

5. Аладышев А. М., Позняк Т. И., Лисицын Д. М., Дьячковский Ф. С. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1734.
6. Коузов П. А. Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л., 1974. С. 285.
7. Гаврилов Ю. А., Аладышев А. М., Ковалева Н. Ю., Новокшонова Л. А., Бухаркина Н. С., Коновалов В. П. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2300.
8. Уваров Б. А., Мкртчян С. А., Цветкова В. И., Уварова Э. А., Товмасян Ю. М., Дьячковский Ф. С. // Докл. АН ССР, 1985. Т. 283. № 4. С. 880.
9. Шестак Н. П., Волошин И. А., Каширина Г. Н., Иванчев С. С. // Пласт. массы. 1985. № 12. С. 23.

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН ССР

Поступила в редакцию  
19.12.89

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Д. К. Васильев, И. М. Бельговский, И. В. Голиков,  
М. М. Могилевич

## О МИКРОСИНЕРЕЗИСЕ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ МИКРОГЕТЕРОГЕННОЙ СТРУКТУРЫ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

Методом светорассеяния в переменном температурном поле исследован характер изменения структуры реакционной среды при полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля в присутствии различных растворителей. Установлено, что для полимеризации 70 об. % растворов диметакрилаттриэтиленгликоля характерна инверсия температурного коэффициента светорассеяния с отрицательного на положительный температурный коэффициент. При полимеризации 30 об. % растворов полимера на всем протяжении процесса наблюдается отрицательный температурный коэффициент. Он интерпретирован в предположении протекания синерезиса жидких компонентов реакционной среды (олигомер, растворитель).

Трехмерная радикальная полимеризация олигоэфиракрилатов (ОЭА) протекает микрогетерогенно и сопровождается формированием дискретных полимерных частиц (микрогели, зерна) с густосетчатым ядром и редкосетчатым приповерхностным слоем, где и происходит полимеризация [1]. Рост зерен по ходу превращения приводит к срашиванию их в полимерное тело.

Предполагалось, что образование твердых ядер полимерных зерен при полимеризации ОЭА происходит в результате локального стеклования густосетчатых микрообъемов реакционной среды и синерезиса избытка жидкой фазы (олигомера) при нарушении условий равновесного набухания полимерных сеток [1]. Если первое явление детально рассмотрено [2], то явление синерезиса при полимеризации ОЭА в блоке не удалось установить, в связи с чем был сделан вывод об определяющей роли процесса локального стеклования в формировании микрогетерогенной структуры полимерного тела [3].

Из соотношения Флори – Ренера следует, что если в каком-либо объеме реакционной системы густота полимерной сетки превысит значение, отвечающее условию равновесного набухания, то начинается выделение избыточной жидкой фазы (синерезис). В густосетчатых полимерах этот процесс протекает в основном как разделение в микрообъемах (микросинерезис), не приводя к макроскопическому разделению жидкой и твердой полимерной фаз [4]. Возможно, в выбранных условиях исследования при полимеризации в блоке микросинерезис проявляется слабо, вследствие чего данное явление не удалось обнаружить.

В настоящем сообщении представлены результаты изучения структуры реакционной среды при полимеризации ОЭА в растворах методом светорассеяния в переменном температурном поле с целью идентификации процесса микросинерезиса и определения его роли в зарождении и развитии микрогетерогенности. Пригодность метода для идентификации микросинерезиса обусловлена чувствительностью интенсивности рассеяния света к появлению границы раздела фаз при изменении условий равновесного набухания сеток, а также к увеличению неоднородности структуры полимеризата без завершенного фазового разделения [5]. Изменение температуры меняет совместимость густосетчатого полимера с олигомером и растворителем, а также условия равновесного набухания сеток.

Полимеризацию диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) проводили в растворах ацетонитрила (АЦН) и ДМФА с инициатором ДАК. Введение данных растворителей в полимеризующийся субстрат ухудшает термодинамическое качество среды [6], тем самым способствуя процессу синерезиса, что должно отразиться на интенсивности его протекания. Содержание олигомера в растворах составляло 70, 40 и 10 об.%. Температуру в реакционной ячейке измененияли ступенчато в интервале 333–313 К по режиму (рис. 1). Регистрацию интенсивности светорассеяния и расчет результатов проводили по методике [3]. Способ очистки и характеристики ТГМ-3, ДАК и растворителей соответствовали описанным [7, 8].

Динамика изменения относительной интенсивности светорассеяния  $R$  при полимеризации ТГМ-3 в 70%-ных растворах (здесь и далее – по объему) представлена на рис. 1, а.

В этом случае по завершении процесса образуется твердое полимерное тело, в котором растворитель вероятнее всего локализован в межзерновом пространстве. В общем зависимость  $R=f(\Gamma)$ , где  $\Gamma$  – конверсия, носит тот же характер, что и для полимеризации ТГМ-3 в блоке в постоянном температурном поле [5]: первый период слабого роста  $R$  сменяется периодом резкого повышения интенсивности светорассеяния с последующим спадом после достижения максимума. Период слабого роста  $R$  соответствует стадии гомогенной полимеризации олигомера в растворе, в результате которой формируется гель с макромолекулярными клубками в узлах пространственной сетки. Подъем на кривой  $R - \Gamma$  обусловлен массовым образованием из полимерных клубков ядер полимерных зерен, переходящих в стеклообразное состояние с возникновением микрогетерогенности реакционной среды. Период спада интенсивности светорассеяния вызван инверсией фаз в полимеризате, когда дисперсной фазой, а следовательно, и основными рассеивателями становятся флуктуации плотности олигомера в объеме полимера [5]. Стыковка и срастание дискретных полимерных зерен в единую структуру приводят к включению растворителя и олигомера в межзерновые прослойки микрогетерогенного полимерного тела, объем которых вследствие полимеризации сокращается.

Совершенно иной характер по сравнению с полимеризацией ТГМ-3 в блоке [3] носит отклик реакционной системы на изменение температуры в случае полимеризации в растворителях (рис. 1). В блоке на любой глубине превращения  $\Gamma$  от  $\Gamma=0$  вплоть до полного завершения полимеризации  $\Gamma_{\text{пр}}$  всегда отмечается положительный температурный коэффициент светорассеяния (ПТКС): падение температуры вызывает практически одновременное уменьшение интенсивности светорассеяния, и, наоборот, рост температуры сопровождается ее резким увеличением. Напротив, для полимеризации ТГМ-3 в 70%-ный растворах (рис. 1, а) вплоть до определенной глубины превращения отмечается отрицательный температурный коэффициент светорассеяния (ОТКС): понижение температуры вызывает почти одновременное увеличение интенсивности светорассеяния, а повышение температуры приводит к резкому падению  $R$ . Далее с увеличением  $\Gamma$  в реакционной системе происходит инверсия поведения температурного коэффициента светорассеяния: ОТКС изменяется на ПТКС.

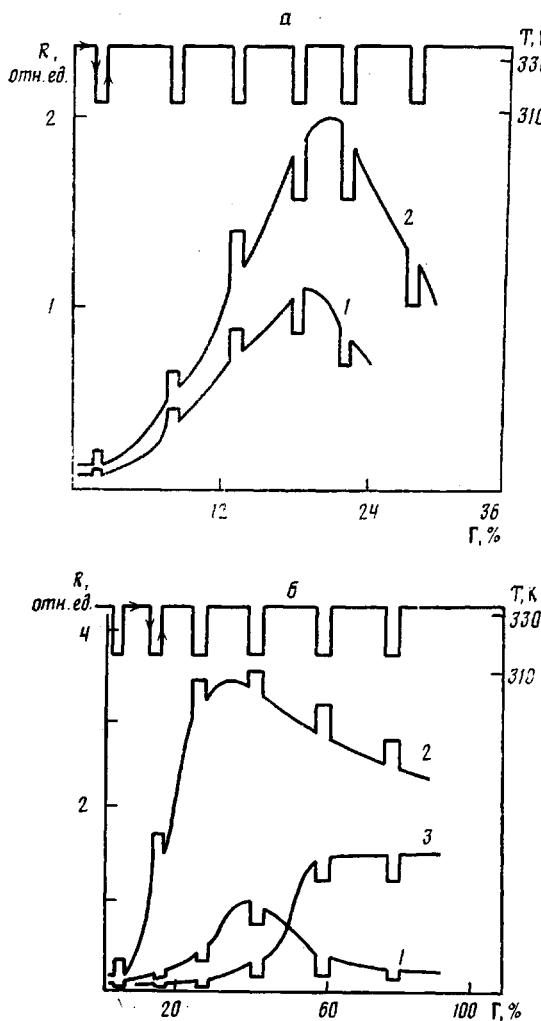


Рис. 1. Изменение интенсивности светорассеяния  $R$  при полимеризации растворов ТГМ-3 в АЦН (1), ДМФА (2, 3) в переменном температурном поле (313–333 К). Угол наблюдения  $\phi=60^\circ$ ; [ДАК]· $10^3$ , моль/л: 1а, 2а, 26–3,05; 1б, 3б – 6,10; содержание олигомера, об. %: 1а, 2а – 70, 2б – 40, 1б, 3б – 10

Относительная величина температурного изменения  $R$  (от базового уровня) составляет от 6–10% при малых  $\Gamma$  до 36–40% на глубоких стадиях полимеризации. Согласно теории светорассеяния, в температурном диапазоне 313–333 К увеличение  $R$  с ростом температуры может составлять не более 5–7% при условии отсутствия сильной зависимости показателя преломления от температуры [9]. Контрольные опыты показали, что изменение температуры не изменяет уровня интенсивности светорассеяния олигомера, в котором не происходит полимеризация.

Представленные результаты удалось интерпретировать с учетом микрогетерогенного характера процесса полимеризации ОЭА [5, 10]. Действительно, при полимеризации ТГМ-3 структура реакционной среды претерпевает следующую эволюцию: раствор олигомера → раствор полимера в олигомере и растворителе → гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки → гель с гетерогенными полимерными зернами в узлах той же сетки → микрогетерогенное полимерное тело. Разность показателей

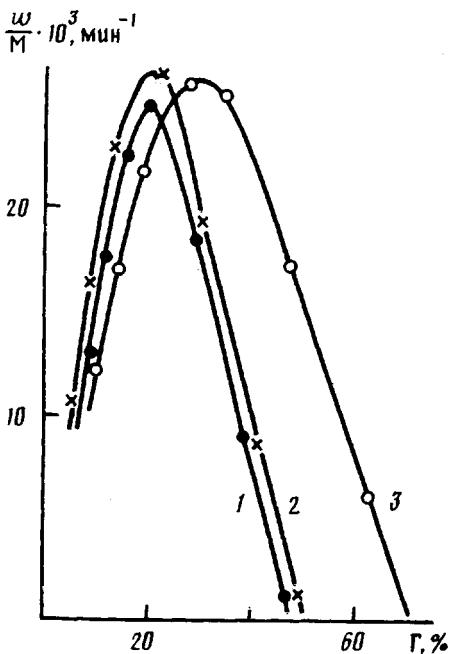


Рис. 2. Зависимость приведенной скорости полимеризации ТГМ-3 от глубины превращения в растворах ДМФА (1, 3) и АЦН (2). Содержание олигомера, об. %: 1, 2 – 70; 3 – 40.  $[ДАК] \cdot 10^{-3} = 3,05$  моль/л; 333 К

преломления  $\Delta n$  каждого состояния этой полимерной системы дается выражением

$$\Delta n = n_{\text{п}} - n_{\text{ж}}, \quad (1)$$

где  $n_{\text{п}}$  и  $n_{\text{ж}}$  – соответственно показатель преломления полимерной и жидкой компоненты системы на различных этапах эволюции. В свою очередь  $R = f(\Delta n)$ .

ОТКС характерен для следующих состояний системы: раствор полимера в олигомере и растворителе, гель с полимерными клубками в узлах пространственной сетки, а также гель с гетерогенными полимерными зернами в узлах той же сетки, а ПТКС – для полимерного тела микрогетерогенной структуры. Инверсия температурного коэффициента светорассеяния происходит в области перехода полимерной системы из состояния дисперсии полимерных зерен в олигомере и растворителе в состояние микрогетерогенного полимерного тела, когда твердая полимерная фаза из сросшихся полимерных зерен становится непрерывной, а непрореагировавший олигомер и растворитель оказываются в дискретных микрообъемах межзерновых прослоек. Область этого перехода (стадиястыковки полимерных зерен) надежно идентифицируется кинетически по смене периода автоускорения периодом автоторможения на кинетических кривых полимеризации [1]. Соответствующие кинетические результаты приведены на рис. 2. На кривых  $R - \Gamma$  инверсия температурного коэффициента светорассеяния происходит вблизи  $R_{\text{макс}}$  (рис. 1, а). В этот период средний размер флуктуаций поляризуемости становится максимальным, а общий объем полимерных зерен достигает приблизительно половины объема реакционной системы [5]. Кроме того, в температурном интервале варьирования 313–333 К олигомер и ДМФА являются «хорошими» растворителями для своего полимера с равными коэффициентами температурного расширения [6].

С учетом рассмотренных выше соображений обратимся к трактовке экспериментальных данных. ПТКС для микрогетерогенного полимерного тела предопределется резким различием в коэффициентах температурного расширения полимера и жидкой фазы [3]. С достаточным приближением можно полагать, что основной вклад в  $\Delta n$  вносит изменение плот-

ностей олигомера и растворителя. Тогда с понижением температуры происходит уменьшение объема (увеличение плотности) межзерновых прослоек с соответствующим увеличением показателя преломления  $n_{\alpha}$ , а объем густосетчатых областей полимера (зерен) меняется слабо ( $n_{\alpha} \approx \text{const}$ ). Это приводит к уменьшению разности показателей преломления и падению интенсивности светорассеяния. При повышении температуры наблюдается обратная картина.

Отрицательный температурный коэффициент светорассеяния для соответствующих состояний полимерной системы не удалось интерпретировать, не прибегая к предположению о протекании процесса микросинерезиса. Действительно, с понижением температуры падает совместимость сетчатого полимера с олигомером (растворителем) и уменьшается объем (растет плотность) полимерных клубков и (или) оболочек зерен с соответствующим увеличением показателя преломления  $n_{\alpha}$ . При этом должно происходить выделение жидкой фазы из более густосетчатых объемов полимера (микросинерезис) в зоны меньшей густоты полимерной сетки вплоть до достижения условий равновесного набухания сеток при более низкой температуре. Разность в показателях преломления полимерные зерна (клубки) – олигомер и растворитель возрастает, что ведет к увеличению интенсивности светорассеяния. Другой причиной возрастания  $R$  в этих условиях, возможно, является возникновение границы раздела фаз при синерезисе.

Предлагаемая трактовка экспериментальных данных подтверждается характером изменения температурной зависимости светорассеяния при полимеризации 40%-ного раствора ТГМ-3 в хорошем растворителе (ДМФА), когда стадия монолитизации исключена [6, 10]. В этих условиях в результате полимеризации образуется полимерный гель, а не твердое полимерное тело, и соответственно инверсия температурного коэффициента светорассеяния не происходит, а вплоть до  $\Gamma_{\text{pr}}$  отмечается ОТКС (рис. 1, б, кривая 2). Однако, как можно судить по кинетическим и спектральным данным, некоторая доля полимерных зерен вследствие агрегативных процессов все же стыкуется. Так, на кинетических кривых отмечается период автоторможения, хотя оно и наступает в области больших глубин превращения, чем при полимеризации 70%-ных растворов ТГМ-3 (рис. 2). Интенсивность светорассеяния также не остается постоянной после достижения  $R_{\text{макс}}$ ; даже в среде сильно структурированного ДМФА наблюдается слабый спад  $R$ . Вероятно, доля стыкующихся полимерных зерен все же невелика, и изменение  $\Delta n$  в основном определяется релаксацией структуры редкосетчатых оболочек нестыкованных полимерных зерен. Не исключено, что полимерные структуры из сросшихся полимерных зерен, пластифицированных в зоне стыковки «хорошим» растворителем, также способны к релаксации.

В условиях еще большего разбавления, когда основной вклад в  $\Delta n$  вносит изменение плотности жидкой фазы, система имеет ПТКС от  $\Gamma \rightarrow 0$  вплоть до  $\Gamma_{\text{pr}}$  (рис. 1, б, кривые 1 и 3). В 10%-ных растворах ТГМ-3 основными рассеивателями на протяжении всего процесса полимеризации остаются флуктуации поляризуемости (плотности) раствора полимера, и температурная релаксация структуры реакционной среды характеризуется ПТКС, как и для микрогетерогенного полимерного тела.

Таким образом, образование полимеров при полимеризации ОЭА в среде растворителей сопровождается микросинерезисом избыточной жидкой фазы из густосетчатых областей в зоны меньшей густоты химической сетки.

Можно полагать, что микросинерезис при полимеризации ОЭА в блоке из-за высокого термодинамического сродства олигомера к полимеру проходит не столь интенсивно, как при полимеризации в растворителях, вследствие чего это явление не удалось экспериментально зафиксировать [4]. Следовательно, одной из причин формирования микрогетерогенности

полимеров ОЭА наряду с локальным стеклованием является микросинерезис жидкой фазы.

Авторы благодарят Г. В. Королева за обсуждение результатов работы.

#### 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., Прохоров А. А., Голиков И. В., Бельговский И. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1602.
3. Семянников В. А., Бельговский И. М., Голиков И. В., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 315.
4. Dušek K. Polymer Network. New York; London, 1971. Р. 245.
5. 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.
6. Васильев Д. К., Бельговский И. М., Голиков И. В., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1233.
7. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я. // Полиэфиракрилаты. М., 1967. 372 с.
8. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. // Органические растворители. М., 1958. 518 с.
9. Debye P. Y. // Appl. Phys. 1944. V. 15. P. 338.
10. Васильев Д. К., Голиков И. В., Могилевич М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 8. С. 563.

Ярославский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
19.12.89

Институт химической физики  
им. Н. Н. Семенова АН СССР

УДК 541.64 : 539.2

© 1990 г. Л. Я. Коновалова, Г. С. Негодяева, М. М. Иовлева

#### ХАРАКТЕР ИЗМЕНЕНИЯ ДАВЛЕНИЯ ПАРОВ РАСТВОРИТЕЛЯ НАД ПОЛИМЕРНЫМИ КРИСТАЛЛОСОЛЬВАТАМИ

Изучены изотермы сорбции паров растворителей системами, образующими полимерные кристаллосольваты и кристаллогидраты: кристаллический линейный полиэтиленимин – вода, поли-*n*-дифениленсульфонтерефталамид – DMAA и полiamидобензимидазол – N-метилцирролидон. Показано, что давление в системах полимер – растворитель, как и в случае неорганических кристаллогидратов, изменяется скачкообразно при составах, отвечающих образующимся кристаллосольватам. Исследованные системы могут образовывать кристаллосольваты нескольких составов.

Многие неорганические соли образуют с водой кристаллогидраты [1–3], причем для одной и той же соли могут существовать несколько кристаллогидратов, различающихся по составу. Так, сернокислая медь образует три кристаллогидрата с 1, 3 и 5 молекулами воды. Каждому составу кристаллогидрата отвечает при данной температуре определенное давление водяного пара. Поэтому при обезвоживании кристаллогидратов давление водяного пара изменяется не непрерывно, а скачками. На рис. 1, *a* представлено изменение упругости пара над кристаллогидратами сульфата меди в зависимости от их состава при 25 и 50° [1]. До тех пор, пока в системе имеется хоть сколько-нибудь неразложившегося более богатого водой гидрата, давление остается равным давлению этого гидрата, после чего сразу падает до давления следующего по составу гидрата.

Из-за сравнительно малой скорости установления равновесия в таких процессах углы изломов, представленные на рис. 1, *a* строго прямыми,