скорости полимеризации на этой стадии является уменьшение вследствие инверсии фаз поверхности частиц — зоны реакционной системы, где скорость превращения двойных связей максимальна.

Формализация кинетических зависимостей высокотемпературной полимеризации ТГМ-3 в рамках модели растущих гетерогенных частиц Аврами позволяет сделать вывод о том, что, как и при низкотемпературном процессе [13], полимеризат задолго до полного исчерпания свободного олигомера становится структурно-неоднородным, а именно в ходе отверждения в реакционной системе формируются зоны с различной плотностью поперечного сшивания полиэфиракрилатных цепей. Этот вывод подтверждается результатами исследования кинетики высокотемпературной полимеризации ТГМ-3 импульсным методом ЯМР.

На рис. 2 представлены временные зависимости времен поперечной ядерно-магнитной релаксации T_2 (рис. 2, а) и населенности соответствующих им ансамблей протонов (рис. 2, б) в ходе отверждения ТГМ-3 в тех же условиях. Можно видеть, что полимеризация ТГМ-3 в блоке, как и в пленках, характеризуется наличием индукционного периода, в течение которого в реакционной системе не происходит видимых структурных изменений. Однако значения τ_{ind} при полимеризации ТГМ-3 в тонких пленках (метод ИК-спектроскопии) и в блоке (импульсный метод ядерно-магнитной релаксации) различаются. Значительное возрастание τ_{ind} при полимеризации в блоке обусловлено рядом причин. В их числе возможны действие масштабного фактора, существенно меньшее ограничение доступа в реакционную систему кислорода воздуха, ингибирующего полимеризацию, и др.

Как показывает эксперимент (рис. 2), в течение индукционного периода спад поперечной ядерной намагниченности в образце происходит экспоненциально с единственным временем релаксации T_2^0 . По окончании индукционного периода форма кривых затухания поперечной намагниченности необратимо меняется. При этом на разных этапах отверждения кривые затухания поперечной намагниченности описываются суперпозицией нескольких (2–4) составляющих лоренцевого и гауссового вида с характеристическими временами релаксации T_{2a} , T_{2b} , T_{2c}' и T_{2c} , представленными в порядке их убывания.

Многокомпонентность спада намагниченности в реакционной системе в ходе отверждения ТГМ-3 — следствие ее структурно-кинетической неоднородности, обусловленной образованием микрообластей с различной концентрацией химических и физических узлов [14, 15]. Наличие спектра частот корреляции v_c в сетчатых (как и в линейных) полимерах [15], различие в скоростях химических реакций, а следовательно, и в скоростях формирования узлов в различных микрообластях реакционной системы, а также возможное уширение спектров v_c в ходе полимеризации могут приводить к заметному перекрыванию спектров v_c структур различных типов. Поэтому измеряемые в эксперименте T_2 и соответствующие им P в значительной мере носят характер усредненных релаксационных параметров, а общая картина релаксационного поведения ре-

акционной системы может быть оценена лишь как качественная. Количественная характеристика топологических структур в каждой конкретной микрообласти реакционной системы по концентрации химических и физических узлов будет рассмотрена отдельно.

Ниже представлена предполагаемая идентификация регистрируемых T_2 . Анализ динамики изменения T_2 (и P) в ходе отверждения и сопоставление их значений с представленными в литературе значениями времен поперечной релаксации компонентов в жестких и пластифицированных полимерах позволяет полагать, что T_{2a} (рис. 2, а, кривая 1) характеризует подвижность молекул непрореагировавшего олигомера, выступающего в качестве пластификатора растворимых разветвленных (или редкосшитых) полимерных продуктов. Последние существенно ограничивают подвижность молекул ОЭА (T_{2a} на десятичный порядок и ниже T_2^0). Вполне вероятным представляется также отнесение этой составляющей при $T_2 < 10^4$ мкс и к растворимым в свободном олигомере (или сильно набухшим редкосшитым) продуктам полимеризации, в совокупности с молекулами ТГМ-З составляющим непрерывную среду реакционной системы.

Как видно из рис. 2, а, практически одновременно с T_{2a} , т. е. задолго до полного исчерпания свободного олигомера, в реакционной системе регистрируются времена релаксации T_{2b} , T_{2c}' и T_{2c} , отличающиеся от T_{2a} более чем на 2–3 десятичных порядка и характеризующие сегментальную подвижность фрагментов сетчатых структур ПЭА в порядке возрастания в нем концентрации поперечных связей. Можно принять, что T_{2c} (рис. 2, а, кривая 4) представляет собой время релаксации густосетчатого ПЭА с плотностью спшивания макроцепей, близкой к предельной топологической (значение T_{2c} не меняется во времени); T_{2c}' (рис. 2, а, кривая 3) — характеристическое время релаксации в сетчатых структурах, еще (к моменту времени τ) не достигших своего топологического предела ($T_{2c}' \rightarrow T_{2c}$). Наличие $T_{2c} = 14 - 18$ мкс, типичного для густосшитых непластифицированных полимеров, очевидно, может рассматриваться как свидетельство фазового разделения в реакционной системе уже на ранних стадиях отверждения ОЭА. Появление в релаксационном спектре составляющей $T_{2b} = 10^2 - 10^3$ мкс, типичной для сильно пластифицированных полимеров, очевидно, есть следствие незавершенности фазового разделения и образования макроскопической ($P_b = 0,15 - 0,2$) межфазной области, состоящей из набухших в еще свободном олигомере полимерных цепей с относительно невысокой плотностью поперечного спшивания.

Из рис. 2, а следует, что с началом фазового разделения практически одновременно формируются все три регистрируемые типа сетчатых структур с характеристическими временами релаксации T_{2b} , T_{2c}' и T_{2c} . Рис. 2, б несет информацию об изменении соотношения этих структур во времени. Условно можно выделить два этапа в формировании сетчатой структуры ПЭА.

На первом этапе завершается образование густосетчатого ПЭА ($P_c \rightarrow \text{const}$). При этом накопление густосшитого продукта с T_{2c} (рис. 2, б, кривая 4) протекает во времени линейно и происходит, по-видимому, за счет реакций внутримолекулярной циклизации в структурах с T_{2c}' ($T_{2c}' \rightarrow \rightarrow T_{2c}$) и в межфазной области (частичный переход $T_{2b} \rightarrow T_{2c}' \rightarrow T_{2c}$ или $T_{2b} \rightarrow T_{2c}$), а также присоединения непрореагировавшего ко времени τ олигомера в межфазной области (переход $T_{2a} \rightarrow T_{2b} \rightarrow T_{2c}$, возможно, через промежуточное состояние T_{2c}'). Отметим, что релаксационные параметры дисперсионной среды (T_{2a}) и межфазной области (T_{2b}) на первом этапе меняются незначительно.

На втором этапе отверждения при T_{2c} (и P_c) = const $P_a \rightarrow 0$, а $P_b \rightarrow \text{const}$. При этом регистрируется сильное падение подвижности компонентов непрерывной фазы (T_{2a}) и межфазной области (T_{2b}), которое может быть интерпретировано, очевидно, как результат инверсии фаз в реакционной системе (стадия монолитизации). На завершающих стадиях полимеризации ведущая роль в формировании полимерного тела, по-видимому, принадлежит локализованным в межфазной области реакциям

внутримолекулярной циклизации и поперечного сшивания макроцепей молекулами оставшегося химически не связанным олигомера. Убыль P_c в точности соответствует приросту P_b . Значения T_{2b} заметно снижаются до 60–80 мкс, но никогда не достигают уровня T_{2c} , что указывает на значительную дефектность в упаковке макроцепей в этой фазе полимеризата.

Следствием рассмотренного выше механизма формирования полимерного тела при высокотемпературном отверждении ОЭА является структурная неоднородность конечного продукта, подтверждающаяся также при анализе температурных зависимостей кривых затухания поперечной намагниченности в полностью отвержденном ПЭА. Кривые затухания поперечной намагниченности в области температур выше начала усреднения диполь-дипольных взаимодействий за счет теплового движения кинетических единиц системы представляют собой суперпозицию лоренцевой и гауссовоподобной составляющих. Это дало возможность охарактеризовать подвижность кинетических единиц системы с помощью двух T_2 (T_{2b} и T_{2c}), отвечающих наивероятнейшим временам корреляции сегментального движения в сосуществующих микрообластях.

Температурные зависимости T_{2b} и T_{2c} (рис. 3, а) и P_b и P_c (рис. 3, б) с ростом температуры испытания выходят на плато, что свидетельствует о наличии поперечного сшивания макроцепей ПЭА. Значения T_{2b} и T_{2c} в области плато характеризуют густоту сетки [14] в дискретной и непрерывной микрообластях образца. Соотношение долей этих микрообластей составляет $\sim 0,3/0,7$ соответственно.

В заключение необходимо подчеркнуть, что в отличие или в дополнение к развивающимся в работе [1] представлениям о механизме структурообразования сетчатых ПЭА, экспериментальные данные настоящей работы свидетельствуют о том, что в ходе отверждения уже на стадии фазового разделения (а не только на стадии монолитизации) одновременно с густосетчатой фазой («зернами» [1]) формируется дефектная структура межфазной области, составляющей «межзерновое пространство» [1] в конечном продукте. Существенным представляется также и то, что формирование густосетчатого материала «зерен» полностью заканчивается на стадии инверсии фаз в реакционной системе, т. е. задолго до полного исчерпания химически не связанных олигомеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
2. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
3. Березин М. П., Лагунов В. М., Быкова Г. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 422.
4. Berlin A. A., Zhiltsova L. A., Meshikovskii S. M. // Preprints XX Microsymp. Microcalorimetry of Macromolec. Prigue, 1979. Р. 14.
5. Детерман Г. Гель-проникающая хроматография. М., 1970. 252 с.
6. Методы анализа акрилатов и метакрилатов: Практическое руководство. М., 1972. С. 184.
7. Могилевич М. М., Удалова А. В., Калякина М. И. // Лакокрасочн. материалы и их применение. 1972. № 3. С. 47.
8. Hahn E. L. // Phys. Rev. 1950. V. 8. № 4. P. 580.
9. Carr H. Y., Purcell E. M. // Phys. Rev. 1954. V. 94. № 3. P. 630.
10. Meiboom S., Gill D. // Rev. Sci. Instrum. 1958. V. 29. № 8. P. 688.
11. Bergmann K., Schmiedberger H. // Colloid Polymer Sci. 1980. V. 258. № 1. Р. 24.
12. Берлин А. А., Вольфсон С. А., Ениколовян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. 320 с.
13. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Карапетян З. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.
14. Гоглиб Ю. А., Лизшиц М. М., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2297.
15. Charlesby A. // V Tihany Symp. Radiat. Chem. V. 2. Budapest, 1983. Р. 843.

Институт химической физики
АН СССР

Казанский инженерно-строительный
институт

Поступила в редакцию
23.XII.1986

**HIGH-TEMPERATURE CURING OF OLIGOETHERACRYLATE.
STRUCTURE-KINETIC ASPECT**

**Kotova A. V., Lantsov V. M., Abdurakhmanova L. A.,
Mezhikovskii S. M.**

S u m m a r y

High-temperature inhibited polymerization of oligoetheracrylate has been studied by IR-spectroscopy and impulse nuclear magnetic relaxation methods. The obtained data permit to elucidate the microheterogeneous model of three-dimensional radical-initiated polymerization of oligoetheracrylate. Structural heterogeneity of network polyetheracrylate is grounded in the course of curing already on the stage of microphase separation in the reaction system. The defective macroscopic interphase is formed practically simultaneously with the microphase characterized by the maximal density of macrochains packing (not on the stage of phase inversion). Phase inversion in the reaction system completely depresses the growth of the microphase having the crosslinking density close to the limit topological one.