

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ ПРЕДЫСТОРИИ
И ТЕМПЕРАТУРНО-КОНЦЕНТРАЦИОННЫХ РЕЖИМОВ
НА КИНЕТИКУ ОТВЕРЖДЕНИЯ
ТРИОКСИЭТИЛЕН- α , ω -ДИМЕТАКРИЛАТА
И СТРУКТУРУ ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ СЕТЧАТОГО
ПОЛИМЕРА**

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

Исследована высокотемпературная ингибиционная полимеризация ТГМ-3 и структура получаемых сетчатых полимеров, а также особенности структуры материала, получаемого в условиях ограниченного доступа кислорода воздуха. Рассмотрено влияние времени предварительного хранения исходного олигомера, дозировки пигментаторов предполимеризации и последующей полимеризации, температурного режима отверждения на механизм структурообразования и структуру получаемых полимеров в методическом и практическом аспектах. Экспериментальные данные, полученные методами ИК-спектроскопии и импульсной ядерно-магнитной релаксации удовлетворительно согласуются между собой и интерпретируются с привлечением микрогетерогенной модели трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА и модели послойной окислительной полимеризации ОЭА.

Известно [1–4], что комплекс эксплуатационных характеристик композиционных материалов, получаемых высокотемпературным химическим отверждением смесей линейных ВМС с полифункциональными полимеризационноспособными олигомерами, в том числе и ОЭА, сложным образом зависит от параметров процесса отверждения (температуры, концентрации ингибитора предполимеризации, дозировки и природы инициатора полимеризации). Известно также, что кинетика отверждения полимер-олигомерных систем определяется не только указанными выше факторами, но и существенным образом зависит от времени и условий предварительного хранения композиций [5, 6].

Поскольку полимер-олигомерные композиционные материалы гетерогенны [3, 4], можно полагать, что механизм формирования их морфологической структуры, а следовательно, и комплекс эксплуатационных свойств, будут во многом определяться структурно-кинетическими особенностями трехмерной радикально-инициированной полимеризации реакционноспособного компонента. Наиболее важная из них (в свете механизма структурообразования) — практически одновременное протекание процесса превращения двойных связей олигомера и фазового разделения, обусловливающих структурно-кинетическую неоднородность полимеризата уже на самых ранних стадиях отверждения [7]. При этом наличие в исходном ОЭА ингибитора предполимеризации заметно тормозит формирование надмолекулярных частиц [8], а его дозировка, как и инициатора полимеризации, в исходном ОЭА определяют параметры морфологической структуры конечного продукта превращения — сетчатого полиэфиракрилата (ПЭА) [7].

Эти принципиальные выводы базируются на результатах исследования полимеризации ОЭА при температурах отверждения $\leq 90^\circ$, что существенно ниже температуры основного α -перехода образующегося в ходе отверждения густосетчатого ПЭА [7], тогда как подавляющее большин-

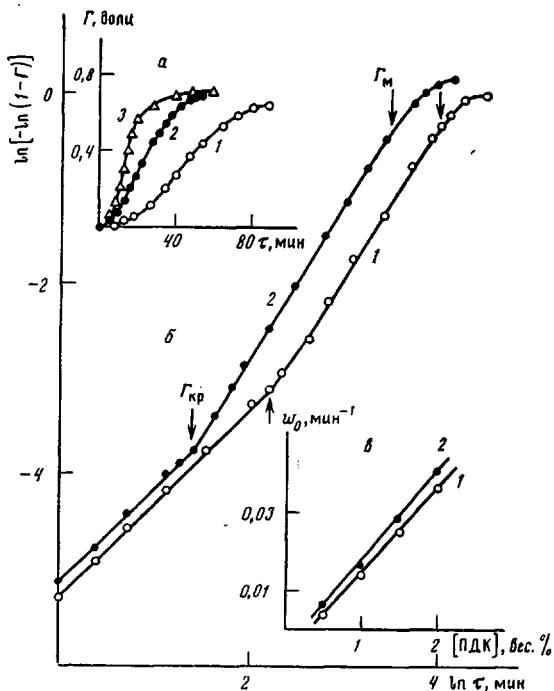


Рис. 1. Кинетика полимеризации ТГМ-3 при 110°: а – зависимость глубины превращения двойных связей олигомера Γ от времени нагревания τ при $\tau_0=0$ (1), 5 (2) и 20 сут (3), инициатор – 0,5 вес.% ПДК, ингибитор – 0,007 вес.% гидрохинона; б – трансформация этих кинетических кривых при $\tau_0=0$ с $n=1,6$ (1) и 5 сут с $n=1,8$ (2) в координатах модифицированного уравнения Аврами; в – зависимость начальной скорости полимеризации w_0 от концентрации ПДК при $\tau_0=0$ (1), и 5 сут (2), ингибитор – 0,007 вес.% гидрохинона. Стрелками на кривых здесь и далее указаны Γ_{kp} и Γ_m , соответствующие началу фазового разделения и инверсии фаз в реакционной системе

ство технологических схем получения полимер-олигомерных композитов предусматривает использование высокотемпературных (110–180°) режимов переработки исходных смесей.

Ранее было показано, что высокотемпературная термоокислительная полимеризация ОЭА в отсутствие специально вводимых вещественных инициаторов [9] и в их присутствии [10] характеризуется возникновением структурно-кинетической неоднородности продуктов полимеризации, обусловленной фазовым разделением компонентов, задолго до полного исчерпания свободного олигомера. Эта неоднородность сохраняется вплоть до глубоких стадий отверждения и имеет место в конечном продукте. Цель данной работы – на примере одного из наиболее распространенных олигомеров класса ОЭА триоксиэтилен- α,ω -диметакрилата (ТГМ-3) изучить влияние предварительного хранения ОЭА, дозировок инициатора полимеризации и ингибитора предполимеризации, а также температуры отверждения на соотношение скоростей собственно химической реакции превращения двойных связей и фазового разделения в ходе отверждения, а также на структуру конечного ПЭА.

Объекты и методы исследования не отличались от описанных в работах [9, 10].

Как правило, в технологической цепи получения композиционных полимер-олигомерных материалов и зачастую материалов на основе только ОЭА этапу отверждения предшествует достаточно длительное (от одних суток до нескольких месяцев) предварительное хранение исходных олигомеров и их композиций. На рис. 1, а в координатах глубина превращения Γ – время реакции τ приведены кинетические кривые полимеризации ТГМ-3, содержащего остаточный ингибитор (0,007 вес.% гидрохинона) и инициатор (0,5 вес.% перекиси дикумилла (ПДК)), свежеперегнанного

и подвергнутого предварительному хранению (экспозиции) при комнатной температуре и открытом доступе воздуха.

Как можно видеть, величина индукционного периода $\tau_{\text{инд}}$ снижается по мере увеличения времени экспозиции τ_s и достигает нуля при $\tau_s \geq 5$ сут. При этом начальная скорость полимеризации w_0 несколько возрастает. Следует отметить, что и при полном исчезновении индукционного периода (при $\tau_s \geq 5$ сут), последующая полимеризация сохраняет характер ингибионной реакции. На это, согласно работе [11], указывает тот экспериментальный факт, что w_0 пропорциональна первой степени концентрации ПДК и при $\tau_s=0$, и при $\tau_s=5$ сут (рис. 1, б).

Влияние предварительного хранения ТГМ-3, содержащего остаточный ингибитор и инициатор полимеризации, распространяется не только на кинетические параметры начальных стадий отверждения ($\tau_{\text{инд}}$ и w_0), но и на механизм структурообразования на средних и глубоких стадиях превращения ОЭА. Об этом свидетельствуют результаты анализа кинетики полимеризации ТГМ-3 при разных τ_s в координатах модифицированного уравнения Аврами $\ln[-\ln(1-\Gamma)] = f(\ln \tau)$, базирующегося на модели растущих гетерогенных частиц¹ (рис. 1, б). Ранее [10] было показано, что процесс высокотемпературного отверждения свежеперегнанного ($\tau_s=0$) ТГМ-3, содержащего остаточный ингибитор и инициатор полимеризации, можно формально рассматривать как трехстадийный.

На первой стадии скорость химического превращения намного превышает скорость фазового разделения, т. е. процесс протекает практически в гомогенной среде раствора полимерных продуктов или макрогеля, набухшего в свободном олигомере. Значение параметра n , характеризующего соотношение гомогенной и гетерогенной составляющих полимеризационного процесса и определяемого как тангенс угла наклона прямолинейного участка кинетической кривой к оси $\ln \tau$, на этой стадии не превышает 1,0.

Вторая стадия отверждения свежеперегнанного ТГМ-3 характеризуется частичной локализацией химической реакции на поверхности сформировавшихся при фазовом разделении твердых частиц ПЭА ($n=1,6$) и начинается по достижении критической глубины превращения Γ_{kp} , при которой значения n становятся заметно выше 1,0 (интерпретируется как начало фазового разделения).

Наконец, третья стадия — сращивание твердых частиц сетчатого ПЭА по периферийным зонам («монолитизация», по терминологии работ [7, 12]), приводящее к инверсии фаз в реакционной системе, наступает при $\Gamma=\Gamma_m$, когда значения n начинают заметно снижаться. (В данном случае $\Gamma_m=0,5$). Эта стадия характеризуется падением общей скорости полимеризации, при этом $n \rightarrow 0$.

Как видно из рис. 1, б, увеличение τ_s приводит к сокращению протяженности первой стадии процесса (Γ_{kp} снижается от 0,04 при $\tau_s=0$ до 0,025 при $\tau_s=5$ сут), а на второй стадии — к увеличению доли реакций, протекающих по гетерогенному механизму (при 110° значения n возрастают от ~1,6 при $\tau_s=0$ до ~2,0 при $\tau_s=20$ сут).

В общем случае влияние τ_s на кинетику полимеризации ОЭА может быть обусловлено рядом параллельно протекающих при хранении образцов процессов. В их число входят частичный распад инициатора и расходование ингибитора, а также накопление в условиях открытого доступа кислорода воздуха олигомерных перекисей, выступающих впоследствии в качестве инициаторов высокотемпературной полимеризации. К исчезновению периода индукции и ускорению полимеризационного процесса в целом, включая и начальные стадии, приводят как рост τ_s , так и увеличение содержания ПДК. Действительно, уже при $[\text{ПДК}]=1,0$ вес. % $\tau_{\text{инд}}=0$, даже если $\tau_s=0$. Однако, как показал эксперимент, в отсутствие специально введенного инициатора $\tau_{\text{инд}}$ оказывается практически независимой от τ_s в диапазоне $0 < \tau_s < 20$ сут и составляет не менее 2–3 ч даже

¹ Правомочность такого подхода к рассмотрению структурно-кинетических особенностей трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА убедительно показана в работах [7, 8].

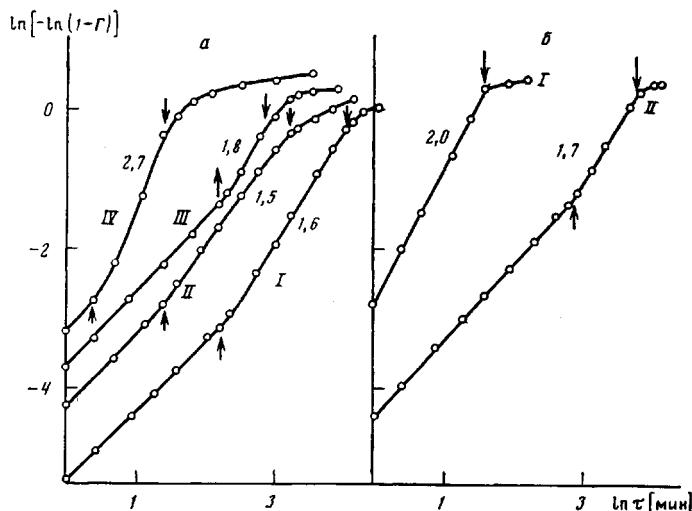


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 в координатах модифицированного уравнения Аврами при 110°. а: $\tau_0=0$; $[ПДК]=0,5$ (I); 1,0 (II); 1,5 (III) и 2,0 вес.% (IV); ингибитор — 0,007 вес.% гидрохинона; б: $\tau_0=2$ г при концентрациях гидрохинона 0,007 (I) и 0,027 вес.% (II), инициатор — 0,5 вес.% ПДК. Цифры у кривых — значения n . Стрелки, направленные вверх — граница G_{kp} , вниз — G_m

при $T_{\text{отв}}=150^\circ$. Это дает возможность пренебречь вкладом олигомерных перекисей в инициирование полимеризации. Более того, характер изменения G_{kp} в зависимости от $[ПДК]$ оказывается принципиально отличным от наблюдавшегося при варьировании τ_0 .

Как видно из рис. 2, а увеличение $[ПДК]$ (что тождественно росту числа активных центров, инициирующих полимеризацию) способствует образованию на первой стадии процесса разветвленных растворимых или редкосшивых набухших в олигомере продуктов реакции, что на кинетической кривой проявляется как возрастание протяженности начального прямолинейного участка с $n=1,0$ и G_{kp} , например, от 0,04 при $[ПДК]=-0,5$ вес.% до 0,25 при $[ПДК]=1,5$ вес.%. Следует отметить, однако, что зависимость $G_{kp}=f([ПДК])$ имеет экстремальный характер. Так, при $[ПДК]>1,5$ вес.% величина G_{kp} существенно снижается (при $[ПДК]=-2,0$ вес.% $G_{kp}=0,06$, рис. 2, а, кривая 4). При этом значения n на второй стадии полимеризационного процесса сравнительно быстро достигают величины 2,7—3,0, т. е. вклад гомогенных реакций оказывается очень мал.

Причины практически скачкообразного перехода от гомогенного к гетерогенному механизму полимеризации в узком диапазоне концентраций инициатора $1,5 < [ПДК] < 2,0$ вес.% пока остаются неясными. Можно лишь предполагать, что при высоких скоростях инициирования обособление продуктов реакции в отдельную фазу уже на ранних стадиях отверждения происходит путем агрегации макрорадикалов, образующихся с высокой скоростью и в большом количестве. Вполне вероятным представляется также, что в ходе отверждения в этих условиях происходит формирование новых гетерогенных частиц. Появление новых частиц ПЭА означает резкое увеличение эффективной поверхности, на которой преимущественно локализуется химическая реакция, а следовательно, можно ожидать и роста значений n .

Идентичны по характеру воздействия на полимеризационный процесс увеличение времени предварительного хранения и снижение концентрации ингибитора в исходном олигомере (что тождественно расходованию ингибитора в процессе хранения композиций). Этот вывод следует из со-поставления кинетических кривых полимеризации ТГМ-3, подвергнутого предварительному хранению в отсутствие (рис. 2, б, кривая I) и в присутствии дополнительного введенного ингибитора (рис. 2, б, кривая II). Можно видеть, что при $\tau_0 \geq 2$ г в присутствии дополнительного введенных

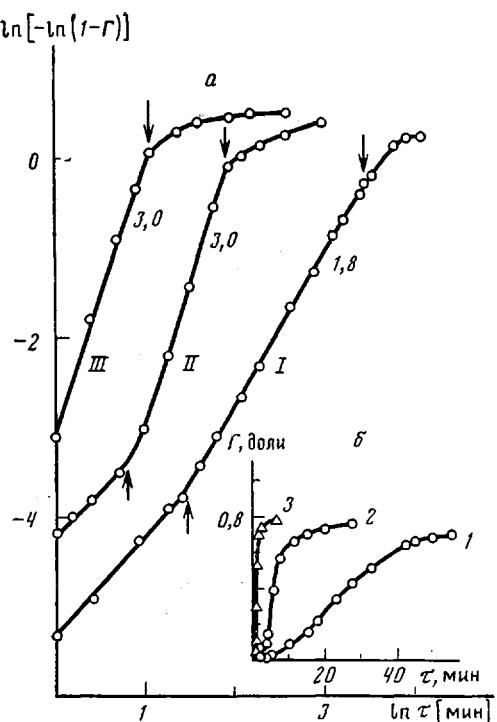


Рис. 3. Кинетика полимеризации ТГМ-3 при $\tau_0=5$ сут и $[ПДК]=0,5$ вес. %:
 а — кинетические кривые в координатах модифицированного уравнения
 Аврами при $T_{отв}=110$ (I), 130 (II) и 150° (III), ингибитор — 0,007 вес. %
 гидрохинона (цифры у кривых — значения n); б — зависимость Γ от τ
 при $T_{отв}=110$ (1), 130 (2) и 150° (3)

0,02 вес. % гидрохинона величина Γ_{kp} составляет 0,25, а n на второй стадии полимеризации $\sim 1,7$, тогда как для олигомера, не содержащего добавок ингибитора, по истечении того же срока предварительного хранения начальный участок кинетической кривой с $n=1,0$ полностью вырождается, и с самого начала вплоть до инверсии фаз полимеризация проходит с $n=2,0$.

Таким образом, совокупность рассмотренных выше экспериментальных данных позволяет принять, что при хранении ОЭА, содержащих инициатор высокотемпературной полимеризации и ингибитор предполимеризации, преимущественно протекают процессы частичного распада инициатора и расходования ингибитора радикальных реакций. Это изменяет характер структурных превращений в ходе последующего отверждения. Варьирование τ_0 представляет собой способ регулирования скорости достижения начала фазового разделения в реакционной системе и степени приближения процесса формирования структуры ПЭА к модели растущих гетерогенных частиц.

Другой способ регулирования механизма формирования структуры сетчатого ПЭА в ходе отверждения при заданных концентрациях инициатора и ингибитора в исходном олигомере состоит в варьировании температуры отверждения. Из рис. 3 следует, что при одновременной интенсификации полимеризационного процесса в целом увеличение $T_{отв}$ приводит к постепенному вырождению первой стадии (сокращение протяженности начального прямолинейного участка кинетической кривой с $n=1,0$). Более того, увеличение $T_{отв}$ обеспечивает на второй стадии (а при 150° практически с самого начала отверждения) полное подавление гомогенных реакций. Так, при 130° по достижении Γ_{kp} полимеризация проходит с $n=3,0$ (рис. 3, а), что соответствует максимальной степени приближения к модели растущих гетерогенных частиц. Наблюдаемые по мере роста $T_{отв}$ изменения характера полимеризации ТГМ-3, очевидно, главным образом связаны с интенсификацией молекулярно-сегментального

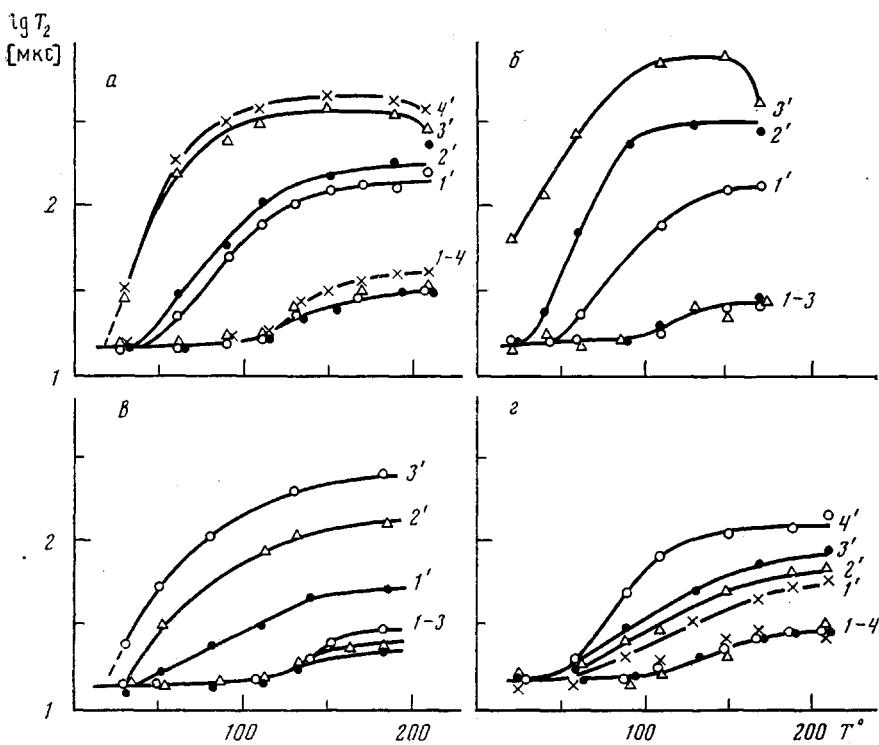


Рис. 4. Температурные зависимости характеристических времен поперечной ядерно-магнитной релаксации T_{2b} ($1'-4'$) и T_{2c} ($1-4$) в отверженном ПЭА. а — отверждение при 150° в присутствии 0,007 вес.% гидрохинона 0,5 (1, $1'$); 1,0 (2, $2'$); 1,5 (3, $3'$) и 2,0 вес.% ПДК (4 , $4'$); б — отверждение при 150° в присутствии 0,5 вес.% ПДК и 0,007 (1, $1'$), 0,017 (2, $2'$), 0,027 вес.% гидрохинона (3 , $3'$); в — отверждение в присутствии 0,5 вес.% ПДК и 0,007 вес.% гидрохинона при 110 (1, $1'$), 130 (2, $2'$), 150° (3, $3'$); г — отверждение при 150° в присутствии 0,5 вес.% ПДК и 0,007 вес.% гидрохинона и объемной доле удаленного слоя с поверхности образца 0 (1, $1'$), 0,2 (2, $2'$), 0,3 (3, $3'$) и 0,45 (4, $4'$)

движения компонентов реакционной системы при температурах, близких или превышающих температуру стеклования образующегося ПЭА.

Увеличение температуры частично устраняет диффузионные ограничения, препятствующие протеканию процессов фазового разделения компонентов, и ускоряет формирование полимерных продуктов с наиболее компактной упаковкой макрочепей. В результате инверсия фаз в реакционной системе, приводящая к торможению полимеризационного процесса [7, 10], наступает при более высоких глубинах превращения двойных связей. Γ_m возрастает от $\sim 0,5$ при $T_{\text{отв}}=110^\circ$ до $\sim 0,65$ при $T_{\text{отв}}=150^\circ$. В свою очередь это приводит к тому, что в конечном продукте достигаются более высокие значения предельных глубин превращения Γ_∞ . Так, при $T_{\text{отв}}=150^\circ$ $\Gamma_\infty=0,78-0,8$, тогда как при $T_{\text{отв}}=110^\circ$ $\Gamma_\infty=0,65-0,7$ (рис. 3, б).

В соответствии с представлениями о трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА как о процессе преимущественного роста микрогетерогенных частиц в их приповерхностном слое [7], следовало ожидать, что структура ПЭА, образующегося на завершающих стадиях отверждения, т. е. после инверсии фаз в полимеризате, окажется существенно более дефектной по сравнению с формирующейся до инверсии фаз. Это предположение подтверждается результатами исследования структуры полностью отверженных образцов импульсным методом ЯМР.

Кривые затухания поперечной ядерной намагниченности в области температур, при которых усреднение диполь-дипольных взаимодействий происходит за счет активизации теплового движения кинетических единиц системы, представляют собой суперпозицию лоренцевой и гауссовоподобной компонент с существенно различными характеристическими време-

нами поперечной ядерно-магнитной релаксации T_{2b} и T_{2c} . Тот факт, что температурные зависимости T_{2b} и T_{2c} (рис. 4) по мере роста температуры испытания выходят на плато, указывает на наличие поперечного сшивания макроцепей ПЭА. Поскольку в сетчатых (как и в линейных) полимерах [13] имеются широкие спектры времен корреляции сегментального движения, измеряемые T_{2b} и T_{2c} следует рассматривать как отвечающие наивероятнейшим временам корреляции сегментального движения в двух (по крайней мере) микрообластях с различной мольной концентрацией поперечных сшивок [13, 14].

Соотношение весовых долей этих двух микрообластей с существенно разными релаксационными свойствами, определяемых по величинам населенности протонами P регистрируемых T_2 , зависит от условий отверждения и главным образом от $T_{\text{отв}}$. Так, в образце ПЭА, отверженном при 110° , $P_b/P_c=0,3/0,7$, а при $T_{\text{отв}}=150^\circ$ весовая доля микрообластей, характеризуемых временем релаксации $T_{2c}(P_c)$ возрастает до $0,8-0,85$. Уместно отметить здесь, что аналогичный характер имеет зависимость $\Gamma_m=f(T_{\text{отв}})$, соответствующих стадии монополитизации. При этом варьирование концентраций инициатора и ингибитора в олигомере при $T_{\text{отв}}=\text{const}$ не сказывается на величине соотношения P_b и P_c , так же как и на значении Γ_m . Как видно из рис. 4, значение T_{2c} остается практически неизменным во всем исследованном интервале концентраций ингредиентов исходной системы и в диапазоне температур отверждения $110-150^\circ$.

Указанные выше результаты в совокупности с представленными ранее [10] дают основание полагать, что T_{2c} характеризует подвижность кинетических единиц системы в микрообластях с плотностью поперечного сшивания макроцепей ПЭА, близкой к предельной топологической. Эти микрообласти входят в состав дискретной фазы густосетчатого ПЭА («зерен», по терминологии работы [7]). Их весовая доля определяется скоростью фазового разделения компонентов, которая в свою очередь является функцией температуры и не зависит от дозировки инициирующих и ингибирующих агентов в исследованном диапазоне концентраций последних. T_{2b} отражает релаксационное поведение кинетических единиц системы в межфазной области [10], характеризующейся наименее совершенной структурой ПЭА («межзерновом пространстве», [7]). Концентрирование в ней остатков инициатора и ингибитора имеет своим следствием накопление дефектов в виде концов макроцепей, образующихся при рекомбинации макрорадикалов и обрыве на ингибиторе. Вместе с возрастанием концентрации различного рода инертных примесей (например, остатков растворителя, продуктов химического превращения инициатора, ингибитора и прочих примесей) это обусловливает дефектность ПЭА, формирующегося на завершающих стадиях процесса отверждения.

Как показывает эксперимент, именно межфазная область претерпевает наиболее существенные изменения при варьировании параметров полимеризационного процесса. Действительно, значения T_{2b} в области плато на $0,5-1,0$ десятичных порядка оказываются выше T_{2c} , а температура начала роста T_{2b} (т. е. температура стеклования T_c^n , определяемая импульсным методом ядерно-магнитной релаксации) — на $60-80^\circ\text{C}$ ниже температуры начала роста T_{2b} . Значения T_{2b} оказываются тем выше, а T_c^n тем ниже, чем больше дозировка инициатора (рис. 4, а) и ингибитора (рис. 4, б) в исходном олигомере. Частичное устранение диффузионных запретов процессам фазового разделения с ростом $T_{\text{отв}}$, несмотря на снижение доли «межзернового пространства» в объеме образца, приводит к возрастанию дефектности последнего из-за более полного вытеснения в него реакционноспособных и химически инертных примесей. Как видно из рис. 4, в, высота плато на кривых $T_{2b}=f(T)$ оказывается тем выше, чем выше $T_{\text{отв}}$.

Отверждение ОЭА в условиях хотя и ограниченного доступа кислорода воздуха с поверхности образца все же не исключает влияние последнего на полимеризационный процесс и структуру образующегося ПЭА. На рис. 4, г представлены температурные зависимости T_{2b} и T_{2c} , определяемых в образце ПЭА, полученного блочной полимеризацией ТГМ-3 при

150°, по мере удаления его поверхностного слоя. Можно видеть, что диффузия кислорода воздуха не затрагивает областей густосетчатого ПЭА с максимальной плотностью упаковки макроцепей («зерен»), характеризуемых временем релаксации T_{2c} ($T_{2c}=\text{const}$ в пределах всего объема образца), однако весовая доля этих микрообластей в образце снижается практически пропорционально объемной доле удаленного слоя ϕ . Так, при $\phi=0 P_c=0,8$, тогда как при $\phi=0,45$ величина P_c составляет лишь ~0,6. Одновременно с возрастанием весовой доли «межзернового пространства» (или материала прослоек между «зернами») по мере углубления в образец снижается уровень его дефектности, о чем свидетельствует существенное уменьшение T_{2b} , т. е. в целом материал становится структурно однороднее.

Нет сомнения в том, что наблюдаемый характер изменения релаксационных свойств ПЭА по мере удаления от границы раздела олигомер — воздух есть результат различия кислородных режимов процесса отверждения в разных слоях образца. Кинетика окислительной полимеризации ОЭА подробно рассмотрена в монографии [15]. Там же показано, что несмотря на общность закономерностей трехмерной радикально-инициированной полимеризации ОЭА, протекающей в отсутствие или в присутствии кислорода, последний оказывает существенное влияние на параметры морфологической структуры и молекулярную подвижность макроцепей в полимерах на их основе. Однако именно импульсный метод ЯМР позволил дифференцировать влияние кислорода на различные компоненты микроструктуры сетчатого ПЭА и выявил наибольшую чувствительность к воздействию кислорода в ходе отверждения дефектного материала «межзернового пространства».

В присутствии кислорода уменьшаются длины полимерных цепей, изменяется их гибкость вследствие включения в цепи связей С—О—О—С и С—О—С, кроме того происходит деструкция полимерных сеток [15]. Следовательно, изменяются свобода молекулярных движений, густота полимерной сетки, возможность агрегирования молекулярных цепей, т. е. тех факторов, которые в значительной мере определяют скорость и полноту фазового разделения компонентов реакционной системы в ходе отверждения. Тот факт, что структура микрогетерогенных частиц густосетчатого ПЭА остается неизменной во всех слоях блока, дает основание полагать, что наиболее интенсивно указанные изменения происходят в периферийной зоне этих частиц, составляющей после инверсии фаз в реакционной системе материал прослоек. При этом чем больше глубина окислительных превращений, т. е. чем ближе рассматриваемый слой к границе олигомер — воздух, тем выше оказывается скорость и полнота фазового разделения, а значит тем меньше доля материала прослоек и выше концентрация в нем различного рода дефектов. Свидетельством тому является наличие градиента плотности поперечного сшивания макроцепей в межзерновом пространстве, нормального к поверхности образца, и обратного ему градиента доли межзернового пространства в объеме образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Берлин А. А., Межиковский С. М. // Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1976. Т. 21. № 5. С. 531.
2. Муратова Л. Н., Акутин М. С., Ильин С. Н. // Пласт. массы. 1983. № 10. С. 11.
3. Межиковский С. М. // Каучук и резина. 1985. № 11. С. 40.
4. Липатов Ю. С., Межиковский С. М., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Френкель Р. Ш., Васильченко Е. И., Серебра Ю. С., Мальчевская Т. Д. // Композиционные полимерные материалы. Вып. 28. Киев, 1986. С. 31.
5. Жильцова Л. А., Межиковский С. М., Чалых А. Е. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 587.
6. Берлин А. А., Жильцова Л. А., Межиковский С. М. // Коллоид. журн. 1978. Т. 40. № 3. С. 595.
7. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 232.
8. Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Карапетян З. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 10. С. 2239.

9. Ланцов В. М., Задонцев Б. Г., Ярошевский С. А., Абдрахманова Л. А., Кустовская Л. И., Котова А. В., Чалых А. Е., Межиковский С. М. // Пласт. массы. 1984. № 5. С. 13.
10. Котова А. В., Ланцов В. М., Абдрахманова Л. А., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1761.
11. Берлин А.Л. А.Л., Вольфсон С. А., Ениколопян Н. С. Кинетика полимеризационных процессов. М., 1978. 320 с.
12. Березин М. П., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1872.
13. Charlesby A. // 5-th Tihany Symp. Radiat. Chem. V. 2. Budapest, 1983. Р. 843.
14. Готлиб Ю. А., Лившиц М. М., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Балакина Н. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2297.
15. Могилевич М. М. Окислительная полимеризация в процессах пленкообразования. Л., 1977. 176 с.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.XII.1986

Казанский инженерно-строительный
институт

**INFLUENCE OF PREHISTORY AND TEMPERATURE-CONCENTRATION
REGIMES ON KINETICS OF CURING OF TRIOXYETHYLENE- α ,
 ω -DIMETHACRYLATE AND STRUCTURE
OF FORMED NETWORK POLYMER**

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

S u m m a r y

High-temperature inhibited polymerization of TGM-3 and structure of obtained network polymers and features of the structure of the material synthesized in conditions of limited access for air has been studied. Influence of time of preliminary storage of initial oligomer, dosage of inhibitors of prepolymerization and subsequent polymerization, temperature regime of curing on the mechanism of structurization and structure of obtained polymers is discussed. The experimental data obtained by IR-spectroscopy and impulse nuclear magnetic relaxation satisfactory coincide and are interpreted in the framework of microheterogeneous model of three-dimensional radical-initiated polymerization of oligoetheracrylate and the model of layer oxidative polymerization of oligoetheracrylate.