

О МЕХАНИЗМЕ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТИ В ПОЛИМЕРНЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТАХ

**Семянников В. А., Бельговский И. М., Голиков И. В.,
Могилевич М. М.**

В процессе радикальной полимеризации олигоэфиракрилатов (ОЭА), как показано на примере диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) методом светорассеяния [1], реакционная среда претерпевает следующую эволюцию: олигомер \rightarrow раствор полимера в олигомере \rightarrow гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки \rightarrow гель с гетерогенными полимерными зернами в узлах той же сетки \rightarrow микрогетерогенное полимерное тело. Как полагают, зародыши новой полимерной фазы — твердые, плотно сшитые ядра клубков (зерен) формируются в результате процессов локального стеклования густосшитых областей и микросинерезиса низкомолекулярных компонентов в редкосетчатые области [1, 2].

В настоящем сообщении представлены результаты изучения изменения интенсивности светорассеяния в переменном температурном поле в процессе полимеризации ТГМ-3 и совместимости олигомера ТГМ-3 с растворимыми и нерастворимыми продуктами его полимеризации. Работа имеет целью выявить вклад процессов микросинерезиса и локального стеклования в формирование микрогетерогенной структуры сетчатых полимеров на основе ОЭА.

Метод светорассеяния в переменном температурном поле избран для идентификации процесса синерезиса олигомера при полимеризации ТГМ-3 по следующим соображениям. Изменение температуры в условиях синерезиса должно изменять совместимость густосетчатого полимера с олигомером и другими низкомолекулярными компонентами, а также условия равновесного набухания сетки [3, 4]. В свою очередь, это должно отразиться на интенсивности светорассеяния, поскольку последняя коррелирует в первую очередь с образованием в системе границы раздела фаз разной химической природы, а также с концентрацией, размерами и плотностью полимерных зерен [1]. Так, при поликонденсации эпоксидных олигомеров в условиях микросинерезиса наблюдалось падение интенсивности светорассеяния с ростом температуры (отрицательный температурный коэффициент интенсивности светорассеяния) [5].

Способ очистки и характеристики ТГМ-3 и ДАК соответствовали описанным в работе [6, с. 54, 74]. Регистрацию интенсивности светорассеяния при полимеризации ТГМ-3 и обсчет результатов проводили по известной методике [1]. Температуру в реакционной ячейке изменяли «пилюобразно» в интервале 323–333 (рис. 1, а) и 316–336 К (рис. 1, б и 2). Растворимые разветвленные продукты полимеризации ТГМ-3 (β -полимеры) получены по методике, описанной в работе [7], их ММ определяли методом ГПХ на гель-хроматографе «Уотерс-200» с элюентом ТГФ при скорости элюирования 1 мл/мин [8].

Динамика изменения приведенной интенсивности светорассеяния R для различных углов наблюдения при полимеризации ТГМ-3 в переменном температурном поле представлена на рис. 1. В общем для зависимости $R=f(t)$ характерные такие же периоды, которые были установлены ранее, когда полимеризацию ТГМ-3 проводили при постоянной температуре [1]. Первый период слабого роста R , обусловленный возникновением и увеличением количества слабо сшитых полимерных клубков, сменяется периодом резкого роста интенсивности светорассеяния. Это явление, вероятнее всего, обусловлено массовым образованием и разрастанием ядер полимерных зерен (резкой дифференциацией материала полимерных клубков и возникновением микрогетерогенности реакционной среды). Следующий период резкого падения величины R с последующим выходом кривой $R=f(t)$ на плато трактуется как следствие изменения природы рассеивающих центров: к этому времени основными рассеивателями становятся флуктуации плотности олигомера в межзерновом пространстве, а не полимерные зерна, распределенные в олигомере.

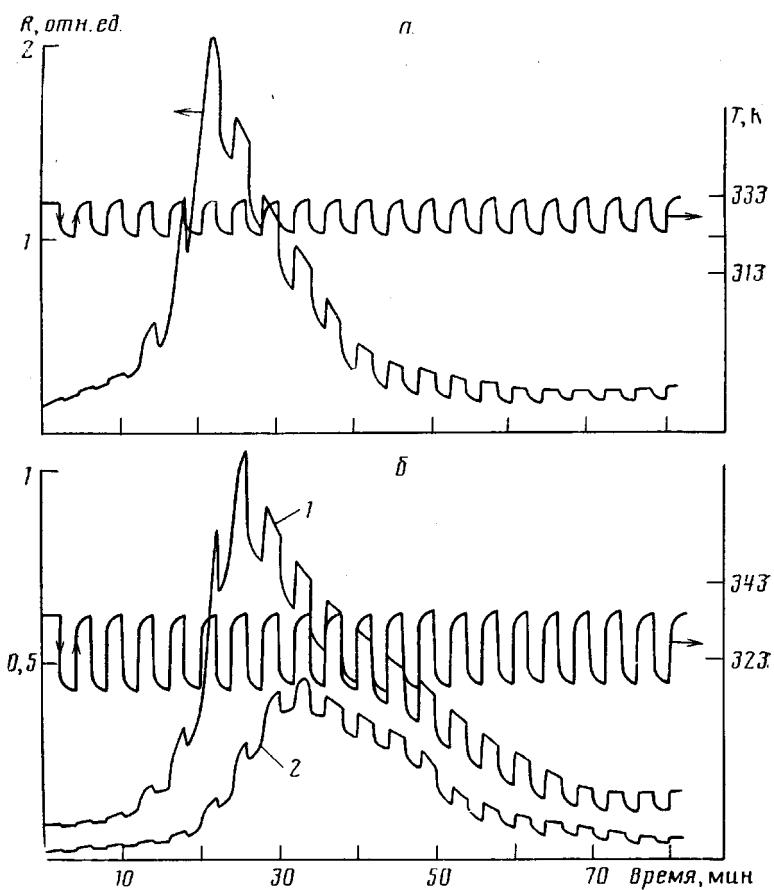


Рис. 1. Изменение приведенной интенсивности светорассеяния R в процессе полимеризации ТГМ-3 в переменном температурном поле. Угол наблюдения ϕ : а – 50°, б – 60° (1) и 90° (2)

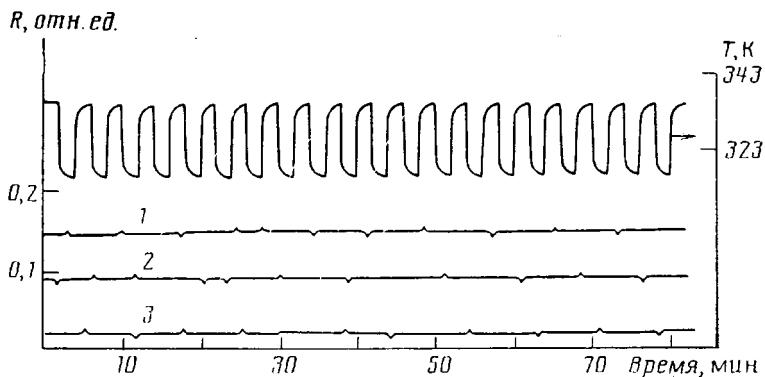


Рис. 2. Изменение приведенной интенсивности светорассеяния R олигомера ТГМ-3 в переменном температурном поле. Угол наблюдения ϕ 50 (1), 60 (2) и 90° (3)

Отклик на кривой $R=f(t)$ на изменение температуры, независимо от угла наблюдения и глубины превращения от $\Gamma \rightarrow 0$ вплоть до полного завершения полимеризации ($\Gamma_{\text{пр}}$), всегда проявляется следующим образом: падение температуры вызывает практически одновременное уменьшение интенсивности светорассеяния и, наоборот, рост температуры сопровождается ее резким увеличением. Относительная величина колебания R с изменением температуры меняется от 10–15% (от базового

уровня) при малых Γ до 20–30% в период автоускорения полимеризации. Такой характер изменения R не может быть отнесен к изменению оптических параметров используемой ячейки с температурой: тепловому расширению ячейки, зависимости инкрементов показателей преломления ампулы и иммерсии от температуры и т. п. Контрольные опыты с ТГМ-3 показали, что температурные перепады не изменяют уровень интенсивности светорассеяния олигомера, в котором не протекает полимеризация (рис. 2).

Наблюдаемую динамику изменения интенсивности светорассеяния в ее взаимосвязи с изменением термодинамических условий среды можно трактовать различно, в зависимости от того, протекает ли в системе χ -или v -синерезис. Предполагая наличие χ -синерезиса, необходимо учитывать, что при ВКТС или НКТС происходит разделение фаз. Соответственно, в первом случае растворимость полимера в олигомере с повышением температуры улучшается, а во втором ухудшается [3, с. 280]. Некоторую информацию о наличии или отсутствии χ -синерезиса может дать исследование термодинамической устойчивости при разных температурах смеси олигомера ТГМ-3 с растворимым разветвленным β -полимером. Для растворов β -полимера с $M \approx 1 \cdot 10^4$ и концентрации 10–25 вес.% в толуоле, ксиоле и ацетоне наблюдается ВКТС при 263–273 К. Раствор, стабильный при 293 К, через 2–3 мин после охлаждения до 263 К расслаивается на две фазы, а при обратном изменении температуры и легком перемешивании вновь образуется гомофазный раствор. Для растворов β -полимера в олигомере ТГМ-3 в том же интервале концентраций при изменении температуры от 333 до 263 К расслоения раствора не наблюдается. Следовательно, при 313–333 К ТГМ-3 является хорошим растворителем для своего полимера при отсутствии спивок. В этой связи трудно предположить термодинамическую нестабильность системы по механизму χ -синерезиса.

Таким образом, дальнейшие рассуждения о наличии или отсутствии микросинерезиса в принятых условиях эксперимента сводятся к вопросу о том, как изменяется в случае v -синерезиса термодинамическая совместимость полимерной сетки с олигомером при изменении температуры. Изменение совместимости полимерной сетки с олигомером при изменении температуры в условиях синерезиса моделировали следующим экспериментом. Исследовали серию образцов полимера на основе ТГМ-3 с глубиной превращения ~40%. Непрореагировавший олигомер извлекали из полимера холодной экстракцией в ацетоне. Полученные образцы полимерной сетки выдерживали в среде ТГМ-3 при различных температурах в интервале 263–320 К. За одинаковый интервал времени (~3 сут) степень набухания сетки α увеличивается с ростом температуры с коэффициентом ~1%/град, как это видно из приводимых ниже данных.

T, K	263	293	320
$\alpha, \text{вес.}%$	2,2	3,5	20,0
	30,6	45,0	55,5

Разумеется, эти результаты не могут служить количественной мерой изменения совместимости густосетчатых областей полимера ТГМ-3 с олигомером при изменении температуры в условиях синерезиса. Однако они дают достаточно достоверную качественную картину этого процесса на микроуровне. С учетом улучшения совместимости сетчатого полимера с олигомером при повышении температуры следовало ожидать при этом для исследуемой системы отрицательного температурного коэффициента R . Тем не менее на протяжении всего процесса полимеризации ТГМ-3 сохраняется положительный температурный коэффициент R . Это заставляет предполагать отсутствие микросинерезиса в системе в выбранных условиях эксперимента на уровне чувствительности метода 10^{-2} – 10 мкм и наличие эффекта, сопровождающего полимеризацию, способного обратить температурный коэффициент интенсивности светорассеяния.

Согласно теории светорассеяния на случайных флюктуациях плотности [9, 10], интенсивность светорассеяния увеличивается с ростом температуры. Однако при изменении температуры от 315 до 335 К такое увеличение может составлять не более 5–7 %, а экспериментально наблюдаемые колебания величины R больше в 4–5 раз. Наличие положительного температурного коэффициента R нельзя объяснить и изменением скорости инициирования с температурой. Например, при уменьшении температуры от 335 до 315 К даже при полной остановке процесса полимеризации R оставался бы на том же уровне, но не уменьшался.

Причиной наблюдаемых закономерностей изменения R может служить зависимость инкремента показателя преломления полимерные зерна — межзерновое пространство от температуры ввиду резко различного коэффициента теплового расширения густосетчатых и редкосшитых областей или олигомера в продукте полимеризации. В первом приближении можно считать, что расширяется (сжимается) с изменением температуры только межзерновое пространство, а объем зерен остается неизменным. Тогда с увеличением температуры расширение редкосшитых областей (или олигомера) сопровождается уменьшением их показателя преломления, а для густосетчатых областей (зерен) он не меняется. Это приводит к увеличению инкремента показателя преломления и росту интенсивности светорассеяния. При понижении температуры наблюдается обратная картина.

Наблюдаемый характер зависимости $R=f(T)$ может служить еще одним, независимым свидетельством в пользу микрогетерогенного строения полимерного тела, получаемого полимеризацией ОЭА. Как видно из рис. 1 относительная величина колебания интенсивности светорассеяния увеличивается от 10–15 % в начале процесса до 20–30 % после начала периода автоускорения полимеризации, что хорошо согласуется с данными работы [1] о резком скачке уровня гетерогенности в этот период.

Представленные результаты позволяют сделать предположение об определяющей роли процесса локального стеклования в формировании микрогетерогенной структуры полимерного тела в принятых экспериментальных условиях. После кинетического зарождения микронаоднородности в условиях локального гель-эффекта (появления густосшитых и редкосшитых областей) локальное стеклование густосетчатых областей обуславливает появление границы раздела фаз по твердости и сегментальной подвижности микрогелей, т. е. формируется микрогетерогенная структура сетчатого полимера в отсутствие раздела фаз по химическому составу. Это предположение можно считать достаточно правомерным, учитывая как приведенные экспериментальные результаты, так и данные работы [1]. При этом необходимо учитывать, что микросинерезис олигомера должен предпочтительнее реализоваться при высоких температурах, а локальное стеклование — при значительно более низких. В общем случае всегда может наблюдаться как совместное протекание процессов микросинерезиса и локального стеклования, так и преобладание одного из них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова М. В., Бельговский И. М., Голиков И. В., Семянников В. А., Могилевич М. М., Индейкин Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 435.
2. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. 232 с.
3. Таир А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. М., 1978. 544 с.
4. Панков С. П. Студнеобразное состояние полимеров. М., 1974. 256 с.
5. Bogdanova L. M., Belgovskij I. M., Irzhak V. J., Rozenberg B. A. // Polymer Bul. 1981. V. 4. P. 119.
6. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
7. Голиков И. В., Семянников В. А., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 304.
8. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров. М., 1983.
9. Debye P. // J. Appl. Phys. 1944. V. 15. № 5. P. 338.
10. Doty P. M., Zimm B. H., Mark H. // J. Chem. Phys. 1945. V. 13. № 3. P. 159.

Ярославский политехнический институт
Институт химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.VI.1986