

УДК 541.64:539.2

СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ В РОЛИВСАНЕ И ПОЛИРОЛИВСАНЕ

Лукасов С. В., Каллистов О. В., Наследов Д. М.,
Суханова Т. Е., Калинина Н. А., Зайцев Б. А.,
Цыганкова Т. С., Сидорович А. В.

Методами ДСК, рассеяния поляризованного света, электронной микроскопии, малоуглового рентгеновского рассеяния исследовано структурообразование в исходной мономер-олигомерной системе типа «роливсан» и в сетчатом полимере, полученном термическим отверждением этой системы. В исходной системе и в полимере на разных стадиях отверждения существуют упорядоченные области с характерными размерами 100–150 Å. Перестройка молекулярной и топологической структуры полимерной сетки при температурах отверждения 180–190° сопровождается изменением надмолекулярной организации.

Роливсан (РВ) – ненасыщенная мономер-олигомерная система, при отверждении которой образуются теплостойкие сетчатые полимеры, используемые как связующие для создания композиционных материалов [1]. Изучение отверждения РВ и модельных соединений показало, что в области 180–190° происходит перестройка молекулярной и топологической структуры спирального полимера [2]. Исходный РВ представляет собой аморфную вязкую жидкость, состоящую из ненасыщенных эфиров и олигоефиров. В качестве одного из компонентов он может содержать бис-(4-винилфениловый) эфир (БВФЭ) [3], обладающий кристаллической структурой.

При исследовании отверждения различных олигомеров и мономеров, например на основе эпоксидов [4], ОЭА [5], уретанов [6], некоторые кинетические и структурные особенности образования сеток объясняют наличием лабильных заготовок, частично сохраняющихся в отверженных системах [5]. В настоящей работе приведены результаты исследования надмолекулярной организации как исходной мономер-олигомерной системы типа РВ, так и полимера на его основе (ПРВ) на разных стадиях отверждения.

Калориметрические исследования выполняли на приборе ДСМ-2М в диапазоне –100–+100°. Частичное отвержение РВ проводили в ячейке калориметра при определенной температуре в течение 1 ч, затем образец быстро охлаждали (закаляли) до –100°.

Характеристики рассеяния света измеряли на фотоэлектрическом приборе ФПС-3М в области углов 40–140° с применением специализированных кювет. Источником света служила ртутная лампа ДРШ-250, $\lambda=578$ нм. Для изучения образцов ПРВ исходный РВ термически отверждали по следующему режиму, выбранному на основании данных работы [2]: 120° – 1 ч, 130° – 1 ч, 140° – 1 ч, 150° – 3 ч, 160° – 3 ч, 170° – 2 ч, 180° – 3 ч, 190° – 1 ч, 200° – 2 ч, 220° – 2 ч, 240° – 2 ч, 250° – 2 ч. В дальнейшем любую промежуточную стадию отверждения на основании этого режима будем характеризовать конечной температурой, до которой нагревали исследуемый образец. Образцы модельного соединения БВФЭ отверждали, выдерживая в течение 1 ч при температурах 100–200°, меняющихся ступенчато через 10°. Образцы ПРВ и ПБВФЭ готовили в виде параллелепипеда с размерами 34×20×8. Учитывали поправки на уменьшение интенсивности рассеянного света под различными углами.

Надмолекулярную морфологию исследуемых систем изучали также методом просвечивающей электронной микроскопии на приборе BS-500 (фирмы «Тесла»). Для исследования поверхности низкотемпературных сколов образцов ПРВ сначала производили травление в высокочастотном тлеющем разряде в режиме потока плазмы, а затем получали угольно-платиновые реплики этих поверхностей.

Результаты малоуглового рентгеновского рассеяния получали в камере КРМ-1 в интервале углов 7–90° на СиK_α ($\lambda=1,542\text{ \AA}$) излучении.

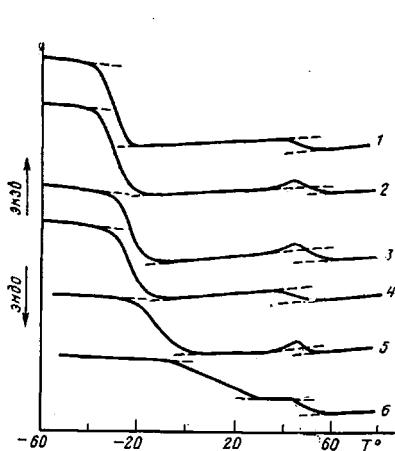


Рис. 1

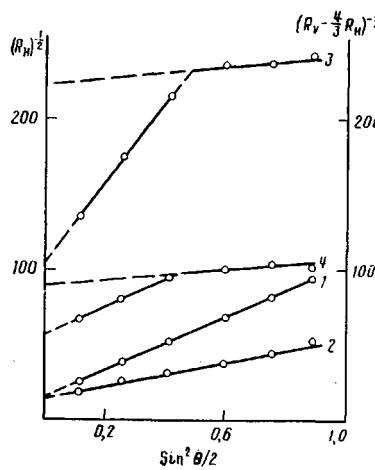


Рис. 2

Рис. 1. Кривые ДСК исходной мономерно-олигомерной системы (1) и образцов РВ, отверженных в течение 1 ч при 130 (2), 140 (3), 140 – повторное сканирование (4), 150 (5), 160° (6)

Рис. 2. Зависимости $(R_V - \frac{4}{3} R_H)^{-\frac{1}{2}}$ (1, 2) и $(R_H)^{-\frac{1}{2}}$ (3, 4) от $\sin^2 \theta/2$ для исходного РВ (1, 3) и для ПРВ с конечной температурой отверждения 220° (2, 4)

Данные метода ДСК приведены на рис. 1. Наличие двух областей изменения теплоемкости у исходного образца свидетельствует о том, что РВ является микронеоднородной системой. Причиной микронеоднородности может быть как наличие менее и более плотных образований, так и наличие различных компонент. Предполагая, что реализуется первый случай, т. е. принимая двухфазную модель микронеоднородности, можно оценить долю каждой фазы в исходной системе по отношению величин изменения теплоемкости у высокотемпературного (в области 40–50°) и у низкотемпературного (от –40 до –25°) переходов [7]. При увеличении температуры предварительного отверждения на кривой ДСК в низкотемпературном переходе можно выделить два участка, соответствующие разным скоростям изменения теплоемкости (рис. 1, кривые 3, 4, 5), что свидетельствует об увеличении гетерогенности при отверждении [8]. Кроме этого, на фоне высокотемпературного перехода появляется слабый, но хорошо воспроизводимый экзотермический эффект (рис. 1, кривые 2, 3, 5), что может трактоваться как совершенствование укладки элементов системы при повышении температуры.

Для анализа результатов измерения интенсивности рассеяния поляризованного света применяли статистическую теорию рассеяния света в конденсированных системах, разработанную Дебаем, Бики [9] и Стейном [10]. Теория и экспериментальные данные позволяют рассчитать четыре

Корреляционные параметры, характеризующие рассеивающую систему

Объект	Конечная температура отверждения, °С	a_V , Å	$\langle \eta^2 \rangle \cdot 10^8$	a_H , Å	$\delta^2 \cdot 10^8$
		изотропное рассеяние	анизотропное рассеяние		
РВ	–	710	0,4	540	0,3
ПРВ	150	340	1,1	920	1,5
	160	380	1,6	300	1,6
	170	380	1,6	470	2,2
	180	330	2,0	880	2,3
	190	380	1,8	740	2,2
	220	400	1,7	430	2,0
	250	430	1,6	480	2,1
ПБФЭ	150	730	0,3	940	1,2
	200	580	1,1	1070	1,3

корреляционных параметра, дающих оценку структурной организации исследуемой системы: a_h — протяженность корреляции флуктуации ориентации, a_v — протяженность корреляции флуктуации поляризуемости (плотности), δ^2 — квадрат средней оптической анизотропии, $\langle \eta^2 \rangle$ — средний квадрат флуктуации средней поляризуемости. Для этого используются зависимости $(R_h)^{-\frac{1}{2}}$ и $(R_v - 4/3R_h)^{-\frac{1}{2}}$ от s^2 , где R_h и R_v — отношения Рэлея соответственно для горизонтально и вертикально поляризованного света, $s = \sin \theta/2$, θ — угол рассеяния [11, 12].

Зависимости $(R_v - 4/3R_h)^{-\frac{1}{2}}$ от s^2 , характеризующие изотропное рассеяние света, были линейными для всех исследуемых объектов (рис. 2, кривые 1, 2), что позволило вычислить параметры a_v и $\langle \eta^2 \rangle$ (таблица). Предполагается, что параметр a_v дает представление о размерах наиболее плотных микрообластей в среде [12]. Зависимости $(R_h)^{-\frac{1}{2}}$ от s^2 , характеризующие анизотропное рассеяние, для всех систем можно разделить на два приблизительно линейных участка (рис. 2, кривые 3, 4), что позволяет характеризовать систему двумя парами анизотропных параметров: $a_{h(1)}$, $\delta^2_{(1)}$ (соответствуют области $\theta = 40-80^\circ$) и $a_{h(2)}$, $\delta^2_{(2)}$ ($\theta = -90-140^\circ$). Значения параметров $a_{h(2)}$ и $\delta^2_{(2)}$ примерно одинаковы для всех образцов и составляют соответственно $100-150$ Å и $50 \cdot 10^{-8}$, что в ~ 20 раз больше, чем $\delta^2_{(1)}$ (таблица).

Поскольку рентгенографическое изучение показало, что все исследуемые объекты аморфны, можно предположить, что анизотропное рассеяние вызвано скоррелированным расположением микродоменов с упорядоченным строением элементов внутри этих доменов [11]. Аналогичный вид зависимостей $(R_h)^{-\frac{1}{2}}$ от s^2 (рис. 2) в исходной жидкой системе и в ПРВ позволяет предположить наличие в исходном РВ анизотропных ассоциатов, переходящих в упорядоченные агрегаты (домены) при отверждении системы. При этом параметр $a_{h(2)}$ может характеризовать размеры доменов, а параметр $a_{h(1)}$ расстояние, на котором существует корреляция между ними [11].

Линейная и трехмерная полимеризации, по-видимому, существенно отличаются с точки зрения изменения структурной организации в процессе отверждения, если исходная система содержит анизотропные ассоциаты. В первом случае отдельные элементы исходной системы должны выстраиваться один за другим для роста цепи, что должно приводить к распаду первоначальной ассоциативной структуры. Напротив, при трехмерной полимеризации нет необходимости полного распада ассоциатов, так как мономеры и олигомеры имеют возможность вступать в реакцию за счет нескольких ненасыщенных групп. Этим можно объяснить тот факт, что для густосцентных полимеров более высокие уровни структуры в значительной мере определяются первичной молекулярной структурой [13], поскольку именно она определяет вид ассоциативных образований в исходной системе.

Данные, приведенные в таблице, показывают, что наблюдается резкое увеличение параметров $\langle \eta^2 \rangle$ и δ^2 , т. е. интенсивностей изотропного и анизотропного рассеяния, при переходе от исходной жидкой системы к твердому полимеру. Возрастание изотропного рассеяния ранее наблюдалось при формировании других сетчатых полимеров [14]. Кроме того, для ПРВ с конечными температурами отверждения 150, 180 и 190° параметры $a_{h(1)}$ имеют более высокие значения, чем для других стадий отверждения, и близкие к значениям, полученным для ПБВФЭ. Ранее методами ИК-спектроскопии и ДСК [2] было показано, что сополимер, полученный при отверждении РВ до 150°, обогащен звенями наиболее активного компонента — БВФЭ. При температурах отверждения 180–190° в ПРВ происходит перестройка сетчатой структуры, которая, по данным ИК-спектроскопии, сопровождается увеличением количества ненасыщенных винильных групп в системе, а на кривой ДСК отверждения РВ в соответствующем интервале температур наблюдается резкое уменьшение скорости тепловыделения («провал» на фоне экзотермического пика отверждения) [2]. Отметим также, что БВФЭ — единственное соединение, входящее в состав роливсана, которое в исходном состоянии является кристалличе-

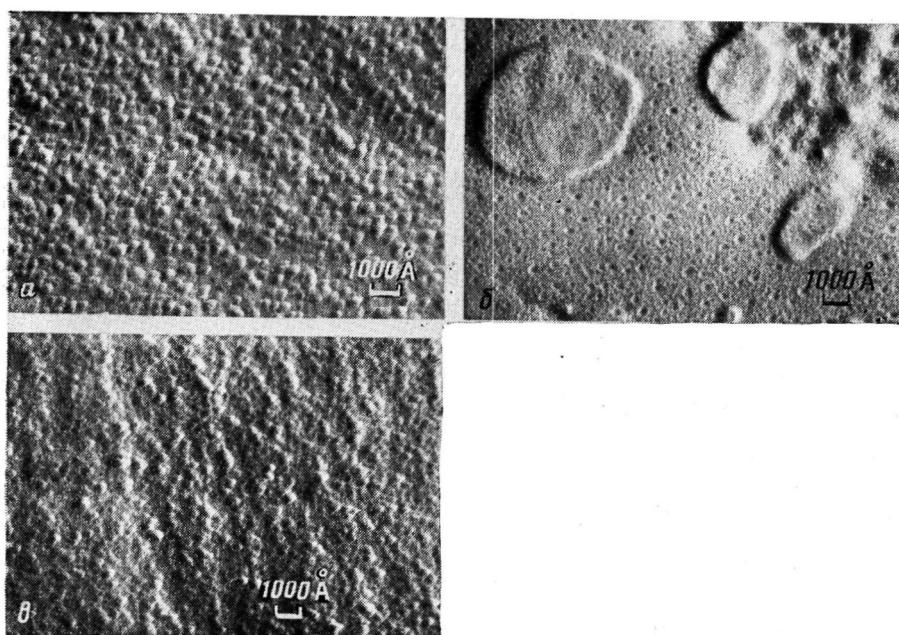


Рис. 3. Электронные микрофотографии углеродно-платиновых реплик с поверхностей низкотемпературных сколов ПВБ с конечными температурами отверждения 160 (а), 180 (б) и 250° (в)

ским веществом. На основании изложенного можно предположить, что существование анизотропных ассоциатов в исходном ПВ и упорядоченных агрегатов в ПВ обусловлено наличием БВФЭ в исходной системе.

Методика, использованная для электронно-микроскопических наблюдений изменения надмолекулярной организации при отверждении ПВ, дает возможность выявить более плотные (упорядоченные) микрообласти структуры независимо от их природы, а также оценить их линейный размер [15]. На первом этапе отверждения (до 160°) появляется микроблочная структура с размерами блоков 200–500 Å (рис. 3, а). В образцах с конечной температурой отверждения 180° наблюдается значительная перестройка надмолекулярной структуры (рис. 3, б). На микрофотографии видны элементы структуры размерами 100–150 Å, агрегаты из микроблоков с размерами 200–600 Å, а также отдельные включения размером 2000–4000 Å. Дальнейшее прогревание до 250° (рис. 3, в) вновь приводит к появлению микроблочной структуры с размерами микроблоков 200–400 Å, причем доля межблочной фазы становится меньше. Значения параметра a_V , полученные при изучении изотропной компоненты рассеянного света, примерно соответствуют размерам микроблоков, оцениваемым из микрофотографий.

ПВ и ПБВФЭ были исследованы также методом малоуглового рентгеновского рассеяния. Образцы ПВ, отверженные до конечных температур 160, 170 и 250°, давали серию аналогичных зависимостей, соответствующих диффузному рассеянию. Пример одной из таких зависимостей приведен на рис. 4, кривая 1. Обработка результатов по методу Гинье позволяла предположить наличие в системе двух видов микрообразований, характеризующихся различными радиусами инерции избыточной электронной плотности: $r_{\max} = 100 \text{ Å}$ и $r_{\min} = 50 \text{ Å}$. Принимая упрощенную модель рассеивающих центров в виде сплошных шаров с радиусом инерции $r = 100 \text{ Å}$, можно оценить размеры R наиболее плотных и упорядоченных областей в системе [17]: $R = (3/2)^{1/2} r \approx 120 \text{ Å}$.

На дифракционных картинах для образцов ПВ, отверженных соответственно до 150 и 180°, и для ПБВФЭ в области углов рассеяния 15–20° появлялось плечо (рис. 4, кривая 2), что соответствует межплоскостному расстоянию порядка 300 Å. Как было отмечено выше, именно для этих образцов наблюдались более высокие значения параметров $a_{H(1)}$, ха-

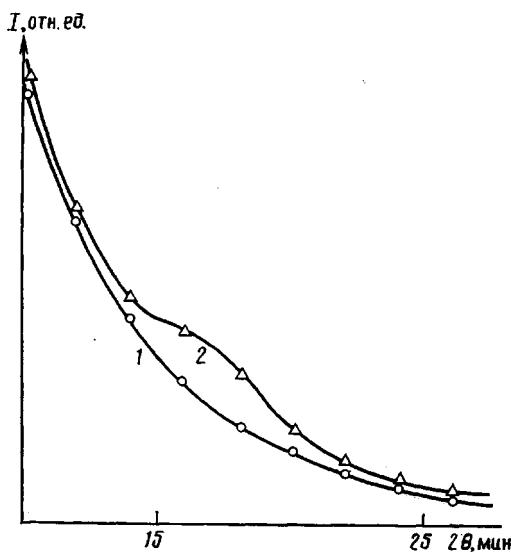


Рис. 4. Кривые малоуглового рентгеновского рассеяния образцов ПРВ с конечными температурами отверждения 250 (1) и 180° (2)

рактеризующих расстояние, на котором существует корреляция между упорядоченными агрегатами (таблица). Уменьшение параметров $a_{n(1)}$ и соответственно отсутствие дискретного рассеяния на рентгенограммах для образцов ПРВ на последних стадиях отверждения можно объяснить развитием связок между различными элементами системы при высоких температурах отверждения сетчатого полимера (таблица; рис. 4, кривая 1).

Проведенные исследования позволяют заключить, что мономер-олигомерная система является микронеоднородной. При отверждении системы микронеоднородность сохраняется, причем наличие анизотропных ассоциатов в исходном РВ приводит к образованию упорядоченных агрегатов (микродоменов) в термически отверженном РВ. Такая структурная организация может влиять на кинетические закономерности отверждения [4, 17]. Размеры упорядоченных областей в отверженном РВ, оцениваемые на основании методов малоуглового рентгеновского рассеяния и рассеяния поляризованного света, составляют 100–150 Å. Подобные результаты получены ранее для эпоксидной системы, в которой отвердитель в исходном состоянии являлся кристаллическим веществом [18]. В нашем случае существование анизотропных ассоциатов в исходном РВ и упорядоченных агрегатов в ПРВ, по-видимому, обусловлено наличием БВФЭ в исходной системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайцев Б. А., Храмова Г. И., Цыганкова Т. С., Киселева Р. Ф., Лайус Л. А., Бессонов М. И., Захаров С. К. // Механика композит. материалов. 1982. № 5. С. 775.
2. Лукасов С. В., Зайцев Б. А., Цыганкова Т. С., Храмова Г. И., Сидорович А. В. // Пласт. массы. 1985. № 2. С. 56.
3. Юдин В. Е., Лексовский А. М., Зайцев Б. А., Коржавин Л. Н., Френкель С. Я. // Механика композит. материалов. 1982. № 6. С. 1113.
4. Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколовов Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 81.
5. Берлин А. А. // Тез. докл. I Всесоюз. конф. по химии и физикохимии полимеризационноспособных олигомеров. Черноголовка, 1977. С. 8.
6. Липатова Т. Э. Катализитическая полимеризация олигомеров и формирование полимерных сеток. Киев. С. 156.
7. Kreidich U. T., Schmid R. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1975. № 53. Р. 177.
8. Липатова Т. Э., Зубко С. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 7. С. 1555.
9. Debye P., Bueche A. // J. Appl. Phys. 1949. V. 26. № 6. Р. 518.
10. Stein R. S., Wilson P. R. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. Р. 1914; Goldstein M., Michalik E. R. // J. Appl. Phys. 1955. V. 2. № 12. Р. 1455.
11. Стейн Р. // Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т. 1. М., 1981. С. 437.
12. Каллистов О. В., Кривобоков В. В., Калинина Н. А., Силинская И. Г., Кутузов Ю. И., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 5. С. 968.

13. Розенберг Б. А., Олейник Э. Ф. // Успехи химии. 1984. Т. 53. № 2. С. 273.
14. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 59.
15. Чалых А. Е., Смехов Ф. М., Санжаровский А. Т., Якубович С. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1748.
16. Harget P. J., Aharoni S. M. // J. Macromolec. Sci. B. 1976. V. 12. № 2. P. 209.
17. Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
18. Маркевич М. А., Рытов Б. О., Владимиров Л. В., Шашкин Д. П., Ширяев П. А., Соловьев А. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 8. С. 1595.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
25.V.1987

STRUCTURAL ORGANIZATION IN ROLIVSANE AND POLYROLIVSANE

Lukasov S. V., Kallistov O. V., Nasledov D. M., Sukhanova T. Ye.,
Kalinina N. A., Zaitsev B. A., Tsygankova T. S., Sidorovich A. V.

Summary

Structurization in the initial monomer-oligomer system of the «rolivsane» type and in the network polymer obtained by thermal curing of this system has been studied by DSC, polarized light scattering, electron microscopy, small-angle X-ray scattering methods. In the initial system and in the polymer on various stages of curing the ordered regions of the 100-150 Å size exist. The rearrangement of the molecular and topological structure of the polymer network at 180-190° curing temperatures is accompanied by the change of the supermolecular organization.