

УДК 541.64:539.2

В. А. Семянников, А. Л. Прохоров, И. В. Голиков,
И. М. Бельговский, Л. П. Касторский

ЛОКАЛЬНОЕ СТЕКЛОВАНИЕ В ПРОЦЕССЕ ФОРМИРОВАНИЯ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТОГО ПОЛИМЕРА НА ОСНОВЕ ДИМЕТАКРИЛАТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Методом ДСК и по изменению теплоемкости исследовано локальное стеклование в процессе трехмерной радикальной полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля. Стеклообразные микрообъемы начинают формироваться при глубине превращения $\sim 10\%$. Стеклообразная микрофаза неоднородна по структуре, имеет густосетчатые ядра и переходную зону с меньшей густотой сетки. Стеклообразные зерна стабилизируются в адсорбционном слое ассоциатами олигомера. Локальное стеклование играет определяющую роль в формировании микрогетерогенной структуры сетчатого полимера.

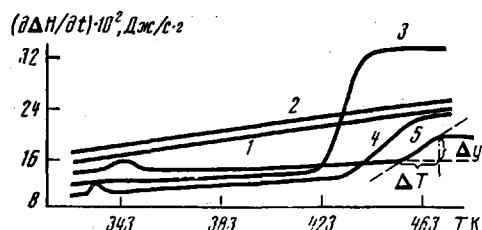
Согласно современным представлениям, трехмерная радикальная полимеризация ОЭА протекает микрогетерогенно. В работе [1] показано, что уже при малых глубинах превращения Г образуются густосшитые стеклообразные зародыши новой фазы (зерна), а в формировании микрофазовой структуры полимера важную роль играет процесс микросинерезиса олигомера из густосшитых микрообластей. Однако в работе [2] методом светорассеяния в переменном температурном поле не обнаружено стадии микросинерезиса в процессе полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) при 315–335 К. В то же время, по данным работ [2, 3], уровень микрогетерогенности полимера на основе ТГМ-3, зарегистрированный методом светорассеяния, очень высок. В связи с этим сделано предположение о том, что в данном случае важную роль в формировании микрогетерогенной структуры полимерного тела играет процесс локального стеклования густосетчатых микрообластей. Хотя в работе [1] экспериментально и на основе кинетической модели показано возникновение густосшитой стеклообразной микрофазы на малых глубинах превращения и ее дальнейшее развитие в процессе полимеризации ОЭА, однако отсутствуют исследования возникновения этой стеклообразной микрофазы в процессе полимеризации непосредственными методами, основанными на переводе полимера в высокоэластическое состояние (дилатометрия, сканирующая калориметрия).

В данной работе по изменению удельной теплоемкости полимера исследовали локальное стеклование в процессе формирования густосетчатого полимера на основе ТГМ-3.

Температуру стеклования идентифицировали по известной методике, основанной на резком увеличении теплоемкости полимера в процессе его нагревания – так называемый скачок теплоемкости, связанный с переходом полимера (или его части) из стеклообразного состояния в высокоэластическое (размягчение полимера) [4, 5, с. 13].

Исследование температурной зависимости дифференциального теплового потока $\partial\Delta H/\partial t$ проводили методом сканирующей калориметрии на приборе DSC-1B «Perkin – Elmer» при скорости нагревания 16 К/мин в интервале 323–473 К. Погрешность измерения $\partial\Delta H/\partial t \sim 2\%$. Верхний предел температурного интервала лимитировался термической деструкцией полимера (нижняя граница начала деструкции, по данным работы [6], ~ 480 К). Удельную теплоемкость C_p полимера измеряли на дифференциальном автоматическом микрокалориметре ДАК-1-1 в интервале 305–365 К. Измерение проводили не при непрерывном повышении температуры, как в методе ДСК, а при каждой температуре в изотермическом режиме работы калори-

Рис. 1. Изменение дифференциального теплового потока в процессе нагревания сетчатого полимера на основе ТГМ-3. Глубина превращения 0 (1), 6 (2), 10 (3), 27 (4) и 35% (5)



метра. Образец полимера термостатировали, после чего помещали в ячейку калориметра. Разность температур термостата и ячейки калориметра выдерживали постоянной для всех температур, она составляла 40 К. При опускании образца полимера в ячейку калориметра на самописце фиксировали изменение дифференциального теплового потока при нагревании полимера на величину ΔT , с учетом веса образца рассчитывали C_p (Дж/г·К). Корректность методики измерения C_p контролировали с применением эталона – сапфира. Погрешность измерения C_p на ДАК-1-1 $\sim 5\text{--}8\%$.

Температурную зависимость $\partial\Delta H/\partial t$ и C_p исследовали для образцов полимера с различной глубиной превращения в интервале 0–78%. Способ очистки и характеристики ТГМ-3 и ДАК соответствовали описанным [7, с. 54, 74]. Образцы полимера были получены радикальной полимеризацией ТГМ-3, инициированной ДАК (0,05%) при 300 (для метода ДСК) и 333 К (для метода ДАК-1-1). Невысокая температура полимеризации выбрана с целью получить умеренную густоту сетки и зафиксировать T_c без термической деструкции полимера. Глубину превращения контролировали параллельно двумя способами – кинетическим на ДАК-1-1 и флотационным способом в варианте денситометрического титрования [8]. Для предотвращения постполимеризации при нагревании образцов полимера они насыщались ингибитором 2,2',6,6'-тетраметилциперидин-1-оксидом. Отсутствие постполимеризации контролировали непосредственно после каждого измерения C_p и $\partial\Delta H/\partial t$ параллельно кинетическим и флотационным способами.

Результаты измерения $\partial\Delta H/\partial t$ в режиме сканирования температуры представлены на рис. 1. Для глубин превращения $\Gamma=0$ и 6% наблюдается линейное повышение $\partial\Delta H/\partial t$ (кривые 1 и 2) во всем исследованном интервале температур. Для $\Gamma=10\%$ появляется скачок $\partial\Delta H/\partial t$ при ~ 430 К. Форма скачка соответствует размягчению сетчатого стеклообразного полимера или какой-либо стеклообразной доли общего объема полимера. Последнее наиболее вероятно, поскольку, с одной стороны, в работах [1, 9] достоверно показано протекание процесса полимеризации по микрогетерогенному механизму и разделение общего объема полимера на густосетчатые стеклообразные микрообъемы и области редкосшитого, набухшего в олигомере геля, а с другой стороны, в работах [2, 3] зарегистрирован существенный рост интенсивности светорассеяния при полимеризации ТГМ-3 в той же области Γ ($\sim 8\text{--}10\%$), которое трактуется как результат резкого возрастания микронеоднородности реакционной среды, разделением ее на густосетчатые и редкосшитые микрообъемы в результате локального гель-эффекта.

Скачок $\partial\Delta H/\partial t$ для $\Gamma=10\%$ подтверждает эти данные и свидетельствует о том, что образовавшиеся на этой стадии густосетчатые микрообъемы переходят в стеклообразное состояние в сравнительно узком интервале Γ . С увеличением Γ от 10 до 35% наблюдается уменьшение величины скачка $\partial\Delta H/\partial t$ и одновременно смещение его в сторону более высоких температур (~ 445 К для $\Gamma=27\%$ и ~ 460 К для $\Gamma=35\%$). Такая зависимость величины скачка $\partial\Delta H/\partial t$ от Γ свидетельствует о том, что размягчается при этих температурах не весь объем густосетчатых зерен, а лишь часть этого объема с густотой сетки меньшей, чем в центре зерна, т. е. некоторая переходная область между густосетчатым стеклообразным зерном и высокоэластическим гелем. Уменьшение величины скачка $\partial\Delta H/\partial t$ свидетельствует от уменьшении объема этой переходной зоны при увеличении Γ от 10 до 35%, а смещение его в сторону более высоких температур связано, по-видимому, с изменением ее качества, т. е. уменьшение объема зоны происходит одновременно с увеличением средней густоты спивки, приближением ее к максимальной в центре зерна. При этом T_c в центре зерна, по-видимому, находится выше температуры термической деструкции полимера и не регистрируется методом ДСК.

Дополнительную информацию о структуре переходной зоны дает рассмотрение изменения угла наклона зависимости $\partial\Delta H/\partial t = (f)(T)$ в момент скачка. Как видно из рис. 1, угол наклона постоянно уменьшается с увеличением Γ , скачок $\partial\Delta H/\partial t$ как бы размазывается по оси температур, что свидетельствует об увеличении неоднородности размягчаемой переходной зоны по густоте сшивки. Количественной мерой изменения этой неоднородности может служить так называемый τ -индекс, предложенный в работе [10] для оценки изменения надмолекулярной структуры полимера по результатам исследований методом ДСК.

$$\tau = \frac{\Delta T m}{\Delta y}, \quad (1)$$

где m — навеска полимера, г; ΔT и Δy , К и Дж/с определяются, как показано на рис. 1.

Расчет τ -индекса по формуле (1) дает для $\Gamma=10$, 27 и 35% величину соответственно $1,4 \cdot 10^3$, $4,2 \cdot 10^3$ и $6,7 \cdot 10^3$ с·К·г/Дж. Постоянное увеличение τ при увеличении Γ свидетельствует об увеличении неоднородности размягчаемой переходной зоны по густоте сшивки, расширении ее релаксационного спектра.

Сам факт существования переходной стеклообразной зоны хорошо согласуется с данными работы [11], где методом сорбции спин-зонда исследовали релаксационные свойства межзерновой прослойки в сетчатом полимере на основе ТГМ-3 и зарегистрирован широкий интервал T_c в этой зоне на различных глубинах превращения, который объясняется как результат суперпозиции нескольких локальных релаксационных переходов. Однако сравнительно низкие температуры перехода, зарегистрированные в работе [11] (230–280 К), показывают, что нами методом ДСК зарегистрирована более густосетчатая переходная зона, являющаяся частью зерна (температура перехода 430–460 К). К сожалению, трудно исследовать релаксационные переходы при $\Gamma > 40\%$, так как при больших Γ не удается избежать побочных экзотермических реакций (постполимеризации, окисления) в результате резкого ухудшения условий насыщения полимера ингибитором из-за диффузионных затруднений.

Как видно на рис. 1, на кривых ДСК кроме высокотемпературных переходов наблюдаются переходы для $\Gamma=27$ и 35% при 330–350 К. Так как абсолютная величина этих переходов сравнительно мала, было проведено дополнительное исследование на ДАК-1-1 удельной теплоемкости сетчатых полимеров на основе ТГМ-3 с различной глубиной превращения в интервале 305–365 К. Результаты этих исследований приведены на рис. 2. Для $\Gamma=0$ и 9% наблюдается линейное повышение C_p в исследованном интервале температур, аналогично результатам ДСК. Для $\Gamma=14\%$ появляется небольшой скачок C_p при ~ 333 К, который несколько увеличивается в интервале $\Gamma \simeq 28–45\%$. Начиная с $\Gamma > 50\%$, скачок C_p вновь уменьшается и при $\Gamma > 60\%$ исчезает полностью. Поскольку конверсия, при которой возникает низкотемпературный скачок C_p , практически совпадает с началом формирования густосетчатых стеклообразных микрообъемов, логично было бы объяснить возникновение этих скачков C_p формированием еще одной стеклообразной зоны с густотой сшивки, меньшей, чем в высокотемпературной зоне. Однако форма низкотемпературного пика C_p более соответствует либо плавлению, либо разрушению каких-либо молекулярных ассоциатов [12, 13]. В то же время известно, что для ОЭА и полимеров на их основе не характерно присутствие какой-либо кристаллической микрофазы [7].

В работе [14] методом ЯМР исследованы особенности адсорбции олигомера ТГМ-3 стеклообразными зернами полимера на его основе и показано, что при введении в систему стеклообразной микрофазы наблюдается торможение молекулярной подвижности адсорбированного олигомера. Эти данные трактуются авторами как результат агрегативной адсорбции олигомера зернами его полимера, т. е. адсорбции олигомера в виде ассоциатов, при этом интенсивность внутриассоциативного взаимодействия увеличива-

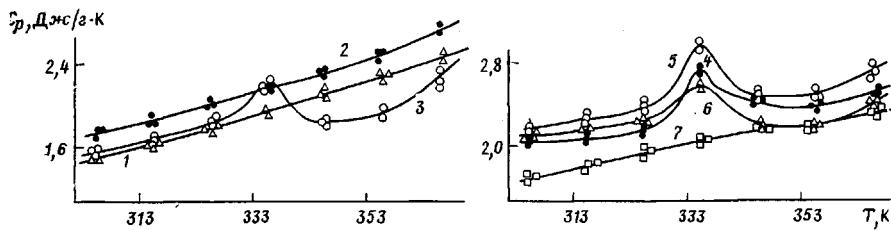


Рис. 2

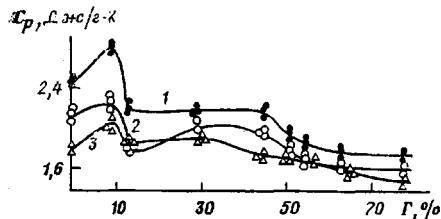


Рис. 3

ется. Появление низкотемпературного пика C_p можно объяснить, основываясь на данных работы [14], разрушением ассоциатов олигомера, стабилизованных в адсорбционном слое стеклообразных зерен. Подобная аналогия правомерна, поскольку этот пик C_p регистрируется в системе только после формирования стеклообразных микрообъемов. Последующее уменьшение величины пика C_p при $\Gamma > 50\%$ и его полное исчезновение при $\Gamma > 60\%$, по-видимому, связано с ослаблением внутриассоциативного взаимодействия при увеличении доли стеклообразного полимера, на что, в частности, было указано в работе [14].

Дополнительную информацию о формировании стеклообразных микрообъемов в полимеризате дает исследование изотерм теплоемкости — зависимостей $C_p = f(\Gamma)$ для различных температур. Все они имеют аналогичный характер, поэтому на рис. 3 приведены наиболее типичные из них. На изотермах C_p отрицательное отклонение от аддитивной зависимости может трактоваться как результат стеклования системы (или ее части) [15]. Для исследованной системы такого рода отклонение должно регистрироваться как суммарный эффект, связанный со стеклованием как в густосетчатых ядрах, так и в переходной зоне. Наиболее четко выраженное резкое уменьшение C_p на всех зависимостях наблюдается при $\Gamma > 10\%$. Это еще раз подтверждает вывод, сделанный выше из анализа рис. 1: массовое образование стеклообразных микрообъемов в полимеризационной системе на основе ТГМ-3 начинается при глубине превращения $\Gamma \sim 10\%$. При меньших Γ полимеризационная система (при $T \geq 300$ К) представляется собой макрогель, набухший в исходном олигомере. Этот факт хорошо согласуется, как уже указывалось, с данными светорассеяния [2, 3], а также с данными работы [16], где методом ЯМР обнаружено резкое изменение характера температурных зависимостей времени релаксации в области $\Gamma \sim 12-16\%$.

На основе данных, полученных методом ДСК и измерением теплоемкости, можно в общем виде представить следующую картину зарождения и развития стеклообразной микрофазы в процессе полимеризации ТГМ-3 при $T \geq 300$ К. При $\Gamma \sim 8-10\%$ в результате развития в системе локально гель-эффекта формируются микрообласти с густотой сшивки, превышающей среднеобъемную. Так как T_c сетчатых полимеров на основе ОЭА непосредственно связана с их густотой сшивки [1, с. 160], сформировавшиеся густосетчатые микрообласти переходят в стеклообразное состояние в сравнительно узком интервале Γ . При этом и сами стеклообразные микрообъемы неоднородны по густоте сшивки, в них можно условно выделить две релаксационные зоны — ядро зерна с максимальной густотой

Рис. 2. Зависимость изменения удельной теплоемкости сетчатого полимера на основе ТГМ-3 от температуры при глубине превращения 0 (1), 9 (2), 14 (3), 28 (4), 45 (5), 51-55 (6) и 62-78% (7)

Рис. 3. Зависимость изменения удельной теплоемкости сетчатого полимера на основе ТГМ-3 от глубины превращения при 365 (1), 345 (2) и 325 К (3)

сетки и переходную зону между густосетчатым ядром и редкосшитым гелем, причем T_c густосетчатых ядер находится выше температуры термической деструкции. В результате автоускорения полимеризации и релаксационного характера процесса стеклования полимеризация в переходной стеклообразной зоне не останавливается мгновенно.

На возможность увеличения конверсии после достижения условий стеклования полимерной сетки было указано в работах [17, 18]. Для исследованной системы это выражается в том, что по мере прохождения полимеризации объем переходной зоны сокращается за счет увеличения в ней густоты сетки и присоединения ее к густосетчатому ядру зерна, увеличивая размеры этих ядер. Сам факт неоднородности структуры стеклообразной микрофазы, наличия зон с различной густотой сетки не противоречит известным представлениям о неоднородности структуры полимерных стекол. В работе [19, с. 28] отмечалось, что эта неоднородность — прямое следствие их неравновесности, связанной с замораживанием, а значит, с увеличением по сравнению с жидкостью флюктуаций плотности, состава.

Поскольку методом ДСК не удалось проследить закономерности стеклования системы при $\Gamma > 40\%$, в этой связи можно привести данные работы [1, 20], где показано формирование микрогетерогенного полимерного тела на глубоких стадиях процесса в результате сращивания густосетчатых стеклообразных зерен в единый пространственный каркас. Кроме того, в совокупности с данными работы [2] можно утверждать, что локальное стеклование играет определяющую роль в формировании микрогетерогенной структуры сетчатых полимеров на основе ОЭА, поскольку независимо от того, есть ли в системе микросинерезис или нет, именно локальное стеклование способствует дифференциации полимеризационной системы на твердые стеклообразные зерна и высокоэластический гель, набухший в олигомере. Стеклообразные густосетчатые зерна могут формироваться, в зависимости от условий процесса, как с предварительным протеканием микросинерезиса в системе, так и в его отсутствие. Последний случай рассматривается в работе [2] и подтверждается данными настоящего эксперимента.

Формирование густосетчатых ядер с максимальной густотой сетки, в которых полимеризация прекращается, позволяет сделать предположение о влиянии этих ядер на кинетику полимеризации, а именно увеличение их объема способно наряду с другими причинами, указанными в работе [1], давать вклад в автоторможение процесса полимеризации. Это косвенно подтверждается тем, что, по данным ДСК, при $\Gamma = 27 - 35\%$ объем переходной стеклообразной зоны значительно сокращается вследствие ее присоединения к густосетчатым ядрам и увеличения объема этих ядер. В то же время известно, что начало автоторможения при полимеризации ТГМ-3 в зависимости от условий процесса находится в интервале $\Gamma \approx 25 - 35\%$ [1, 9].

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

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. Семянников В. А., Бельговский И. М., Голиков И. В., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 4. С. 759.
3. 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.
4. Годовский Ю. К., Барский Ю. П. // Пласт. массы. 1965. № 7. С. 57.
5. Привалко С. П. // Справочник по физической химии полимеров. Т. 2. Киев, 1984. 330 с.
6. Волкова Н. Н., Березин М. П., Королев Г. В., Смирнов Л. П. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 4. С. 871.
7. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. // Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
8. Houwen I., Weyl T. Die Methoden der organischen Chemie. В. 3. Stuttgart. 1955. S. 188.
9. Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 12. С. 2570.
10. Jeziorny A. // J. Appl. Polymer Sci. 1983. V. 28. № 3. P. 1025.
11. Лагунов В. М., Березин М. П., Голиков И. В., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 12. С. 2747.

12. Тейлор Х. С. // Физическая химия. Л., 1935. 832 с.
13. Смирнов Б. Р., Голиков И. В., Королев Г. В., Шапиро Ю. Е., Шутова И. В., Сухов В. Д. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 4. С. 735.
14. Будаев Н. Л., Байдин И. С., Шапиро Ю. Е., Голиков И. В., Индейкин Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 7. С. 1544.
15. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1724.
16. Сосиков А. И., Волкова Н. Н., Березин М. П. // Современные методы ЯМР и ЭПР в химии твердого тела. Черноголовка, 1985. С. 109.
17. Олейник Э. Ф., Саламатина О. Б., Акопян Е. Л., Руднев С. И., Назаренко С. И., Ениколопян Н. С. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 6. С. 885.
18. Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1795.
19. Ростиашвили В. Г., Иржак В. И., Розенберг Б. А. // Стеклование полимеров. Л., 1987. 190 с.
20. Березин М. П., Королев Г. В. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1872.

Ярославский политехнический
институт

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
27.01.1988

V. A. Semyannikov, A. L. Prokhorov, I. V. Golikov,
I. M. Bel'govskii, L. P. Kastorskii

**LOCAL GLASS TRANSITION IN THE COURSE OF FORMATION
OF MICROHETEROGENEOUS STRUCTURE OF NETWORK POLYMER
ON THE BASIS OF DIMETHACRYLATE TRIETHYLENE GLYCOL**

S ummary

Local glass transition in the course of three-dimensional radical polymerization of dimethacrylate triethylene glycol has been studied by DSC and change of heat capacity methods. The glassy microvolumes begin to form at the degree of conversion being equal to ~10%. Glassy microphase has the heterogeneous structure with dense-network nuclei and transitional zone of lower network density. The glassy grains stabilize the oligomer associates in the adsorptional layer. Local glass transition plays the predominating role in formation of the microheterogeneous structure of the network polymer.