

УДК 541.64:532.72

НЕОДНОРОДНОСТЬ ОТВЕРЖДЕНИЯ ОЛИГОМЕРОВ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ КОНВЕКТИВНЫМИ ЯВЛЕНИЯМИ

© 1994 г. А. Я. Малкин*, В. П. Бегишев**, Л. Р. Гусева**, К. Г. Костарев***

*Научно-исследовательский институт пластических масс им. Г.С. Петрова

111112 Москва, Перовский пр., 35

**Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

614600 Пермь, ул. Ленина, 13

***Институт механики сплошных сред Уральского отделения Российской академии наук

614068 Пермь, ул. Ак. Королева, 1

Поступила в редакцию 19.07.93 г.

Экспериментально изучены различные типы неоднородностей материала, получаемого фотополимеризацией и термической полимеризацией композиций на основе эпоксидных смол. Основным эффектом, обнаруженным при одностороннем инициировании реакции, является возникновение конвективных потоков, которые резко нарушают послойный характер протекания реакции. В реальных случаях происходит наложение конверсионной и температурной неоднородностей. При этом возникновение тепловой конвекции при химически инициируемой полимеризации можно подавить созданием стабилизирующего градиента температуры (нагреванием образца сверху). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в изделиях, полученных из реакционноспособных олигомеров при их фотополимеризации (за исключением фотоинициируемой полимеризации в тонких пленках), неизбежно возникает неоднородность, вызванная конвективными потоками; это влияет на качество и свойства изделий.

ВВЕДЕНИЕ

Качество изделий, сформированных из реакционноспособных олигомеров (как чистых, так и наполненных), во многом зависит от однородности свойств полимерного материала по объему. Возникновение неоднородности может произойти на молекулярном уровне, и в этом случае выражается в образовании микрогеля до гель-точки материала в целом [1]. Гетерогенность может также иметь послойный характер, если реакция распространяется в одном направлении.

Иная ситуация, ранее не описанная в литературе, рассмотрена в настоящей работе, где обсуждена макрогетерогенность как следствие нерегулярных процессов переноса на геометрическом масштабе, сопоставимом с размерами образца в целом. В обсуждаемом случае речь будет идти о гетерогенности в процессе отверждения, обусловленной конвективными потоками.

Смысль проведенных и обсуждаемых ниже экспериментов состоит в том, что реакция инициируется с одной стороны образца (изделия), и наблюдается распространение фронта полимеризации. Такую "фронтальную" полимеризацию исследовали в ряде работ [2, 3]. При этом во всех случаях наблюдали, что реакция, начатая путем скачкообразного повышения температуры с одной стороны образца, равномерно распространяется по реакционной массе, причем это относится как к радикальной [4], так и ионной [5] полимеризации.

Аналогичные наблюдения известны для радикальной полимеризации олигоуретановых композиций в условиях фотоинициирования [6, 7]. В данном случае также наблюдали послойное протекание реакции с однородным распространением фронта реакции от облучаемой поверхности в глубь реакционного объема. При этом сохранялась четкая граница раздела между образовавшимся полимером и исходным олигомером: в полимерном слое степень превращения реакционноспособных групп максимальна, в среде мономера – практически равна нулю. Прямым измерением было показано, что фотополимеризация протекает строго послойно, и кинетика процесса определяется падением интенсивности светового потока от облучаемой поверхности в глубь материала.

Такая гладкая картина, однако, наблюдалась не всегда. И при распространении пламени, и при таком специфическом для полимерных материалов переходе, как образование шейки, наблюдались эффекты образования "языков" [8], свидетельствующих о возможности протекания процесса, резко неоднородного по объему. В этой связи была выдвинута концепция макродиффузионных явлений при явлениях такого рода [9].

Продемонстрированный и обсуждаемый в настоящей работе механизм неоднородного распространения фронта реакции обусловлен иными причинами, а именно – конвективными течениями.

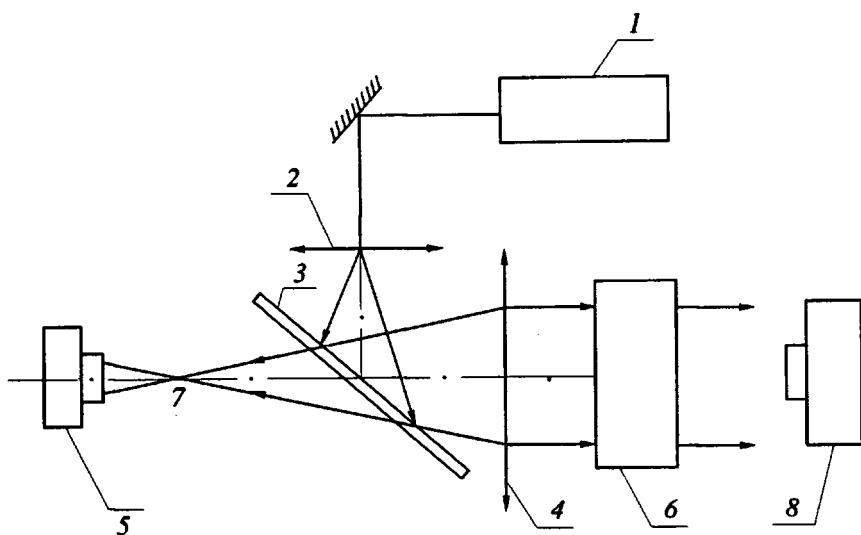


Рис. 1. Принципиальная схема интерферометра Физо: 1 – гелий-неоновый лазер; 2 – микрообъектив, расширяющий световой пучок; 3 – полупрозрачное зеркало; 4 – объектив-коллиматор; 5 – фотоаппарат (видеокамера); 6 – кювета. При работе прибора в качестве теневой установки используют диафрагму (7) и фотоаппарат (8) для фотографирования в проходящем свете.

Эффект конвективного течения на макроуровне известен для жидкостей, в которых имеет место градиент температуры и обусловленный этим градиент плотности. Наиболее эффектное проявление этого феномена состоит в самоорганизации потоков в форме устойчивых замкнутых конвективных линий тока, называемых ячейками Бенара [10].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Влияние конвективного движения реагирующей смеси на процесс полимеризации исследовали с помощью оптических методов.

Полимеризующимися жидкостями служили две реакционноспособные композиции. Первая из них представляла собой смесь глицидилметакрилата (ГМА) и трифенилсульфоний гексафторфосфата; вторая композиция состояла из ГМА и эпоксидиановой смолы ЭД-20 в соотношении 1 : 1 также в присутствии трифенилсульфо-

ний гексафторфосфата. Содержание фотоинициатора составляло 3 мас. ч. на 100 мас. ч. олигомера. Характеристики исходных веществ представлены в таблице.

Реакционноспособную смесь готовили следующим образом. В первом случае навеску фотоинициатора растворяли в ГМА, затем смесь помещали в кювету и подвергали облучению. Во втором случае навеску фотоинициатора растворяли в расчетном количестве ГМА, а затем гомогенный раствор смешивали с требуемым количеством эпоксидиановой смолы ЭД-20.

Полимеризацию реакционной смеси проводили в прозрачных прямоугольных кюветах высотой 70, шириной 38 и толщиной 10 мм. Наблюдение за ходом реакции осуществляли со стороны широких граней кюветы, образованных плоскопараллельными стеклами. Для исследования оптической структуры образца использовали автоколлимационный интерферометр Физо и совмещенную с ним теневую установку (рис. 1). Интерферометр визуализировал распределение показателя преломления среды n , а теневая установка – распределение градиента показателя преломления n . Полученная при фотографировании картина представляет собой чередование темных и светлых полос – изолиний n или ∇n (в зависимости от типа прибора). Поскольку величина показателя преломления определяется плотностью среды, интерферометр практически визуализировал распределение плотности в объеме образца, а теневой прибор – поле его градиента. Локальная плотность реакционной среды зависит от температуры и степени превращения. Поэтому каждая линия на интерферограмме включает в

Характеристики жидких термо- и фоточувствительных композиций

Реакционная смесь	Содержание эпоксидных групп, %	Вязкость, Па с (при 298 К)	Плотность, г/см ³ (при 293 К)	n_D^{20}
ГМА	32.3	0.025	1.108	1.446
ГМА : ЭД = 20 (1 : 1)	26.1	5.0	1.152	1.552

себя вклад и температуры, и степени конверсии. Вследствие этого полученные в ходе реакции фотографии дают хотя и наглядное, но только качественное представление о процессе полимеризации. Количественно распределение степени превращения в образце можно получить лишь при проведении реакции в изотермических условиях, что в наших опытах не делали.

Исследовали как термическую, так и фотохимически инициированную полимеризацию. В последнем случае инициирование осуществляли УФ-светом. В качестве источника УФ-света использовали дуговые ртутно-кварцевые лампы различной мощности, расположенные над кюветой на расстоянии 15 см от поверхности образца. Облучение кюветы с реагирующей смесью вызывало не только полимеризацию, но и разогрев реакционной смеси за счет теплового излучения лампы. Разогрев кюветы с реакционной смесью мог достигать значительных величин, так как кювета охлаждалась только за счет естественной теплоотдачи в окружающую среду. Для оценки разогрева, обусловленного излучением, была измерена температура в модельном эксперименте в центре кюветы, заполненной дистиллированной водой. Для измерений использовали медь-константановые термопары, подключенные к цифровому вольтметру. Изменение температуры в зависимости от времени для ламп различной мощности представлено на рис. 2. Таким образом, только в одном случае (кривая 3) можно пренебречь изменением температуры вследствие облучения. Однако на начальной стадии реакции в течение первых 2-3 мин ростом температуры реакционной массы можно пренебречь во всех случаях.

Светорассеивающие частицы в реакционную массу не вводили.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В неизотермических условиях стенки сосуда, в котором проводили полимеризацию, как правило имеют другую температуру, чем реагирующая смесь. При этом из-за перепада температур в смеси появляются градиенты плотности, которые могут привести к нарушению механического равновесия жидкости и вызвать ее конвективное движение. Именно так возникает тепловая конвекция при термической полимеризации глицидилметакрилата. Здесь температура стенок кюветы ниже средней по объему вследствие теплообмена с окружающей средой.

В прямоугольной плоскости конвективное движение формируется в виде двух вихрей. Жидкость поднимается вверх в центре полости и опускается вниз вдоль боковых стенок кюветы. Конвективное движение перемешивает реакционную смесь, усредняя ее по степени полимеризации. Поскольку интенсивность реакции зависит от

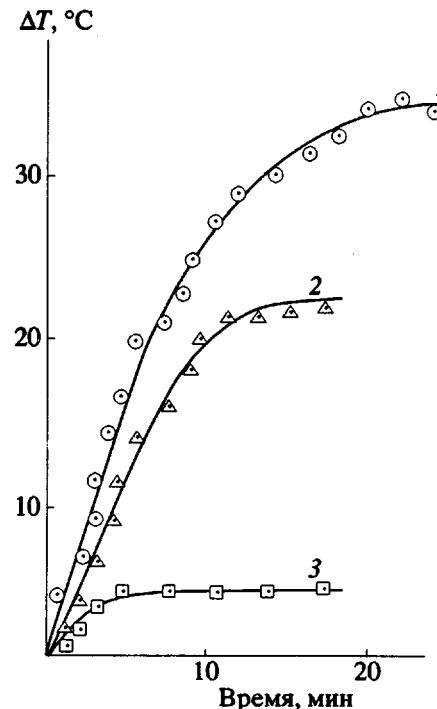


Рис. 2. Зависимость разогрева реакционной смеси от времени облучения лампами мощности 1000 (1), 400 (2) и 100 Вт (3).

температуры мономера, вблизи стенок степень превращения ниже средней по объему. Кроме того, если новая фаза тяжелее мономера, то в случае отсутствия конвекции она в ходе реакции должна послойно осаждаться на дно кюветы. Это приводит к формированию конверсионного поля, которое, однако, размывается в случае конвекции.

На рис. 3а представлена интерферограмма реакционной смеси. Снимок сделан через 25 мин после начала полимеризации. Каждая полоса на фотографии представляет собой линию равной плотности. Отклонение линий от горизонтального положения указывает на конвективное движение смеси. Об этом же свидетельствует и фотография на рис. 3б, полученная с помощью теневого прибора, где каждая полоса является изолинией градиента плотности.

Тепловую конвекцию смеси при химически инициируемой полимеризации можно подавить созданием в объеме мономера стабилизирующего градиента температуры (например, дополнительным нагреванием кюветы сверху). Такое нагревание создавали с помощью ртутно-кварцевой дуговой лампы ДРТ-400, к УФ-излучению которой реакционная смесь в данных условиях индифферентна. Как видно из рис. 4а, тепловая конвекция отсутствует (интерференционные полосы практически не деформированы). При устранении внешнего градиента температуры конвективное движение возобновляется (рис. 4б). Отчетливо

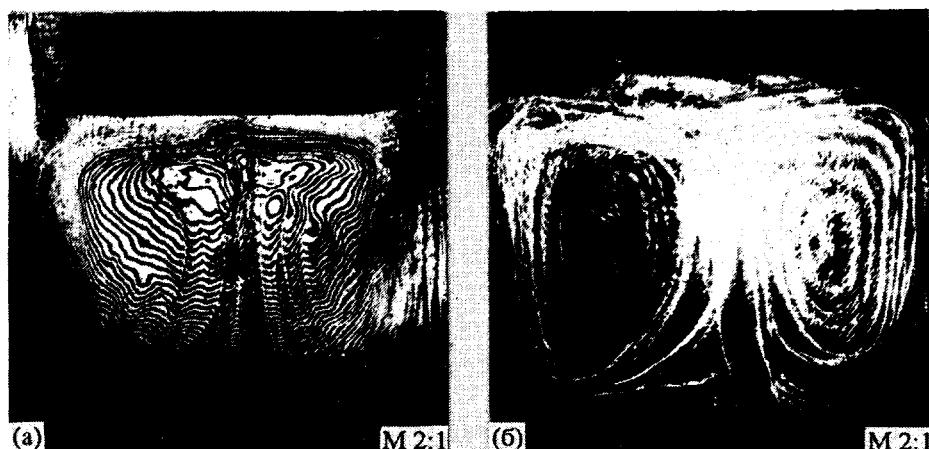


Рис. 3. Термическая полимеризация ГМА в неизотермических условиях. а – интерферограмма, 25 мин с начала реакции; б – теневая картина, 26 мин с начала реакции.

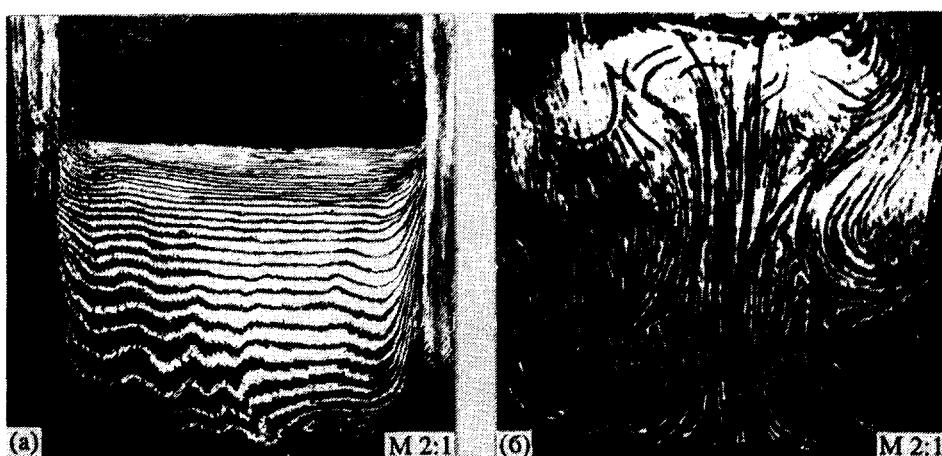


Рис. 4. Интерферограмма (а) и теневая картина (б) реакционной смеси ГМА + ЭД-20 (1 : 1) при стабилизирующем градиенте температуры (а) и после его устранения (б). Время с начала реакции 30 (а) и 45 мин (б).

виден конвективный факел, соответствующий подъему жидкости в центре полости. Поскольку большая часть процесса полимеризации в этом случае протекала в отсутствие конвекции, в полости уже сформировалось послойное распределение новой фазы. Возникшая конвекция деформирует послойное конверсионное поле, но уже не может его полностью разрушить. Конверсионная неоднородность оказывается “вмороженной” в полимерный образец.

Ситуация изменяется, когда мы обращаемся к рассмотрению фотоинициируемой полимеризации.

При облучении сверху вследствие поглощения энергии жидкости реакция первоначально инициируется в верхнем слое реакционной смеси. Поскольку полимер тяжелее мономера, в жидкости создается неустойчивая стратификация по плот-

ности. Градиент температуры, вызванный тепловым излучением инициирующей лампы, напротив, играет стабилизирующую роль (более нагретые слои смеси расположены сверху). Вопрос о возникновении конвекции решается соотношением вкладов температуры и конверсии в изменения плотности реакционной среды.

Характерная серия фотографий полимеризации смеси ГМА + ЭД-20 в такой ситуации представлена на рис. 5. На рис. 5а приведена интерферограмма реакционной смеси до включения источника УФ-излучения; высота слоя реакционной смеси равна 26 мм. Верхняя граница жидкости свободна и имеет мениск. Интерференционные полосы в объеме смеси свидетельствуют о небольшом перепаде температур (до 0.3°C) между жидкостью и стенками кюветы.

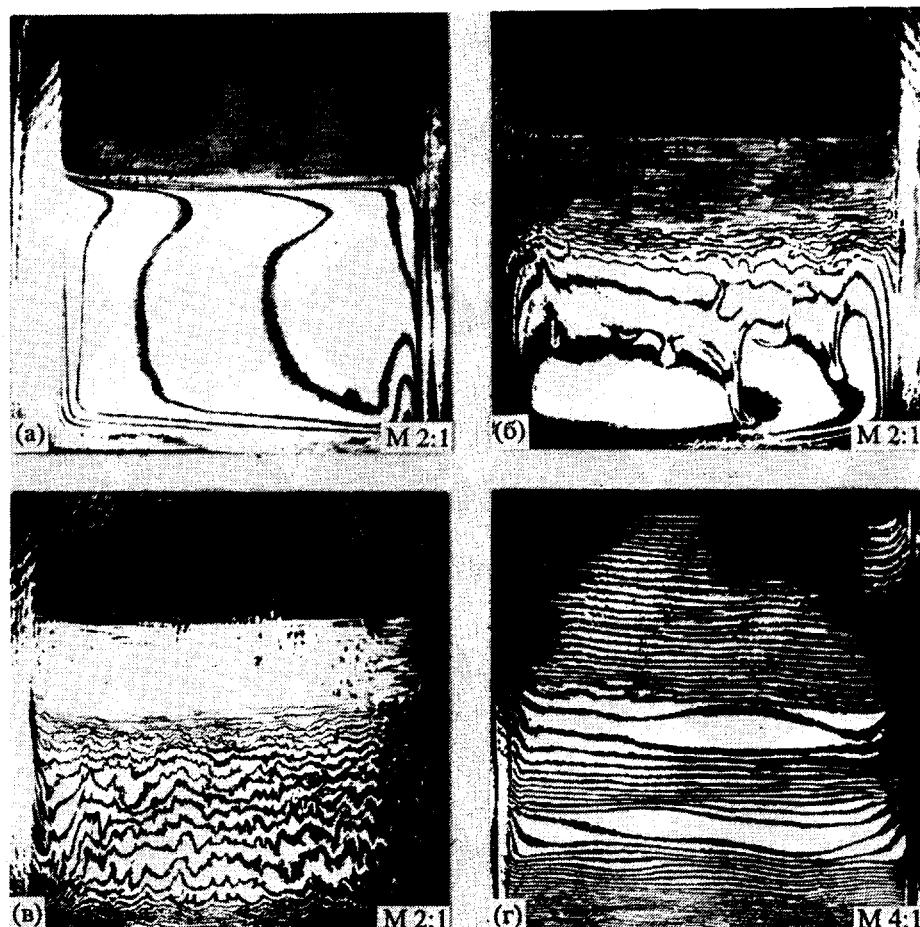


Рис. 5. Фотоинициируемая полимеризация смеси ГМА + ЭД-20 (интерферограмма). Время с начала реакции 0 (а), 5 (б) и 12 мин (в); г – после конверсии в изотермических условиях (30 мин).

После включения инициирующего источника (УФ-лампы ДРТ-400) на границе раздела реакционная смесь–воздух возникает тонкий слой новой, более тяжелой фазы, которая, увеличиваясь с течением времени, испытывает гидродинамическую неустойчивость, которая в конечном итоге вызывает нарушение горизонтальности фронта фотополимеризации.

Начинается движение полимерной фазы вниз как вдоль стенок кюветы, так и сквозь массу мономера. Движение имеет вид так называемых “языков”. Скорость движения мала по сравнению с характерными скоростями термогравитационной конвекции [11, 12]. Результатом этого процесса является формирование полимерного слоя на нижней границе кюветы, в то время как ее центральную часть занимает мономер (рис. 5б).

Продолжающийся разогрев реакционной массы УФ-светом приводит к тому, что спустя некоторое время, определяемое температуропроводностью среды, в объеме реакционной среды устанавливается стабилизирующий градиент температуры. Градиент подавляет конвективные крупномасштабные нестационарные движения,

вызывая послойную полимеризацию с четко просматриваемой конвективной структурой слоистого типа (рис. 5в). Аналогичные структуры наблюдаются в системах двойной диффузии (в солевых растворах при наличии в них градиентов температуры и концентрации) [13]. В этих системах более нагретая, но и более концентрированная часть раствора находится над менее концентрированной, но холодной частью. Потеря механического равновесия в такой системе из-за дальнейшего увеличения концентрации соли в верхней части жидкости приводит к появлению горизонтальных слоистых конвективных структур. Внутри слоя происходит мелкомасштабное конвективное движение в виде небольших вихрей, врачающихся навстречу друг другу и осуществляющих конвективный тепломассообмен. Каждый слой отделен от другого прослойкой неподвижной жидкости, где тепломассообмен протекает практически только путем диффузии (изменение концентрации) и теплопроводности (изменение температуры). Вследствие этого переход от одного слоя к другому характеризуется резким скачком температуры и концентрации, а в случае полимеризуемой

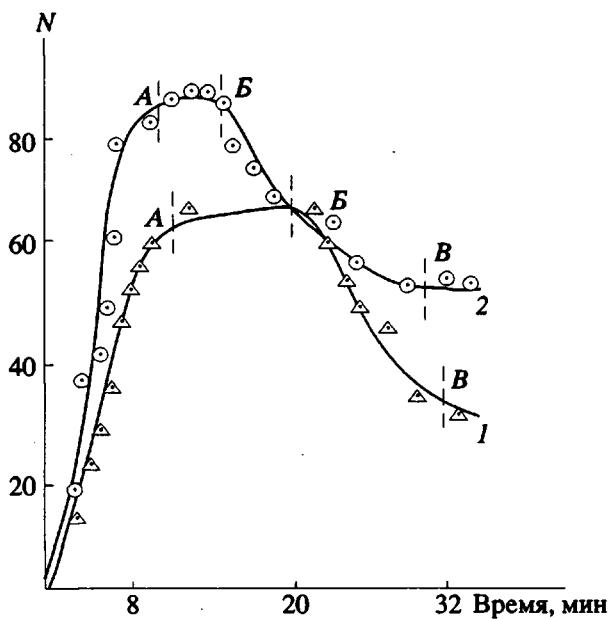


Рис. 6. Зависимость числа интерференционных линий от времени протекания фотополимеризации с последующим постэффектом. Объяснение линий АБВ в тексте. 1 - ГМА, 2 - ГМА + + ЭД-20 (1 : 1).

смеси – скачком конверсии или концентрации новой фазы. Если не прекращать освещения реакционной смеси до ее полной полимеризации, то такая структура может оказаться “замороженной” в конечном продукте и тем самым определять его физико-химические свойства, которые оказываются зависящими от облучаемой границы.

Высказанные предположения подтверждаются фотографиями, полученными после отключения УФ-лампы (рис. 5г): происходит быстрое остывание кюветы с реакционной смесью, конвективное движение прекращается и интерференционные полосы принимают горизонтальное положение. При исчезновении поля температур распределение интерференционных полос определяется только концентрацией новой фазы, т.е. степенью превращения мономера. Вследствие малости коэффициента диффузии конверсионное поле оказывается наиболее долгоживущим, сохраняя при этом характерные черты, сформированные конвективным движением смеси. Как видно из рис. 5г, поле конверсии имеет четко выраженную слоистую структуру.

Количество интерференционных полос N в объеме реакционной смеси зависит от времени облучения и интенсивности теплового воздействия. На рис. 6 представлена зависимость числа интерференционных линий от времени протекания процесса фотополимеризации с последующим постэффектом. На первом этапе происходит нарастание числа интерференционных линий в резуль-

тате протекания, с одной стороны, процесса фотополимеризации и образования полимерной фазы, а с другой стороны, в результате разогрева верхних слоев реакционной смеси и проникновения тепла внутрь среды (отрезок кривых 0A). При этом в зависимости от индивидуальных характеристик реакционной среды и ее состава число интерференционных линий нарастает с различной скоростью. Так, при введении в ГМА более активного эпоксидного компонента (эпоксидиановой смолы ЭД-20) скорость нарастания числа интерференционных линий увеличивается по сравнению с чистым ГМА. При достижении квазистационарного теплового режима рост числа интерференционных полос замедляется (отрезок кривых АБ). При отключении источника УФ-излучения (точка Б) уменьшается число интерференционных линий в результате остывания реакционной смеси и исчезновения линий, обусловленных градиентом температур (отрезок кривой BB).

При достижении изотермического состояния реакционной смеси число интерференционных линий остается на некотором постоянном уровне, причем в этом случае появление всех интерференционных линий связано с градиентом концентрации полимера в реакционной смеси, т.е. они являются линиями равных концентраций.

Число концентрационных линий определяется также составом реакционной смеси и ее начальными характеристиками. Так, при введении в состав фотополимеризуемой композиции на основе ГМА дополнительно более активного компонента (ЭД-20) процесс фотополимеризации протекает более интенсивно, достигается большая степень превращения. Это находит свое отражение в том факте, что при протекании постэффекта в композиции ГМА + ЭД-20 число концентрационных линий больше, чем при протекании постэффекта в чистом ГМА, даже при том условии, что период облучения ГМА имеет большую продолжительность (20 мин) по сравнению с временем облучения его смеси с ЭД-20 (14 мин).

В рассмотренной выше ситуации определяющую роль в формировании специфического конвективного движения сыграл стабилизирующий градиент температуры, вызванный тепловым излучением источника УФ-света. В действительности возможны также конвективные потоки, связанные с экзотермичностью реакции (в отличие от модельных солевых систем, описанных в работе [14], реакционная смесь в процессе полимеризации представляет собой среду с внутренними источниками тепла). Интенсивность и характерные времена описанных конвективных явлений по-разному зависят от параметров смеси и УФ-источника. Варьируя эти параметры, можно менять относительный вклад тех или иных механизмов в процесс структурирования полимера под действием УФ-излучения.

Из представленных результатов видно, что для создания однородного по структуре полимерного материала необходимо избавляться как от тепловой конвекции, так и от неоднородности светового потока в объеме реакционной смеси. Для подавления конвективных течений могут быть использованы как ослабление интенсивности тепловыделения путем подбора источника УФ-излучения с необходимыми характеристиками, так и уменьшение геометрических размеров изделий, получаемых фотополимеризацией.

Необходимо обратить внимание на второй способ управления конвекцией. Как известно, интенсивность конвективного движения характеризуется числом Рэлея

$$R = \frac{g\beta_r \Delta T h^3}{v^2},$$

где g – ускорение свободного падения; β_r – термический коэффициент расширения среды; ΔT – перепад температур в кювете; v – кинематическая вязкость среды; h – характерный размер полимеризуемого образца вдоль направления силы тяжести.

Поскольку интенсивность конвекции пропорциональна третьей степени характерного размера, корректирование однородности полимерного материала по структуре целесообразно вести путем уменьшения размера объекта в направлении распространения УФ-излучения, уменьшая толщину изделия. Этому соответствует случай формирования полимерного материала в тонких пленках.

Таким образом, распространение фронта полимеризационной волны сопровождается практически полным отсутствием градиента концентрации в поперечном сечении, перпендикулярном направлению распространения УФ-излучения, в то же время в направлении распространения реакции фотополимеризации, совпадающем с направлением распространения УФ-излучения, наблюдается значительный градиент концентрации функциональных групп. При этом возможны случаи нарушения послойного протекания процесса. Установлено, что термическая конвекция облада-

ет стабилизирующим действием, т.е. градиент температуры подавляет крупномасштабные нестационарные движения, обусловливая послойное протекание фотополимеризации в объеме с четко просматриваемой структурой слоистого типа.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G. // Rheokinetics of Curing. Alv. Polym. Sci. 1991. V. 101. P. 217.*
2. Чечило Н.М., Хвиливицкий Р.Я., Ениколопян Н.С. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 118.
3. Давтян С.П., Арутюнян Х.А., Шкадинский К.Г. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 12. С. 2672.
4. Хайкин Б.И., Мержанов А.Г. // Физика горения и взрыва. 1966. № 3. С. 36.
5. Бегишев В.П., Вольперт В.А., Давтян С.П., Малкин А.Я. // Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. № 3. С. 909.
6. Грищенко В.К., Маслюк А.Ф., Гудзера С.С. Жидкие фотополимеризующиеся композиции. Киев: Наукова думка, 1985.
7. Маслюк А.Ф., Храновский В.А. Фотохимия полимеризационноспособных олигомеров. Киев: Наукова думка, 1989.
8. Каргин В.А., Андрианова Г.П., Кардаш Г.Г. // Высокомолек. соед. А. 1967. Т. 9. № 2. С. 267.
9. Баренблatt Г.И. // Механика твердого тела. 1972. № 6. С. 96; Barenblatt G.I., Entov V.M., Segalov A.E. // Proc. IUTAM Sympos., East Kilbride, 1968.
10. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука, 1973.
11. Абдурахманов Ш.Д., Богатырева Л.Г., Брисман В.А. // Численное и экспериментальное моделирование гидродинамических явлений в невесомости. 1988. С. 120.
12. Костарев К.Г., Пшеничников А.Ф. // Конвективные течения. Пермь: Пермский пед. ин-т. 1985.
13. Huppert H.E., Turner J.S. // J. Fluid Mech. 1981. V. 106. P. 299.
14. Геришун Г.З., Жуховицкий Е.М., Непомнящий А.А. Устойчивость конвективных течений. М.: Наука, 1989.

The Inhomogeneity of Cross-Linking of Oligomers Due to Convection

A. Ya. Malkin*, V. P. Begishev**, L. R. Guseva**, and K. G. Kostarev***

*Petrov Plastics Institute, Perovskii proezd 35,
Moscow, 111112 Russia

**Institute of Technical Chemistry, Urals Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Lenina 13, Perm', 614600 Russia

***Institute of Continuous Media Mechanics, Urals Division, Russian Academy of Sciences,
ul. Ak. Koroleva 1, Perm', 614068 Russia

Abstract – Experimentally studied were the inhomogeneities of various types in the material obtained by photoinitiated and thermal polymerization of compositions based on epoxy resins. Primary effect discovered at one-sided initiation of reaction was the onset of convective flows, which destroy layered pattern of reaction. Under actual experimental conditions there superpose conversion- and temperature-induced inhomogeneities. It was possible to suppress the onset of thermal convection in chemically initiated polymerization by applying a stabilizing temperature gradient (heating from above). The results obtained show that in the items obtained from reactive oligomers by photoinduced polymerization (but for polymerization of thin films), there inavoidably is inhomogeneity related to convective flow and this predetermines the quality of such items.