

образованием микротрещин, начинаются на участках кривых деформации — напряжение, соответствующих упругому деформированию (рис. 2, а, начало скачков на кривых 2 и 3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Гуль В. Е., Шенфиль Л. З. Электропроводящие полимерные композиции. М., 1984. 240 с.
2. Крикоров В. С., Колмакова Л. А. Электропроводящие полимерные материалы. М.: 1984. 176 с.
3. Левит Р. М. Электропроводящие химические волокна. М., 1986. 200 с.
4. Шевердяев О. Н. Антистатические полимерные материалы. М., 1983. 176 с.
5. Лущекин Г. А., Иванова Л. А. Полимерные пьезоматериалы. Научно-технические прогнозы в области сегнетоматериалов: Обзор. информация. М., 1986. 82 с.
6. Вергачих И. М., Пинчук Л. С., Цветкова Е. А. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 460.
7. Лущекин Г. А. Полимерные электреты. М., 1984. 184 с.
8. Белый В. А., Гольдаде В. А., Неверов А. С., Пинчук Л. С. // Докл. АН СССР. 1979. Т. 245. № 1. С. 132.
9. Воронежцев Ю. И., Гольдаде В. А., Пинчук Л. С., Снежков В. В. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 9. С. 710.
10. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam, 1975. 335 р.
11. Дерягин Б. В., Кротова Н. А., Смилга В. П. Адгезия твердых тел. М.; Л., 1973. 279 с.
12. Борисова М. Э., Закревский В. А., Койков С. Н., Тихомиров А. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 571.
13. Закревский В. А., Паходин В. А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 658.

Институт механики металлокомпозитных
систем АН БССР

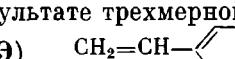
Поступила в редакцию
3.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.2

СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ТРЕХМЕРНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ бис-(4-ВИНИЛФЕНИЛОВОГО) ЭФИРА

Лукасов С. В., Каллистов О. В., Калинина Н. А.,
Зайцев Б. А., Киселева Р. Ф., Сидорович А. В.

Известно, что трехмерная полимеризация полифункциональных (в том числе и дивиниловых) мономеров и олигомеров сопровождается изменениями структурной организации элементов системы [1, 2]. Для исследования этих изменений оказалось полезным сочетание методов рассеяния света и термографии. Они дают возможность связать структурные изменения в системе с кинетикой процесса [3].

Ранее было показано, что в результате трехмерной полимеризации бис-(4-винилфенилового) эфира (БВФЭ)  образуется теплостойкий сетчатый полимер [4]. Цель данной работы — изучение особенностей структурообразования этого мономера при его трехмерной полимеризации в блоке (массе) методами рассеяния поляризованного света, термографии, ДСК и ИК-спектроскопии.

БВФЭ получали поликонденсацией бис-4-(1-оксиэтил)фенилового эфира и последующего расщепления полиэфира под действием сильных кислот [4]. Исследование структурообразования в БВФЭ начинали с момента получения расплава при 100°. Для предотвращения преждевременной быстрой полимеризации в исходный мономер БВФЭ добавляли 1% (по весу) ингибитора — гидрохинона. Это позволило нивелировать ингибирующее влияние кислорода воздуха на процесс трехмерной полимеризации БВФЭ [4].

Измерение изотропной и анизотропной компонент рассеяния света осуществляли на фотоэлектрическом приборе светорассеяния ФПС-ЗМ в области углов 40–140° ($\lambda=578$ нм). Кювету с образцом помещали в другую кювету с иммерсионной жидкостью — силиконовым маслом. Для регистрации температурных изменений при квазизотермической полимеризации БВФЭ термопару погружали в иммерсионную жидкость, кювету с которой термостатировали при 100°. Дальнейшее нагревание кюветы при более высокой температуре (110°) приводило к растрескиванию образца. Поэтому для исследования поли-БВФЭ в блоке проводили отверждение мономера вне кюветы по следующему режиму: 100°—3 ч, 110°—1 ч, 120°—1 ч, 130°—1 ч, 140°—1 ч, 150°—1 ч, 160°—1 ч, 170°—2 ч, 180°—2 ч, 190°—2 ч, 200°—2 ч. Для изучения изотерми-

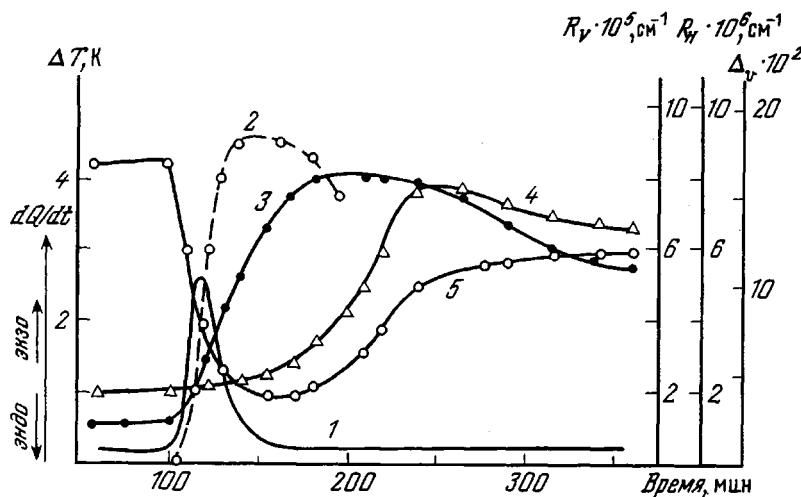


Рис. 1. Зависимости dQ/dt (1), ΔT (2), R_V (3), R_H (4) и $\Delta_v=R_H/R_V$ (5) от времени после плавления БВФЭ в кювете при 100°

ческой полимеризации БВФЭ методом ДСК при 100° использовался прибор ДСМ-2М. Изучение изменения отношений оптических плотностей полос поглощения 830 и 870 см⁻¹ проводили на приборе «Specord IR-75»; образцы готовили в виде тонкого слоя (пленок) между пластинами КВГ.

На рис. 1 представлены зависимости от времени отношений Рэлея R_H и R_V под углом 90° соответственно для вертикально (3) и горизонтально поляризованного рассеянного света (4) (при вертикальной поляризации падающего) и зависимость изменения температуры ΔT в системе, определенная методом термографии (2) для БВФЭ при 100°. Исходный мономер БВФЭ является кристаллическим веществом [4], поэтому отсчет времени при измерениях начинали с того момента, когда при 100° весь мономер переходил в расплавленное состояние, т. е. система становилась прозрачной. Поскольку при данных условиях полимеризации БВФЭ происходит повышение температуры системы на несколько градусов (кривая 2), этот процесс можно считать лишь квазизотермическим. На рис. 1 также приведена термограмма ДСК для изотермической полимеризации БВФЭ при 100° (кривая 1). В этом случае отсчет времени начинали после появления пика плавления мономера БВФЭ.

Полученные зависимости показывают, что возрастание изотропной компоненты рассеянного света происходит в том же временном интервале, где наблюдается экзотермический пик (метод ДСК) и увеличение температуры системы (метод термографии), т. е. возрастание изотропной компоненты связано с полимеризацией БВФЭ. Вместе с тем обнаружено явление смещения по времени (на ~40 мин) возрастания анизотропной компоненты рассеяния по сравнению с увеличением изотропной компоненты. Это позволяет выделить два этапа структурообразования при данных условиях полимеризации БВФЭ. Если первый этап (соответствует возрастанию изотропной компоненты рассеянного света) можно связать

с возникновением и увеличением числа частиц микрогеля [3], то второй этап (соответствует увеличению анизотропной компоненты) — по-видимому, отражает увеличение ориентационной упорядоченности элементов системы в этих образованиях. Отсутствие экзотермического перехода на кристаллизации ДСК в соответствующем интервале времени (от 180 до 240 мин) при

100° свидетельствует о том, что возрастание анизотропной компоненты не связано с кристаллизацией. На зависимости коэффициента деполяризации $\Delta_v = R_h/R_v$ от времени кроме спада, обнаруженного ранее при линейной полимеризации стирола и метилметакрилата [5], появлялся также резкий подъем, связанный с увеличением анизотропной компоненты при трехмерной полимеризации БВФЭ (рис. 1, кривая 5).

Непрерывное наблюдение изотропной и анизотропной компонент рассеяния света под углом 90° позволило проследить развитие структурных изменений в системе при полимеризации БВФЭ. Кроме того, через 20, 140 и 300 мин после плавления БВФЭ проводили измерение рассеяния света под разными углами. Это дает возможность применить для анализа результатов статистическую теорию рассеяния света, разработанную Дебаем, Бики [6] и Стейном [7]. Экспоненциальный вид функций корреляции поляризуемости и

Рис. 2. Зависимости $R_h^{-1/2}$ (1, 2) и $(R_v - \frac{4}{3}R_h)^{-1/2}$ (3, 4) от $\sin^2 \theta/2$ для БВФЭ при 100° через 140 (1, 3) и 300 мин (2, 4) после плавления мономера в кювете

ориентации, который обычно применяют для области углов рассеяния 40–140° [8], предполагает линейность экспериментальных зависимостей $(R_h)^{-1/2}$ и $(R_v - \frac{4}{3}R_h)^{-1/2}$ от s^2 , где $s = \sin \theta/2$, θ — угол рассеяния. На основании теории и экспериментальных данных можно рассчитать четыре статистических параметра, дающих оценку структурной организации исследуемой системы: a_v — радиус корреляции флюктуации поляризуемости (плотности), a_h — радиус корреляции флюктуации ориентации, $\langle \eta^2 \rangle$ — средний квадрат флюктуации средней поляризуемости, δ^2 — квадрат средней оптической анизотропии. Зависимости $(R_v - \frac{4}{3}R_h)^{-1/2}$ от s^2 , характеризующие изотропное рассеяние света, оказались линейными для исследуемых объектов (рис. 2, прямые 3, 4), что позволило вычислить параметры a_v и $\langle \eta^2 \rangle$ (таблица).

Зависимости $(R_h)^{-1/2}$ от s^2 оставались линейными через 20 и 140 мин после плавления БВФЭ и выдержки при 100°, но через 300 мин после плавления БВФЭ в кювете и для поли-БВФЭ в блоке на этих зависимостях появлялся излом, и их можно было разделить на два приблизительно линейных участка (рис. 2, прямая 2). В этом случае функцию корреляции ориентации можно представить в виде суммы двух экспонент и характеризовать систему двумя парами анизотропных параметров: a_{h1} , δ_1^2 (соответствуют области θ 40–80°) и a_{h2} , δ_2^2 (90–140°) (таблица). Такой вид указанных зависимостей позволяет предположить, что увеличение локальной упорядоченности элементов системы при трехмерной полимеризации БВФЭ связано с возникновением упорядоченных микрообластей, причем параметр a_{h2} характеризует размеры этих областей, а a_{h1} — расстояние,

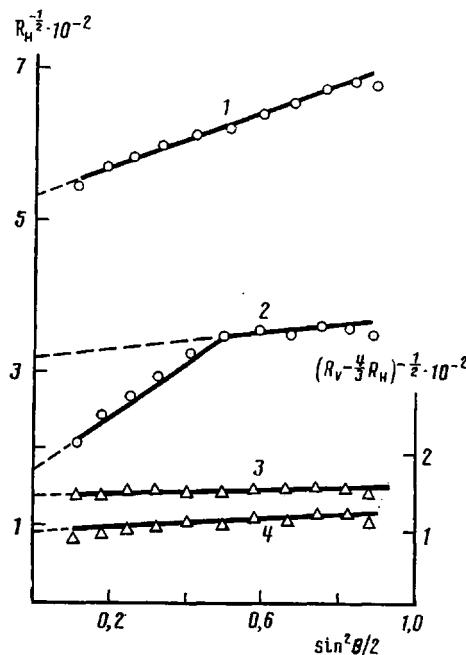


Рис. 2. Зависимости $R_h^{-1/2}$ (1, 2) и $(R_v - \frac{4}{3}R_h)^{-1/2}$ (3, 4) от $\sin^2 \theta/2$ для БВФЭ при 100° через 140 (1, 3) и 300 мин (2, 4) после плавления мономера в кювете

на котором существует корреляция между ними [8]. Данные таблицы указывают, во-первых, на увеличение $\langle \eta^2 \rangle$ и уменьшение a_V со временем 100° (что можно объяснить увеличением числа частиц микрогеля на начальной стадии полимеризации), во-вторых, — на увеличение a_{H_1} и δ^2 для поли-БВФЭ при повышении температуры полимеризации (что свидетельствует об увеличении локальной упорядоченности в системе в ходе процесса).

Для проверки увеличения упорядоченности цепей в ходе полимеризации БВФЭ был использован метод ИК-спектроскопии. В работе [9] от-

Статистические параметры, характеризующие рассеивающую систему

Конечная темпера- тура полимери- зации, °C	Время по- лимери- зации, мин	a_V , Å	$\langle \eta^2 \rangle \cdot 10^9$	a_{H_1} , Å	$\delta_1^2 \cdot 10^9$	a_{H_2} , Å	$\delta_2^2 \cdot 10^9$
100 (в кювете)	20	350	0,2	170	2,2	—	—
	140	100	19,5	170	2,9	—	—
	300	160	7,9	530	1,2	150	9
150 (в блоке)	60	700	4,8	910	12	120	180
200 (в блоке)	120	570	5,4	1000	13	100	290

мечалось, что отношение оптических плотностей полос поглощения 830 и 870 cm^{-1} может характеризовать упорядоченность цепей, содержащих фрагменты вида —O—, поскольку это отношение имеет максимальную величину для кристаллического состояния вещества с такими фрагментами. Для исходного кристаллического БВФЭ оно оказалось равным 4,0, для расплава БВФЭ при 100° (непосредственно после плавления) — 1,0. Через 200 мин после плавления при 100° отношение увеличивается до 1,1, а для поли-БВФЭ, прогретого до 350°, становится равным 1,6. Следовательно, данные ИК-спектроскопии также указывают на увеличение упорядоченности цепей с ростом конверсии при трехмерной полимеризации БВФЭ.

ЛИТЕРАТУРА

- Иржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколов Н. С. Сетчатые полимеры. М., 1979. С. 99.
- Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М., 1983. С. 56.
- Рощупкин В. П., Озерковский Б. В., Камляков Ю. Б., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 699.
- Zaitsev B. A., Lukasov S. V., Kiseleva R. F., Kaluzhnaya L. M., Pogodina T. E., Ushakova I. L., Sidorovich A. V. // Acta Polymericia. 1985. Т. 36. № 10. Р. 521.
- Фрисман Э., Цветков В. // Журн. эксперим. и теорет. физики. 1948. Т. 18. № 2. С. 126.
- Debye P., Bueche A. // J. Appl. Phys. 1949. V. 26. № 6. Р. 518.
- Stein R. S., Wilson P. R. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. Р. 1914; Göldstein M., Michalik E. R. // J. Appl. Phys. 1955. V. 2. № 12. Р. 1455.
- Стейн Р. // Полимерные смеси. Т. 1./Под ред. Пола Д., Ньюмена С. М. М., 1981. С. 437.
- Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Сидорович А. В. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1254.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
11.VIII.1987