

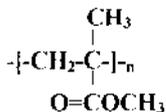
УДК 678.045:678.744.335:538.12

В.А. Виленский, Ж. Буато, Л.А. Гончаренко

СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ОСОБЕННОСТИ СТАРЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, СИНТЕЗИРОВАННОГО В ПОСТОЯННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Исследовано влияние постоянного магнитного поля напряженностью $1-8 \cdot 10^5$ А/м на синтез полиметилметакрилата. Показано, что магнитное поле не оказывает заметного воздействия на молекулярную массу полимера, а основное влияние проявляется в формировании тактичности макроцепей. Исследование физического старения показало зависимость устойчивости структуры от величины напряженности магнитного поля, в котором был синтезирован полимер.

Идея использования постоянного магнитного поля для воздействия на структуру растущей макромолекулы в последнее время приобретает все большую актуальность [1—4]. В то же время необходимо отметить существование нескольких принципов, которые могут быть положены в основу управления процессом роста макроцепи в условиях влияния постоянного магнитного поля (ПМП) на реакционную среду. В статье [5] авторы допускают, что в полимерах типа $-CH_2CR_2-$ и $-CH_2CHR-$ направления собственных дипольных моментов сегментов чередуются поперек или вдоль скелета, и в сильном дипольном поле возможна однонаправленная ориентация всех звеньев. Авторы работ [1, 6] в основу влияния ПМП на протекание реакций радикальной полимеризации и свойства продукта синтеза кладут принцип "химической поляризации ядер и электронов". Следует также упомянуть об идеях влияния ПМП на реакционноспособные интермономеры в реакциях полиприсоединения, изложенных в работах [3, 4] на примере полиуретанов. Для регулирования тактичности растущей цепи полимера в ходе радикальной полимеризации необходимо учитывать все изложенные выше факторы, к которым можно добавить природу инициатора, способ образования радикалов для поддержания реакции полимеризации, а также среду протекания синтеза. Чрезвычайно важен выбор мономера для исследования влияния ПМП на строение растущей макроцепи полимера.



Метилметакрилат выбран нами для исследова-

ований, поскольку является соединением с наибольшим дипольным моментом $\mu_0=0.6724$ (0.3676; -0.5214 ; -0.2125), углом наклона оси дипольного момента к оси главных валентностей $\sim 85^\circ$ (расчеты проведены с использованием программы "HyperChem 5.02") и, согласно работе [7], с доминирующим свойством присоединения мономера к макрорадикалу по принципу "голова к хвосту". Последнее свойство, по нашему мнению, под воздействием магнитного поля может способствовать усилению тактичности цепи.

Метилметакрилат очищали вакуумной перегонкой, толуол — перегонкой, инициатор полимеризации — динитрил азо-*бис*-изомаляновой кислоты (ДИНИЗ) — перекристаллизацией из спиртового раствора.

Полимеризацию метилметакрилата проводили в растворе толуола по методике [8] при обычных условиях и между полюсами постоянного электромагнита, напряженность (H) магнитного поля изменяли в следующей последовательности: 0; $1 \cdot 10^5$; $2 \cdot 10^5$; $4 \cdot 10^5$; $6 \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^5$ А/м. Концентрация инициатора ДИНИЗ во всех синтезах оставалась постоянной и равной 0.02 моль/л. Время синтеза полиметилметакрилата (ПММА) также было постоянным и составляло 6 ч. Для исследования кинетики изменения молекулярной массы полимера, получаемого в постоянном магнитном поле, пробы ПММА последовательно отбирали через 3, 4 и 5 ч от начала синтеза. Полимер высаждали из реакционной среды в дистиллированную воду, тщательно промывали ее избытком, сушили при 330 К, затем при 350 К до постоянного веса. Выход полимера по завершении синтеза составлял $\sim 80\%$.

© В.А. Виленский, Ж. Буато, Л.А. Гончаренко, 2005

Высокоэффективный жидкостный хроматограф фирмы Waters, оснащенный рефрактометрическим (RI) и ультрафиолетовым (U.V.254 nm) детекторами, был использован для хроматографического анализа молекулярной массы ПММА. Использовали четыре микростирогелевые колонки 10, 50, 100 и 1000 Å. Скорость потока растворителя (тетрагидрофуран) составляла 1.5 мл·мин⁻¹. Все полученные молекулярные массы калиброваны на кривых ПС в качестве стандарта.

Удельную теплоемкость образцов полимеров исследовали методом дифференциальной сканирующей калориметрии в области температур 270—500 К со скоростью нагрева 2 град/мин, масса образца составляла 0.1 г. Молекулярную структуру образцов исследовали на широкоуголовом рентгеновском дифрактометре ДРОН-4-07 в области углов рассеяния 5—40°; надмолекулярную структуру ПММА изучали на малоуголовом дифрактометре КРМ-1, область углов рассеяния 10—180'. Исследования проводили в CuK_α-излучении, монохроматизированном Ni-фильтром, с использованием щелевой коллимации первичного пучка по методу Кратки с выполнением требования бесконечной высоты первичного рентгеновского луча [9, 10]. Излучение регистрировали сцинтилляционным детектором при пошаговом ($t=10$ с) сканировании рассеянного излучения. Экспериментальные значения интенсивности нормировали на величину коэффициента поглощения и рассеивающий объем образца, а также коррекцией профилей рассеяния с приведением от щелевой к точечной коллимации интенсивности по методу Шмидта [11].

В настоящее время нет устоявшегося мнения о влиянии магнитного поля на свойства ПММА, синтезированного в этих условиях [12—16]. И это вполне понятно, если исходить из оценки влияния ПМП на молекулярную массу (ММ) или молекулярно-массовое распределение (ММР) полиметилметакрилата. В этой связи для получения более объективного результата мы исследовали такие характеристики молекулярной массы ПММА, как:

$$M_n = \sum n_i M_i / n_i \text{ — среднечисловая молекулярная масса,}$$

$$M_w = \sum n_i M_i^2 / \sum n_i M_i \text{ — среднемассовая молекулярная масса,}$$

$$M_z = \sum \omega_i M_i^2 / \sum \omega_i M_i \text{ — средняя молекулярная масса,}$$

где n_i и ω_i — числовая и массовая доли моле-

кул с массой M_i соответственно, i — номер фракции, а также MM_p — молекулярную массу в пике ММР и средневязкостную молекулярную массу

$$M_\eta = [\sum \omega_i M_i^{\alpha+1}]^{1/\alpha},$$

где α — константа уравнения Куна–Марка–Хоувинка $[\eta] = K_\eta M_\eta^\alpha$; η — характеристическая вязкость.

На рис. 1, а приведены зависимости M_n , M_w , M_z и MM_p полиметилметакрилата от напряженности ПМП, из которых следует несколько выводов. Прежде всего, эти типы молекулярных масс подчиняются последовательности: $M_z > M_w > M_n$. Соотношение $M_w : M = (K+2) : (K+1)$, то есть распределение Флори [17] выполняется для всех величин напряженности поля, кроме $H=0$ и $H=6 \cdot 10^5$ А/м. Рис. 1, а также показывает, что влияние постоянного магнитного поля на изменение ММ проявляется в области значений $H=1 \cdot 10^5$ и $2 \cdot 10^5$ А/м. Более высокие значения напряженности поля способствуют стабильному протеканию реакции роста цепи.

Оценка влияния напряженности постоянного магнитного поля на распределение молекулярной массы полимера в соответствии с правилом Флори показывает (рис. 1, б), что если для отношения M_w/M_n это правило выполняется, то для M_z/M_w , которое должно быть равно ~ 3 [18], это требование не выполняется во всем диапазоне величин напряженности магнитного поля.

Представляло интерес исследовать изменение средневязкостной (M_η) составляющей молекулярной массы ПММА, синтезированного в постоянном магнитном поле, в том числе и кинетику ее изменения в процессе реакции. Все фракции ПММА были выделены в идентичных условиях. Молекулярную массу полученных продуктов оценивали по уравнению Куна–Марка–Хоувинка через характеристическую вязкость, измеренную при 293 К вискозиметрически. Из рис. 1, в видно, что при возрастании напряженности ПМП молекулярная масса полимера изменяется немонокотонно. Поле напряженностью $2 \cdot 10^5$ А/м вносит возмущение в процесс полимеризации, инициируя обрыв цепей, при этом молекулярная масса полимера резко уменьшается. Дальнейшее повышение напряженности ПМП до $4 \cdot 10^5$ А/м приводит к увеличению ММ, а при $H=6 \cdot 10^5$ и $8 \cdot 10^5$ А/м молекулярная масса полимера возрастает и превышает значения для полимера, полученного в обычных условиях синтеза.

Можно заключить, что сложная форма за-

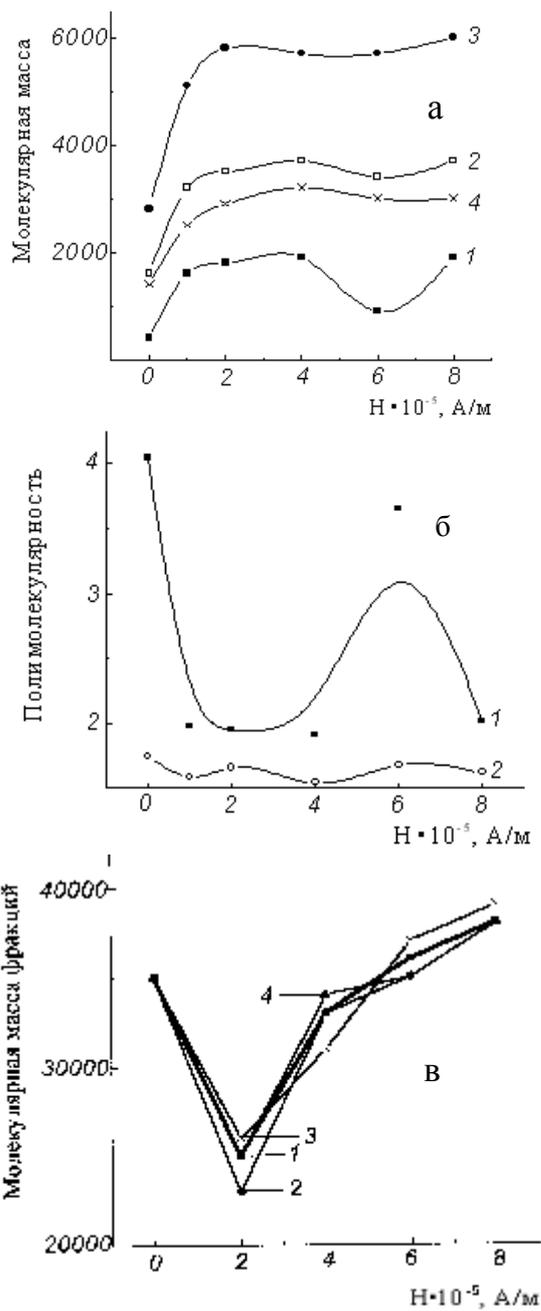


Рис. 1. Влияние величины напряженности магнитного поля на молекулярную массу ПММА (а): 1 — M_n ; 2 — M_w ; 3 — M_z ; 4 — MM_p ; полимолекулярность ПММА (б): 1 — M_w/M_n ; 2 — M_z/M_w ; молекулярную массу фракций ПММА (в): 1 — средневязкостная MM ; 2 — MM фракции 1; 3 — MM фракции 2; 4 — MM фракции 3.

висимости изменения MM от напряженности магнитного поля объясняется наличием двух механизмов формирования макромолекул ПММА: на первом этапе нарастание MM при-

водит к росту вязкости среды и реакция обрыва цепи становится преобладающей. Нарастание поляризации реакционной среды с ростом напряженности поля приводит к увеличению молекулярной массы полимера. Изменение MM при более высокой напряженности магнитного поля показывает, что ориентационные процессы подвода мономера к реакционным центрам роста цепи имеют место, а, исходя из формы зависимости MM полиметилметакрилата от величины H в интервале $2-8 \cdot 10^5$, следует признать, что между величинами M_n и H существует корреляция.

Рис. 2, где представлены зависимости изменения молекулярной массы в пробах, показывает, что ПМП не изменяет закономерности протекания радикальной полимеризации во времени, то есть в составе реакционной массы в продолжение всего времени синтеза присутствует высокомолекулярная фракция определенной молекулярной массы, мономер и растущая цепь полимера [19].

Известно [20], что дифракционная картина синдио- и изотактического полиметилметакрилата не содержит четко разрешаемых рефлексов, определяющих его орторомбическую кристаллическую структуру. Представленные на рис. 3 дифрактограммы исходного и синтезированных в ПМП полимеров подтверждают это замечание. Как видно из рисунка, кривые отличаются интенсивностью, шириной основных максимумов в области углов 13° и 30° , что свидетельствует о существовании рефлексов как от плоскостей рассеяния, охваченных ван-дер-ваальсовым взаимодействием, так и от плос-

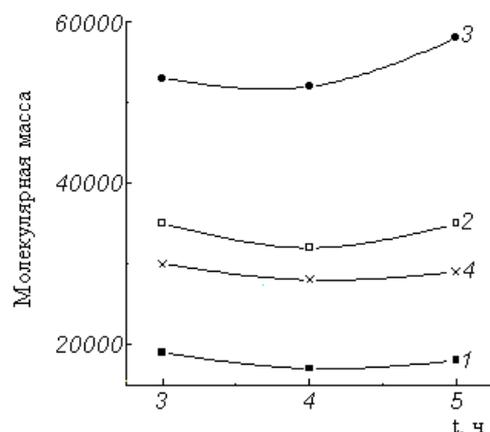


Рис. 2. Кинетика изменения молекулярной массы ПММА, синтезированного в магнитном поле напряженностью $2 \cdot 10^5$ А/м: 1 — M_n ; 2 — M_w ; 3 — M_z ; 4 — MM_p .

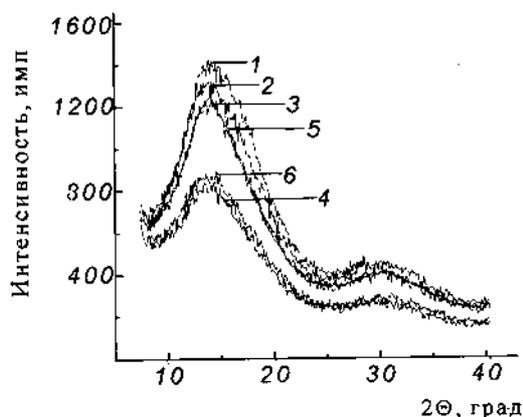


Рис. 3. Дифракция рентгеновских лучей на образцах ПММА, синтезированных в магнитном поле напряженностью: 1 — 0; 2 — $1 \cdot 10^5$; 3 — $2 \cdot 10^5$; 4 — $4 \cdot 10^5$; 5 — $6 \cdot 10^5$; 6 — $8 \cdot 10^5$ А/м.

костей кристаллической природы.

С целью доказательства этого предположения были проиндексированы наиболее выразительные рефлексы при $2\theta = 12^\circ 54'$, $15^\circ 32'$ и $30^\circ 24'$ и, как видно из таблицы, их индексы Миллера с точностью 3—5 % отвечают орторомбической сингонии кристаллической ячейки ПММА [21]. Последовательное повышение напряженности ПМП ведет к увеличению доли кристаллической фазы в полимере, однако нечеткое разделение максимумов дает основания полагать, что кристаллическая структура, формирующаяся под действием магнитного поля, характеризуется высокой степенью дефектности.

Исследования дифракции рентгеновских лучей в малых углах на образцах ПММА показа-

ли, что влияние напряженности ПМП на изменение плотности упаковки элементов надмолекулярной структуры полиметилметакрилата имеет немонотонный характер. Смещение дифракционных кривых полимеров, синтезированных в поле различной напряженности, в область больших углов рассеяния по сравнению с исходным образцом свидетельствует о том, что в таких условиях в полимере формируются надмолекулярные структуры меньших размеров. В свою очередь, уменьшение угла спада интенсивности рассеяния указывает на усиление гетерогенности структуры полимера. Однако степень гетерогенности, обусловленная влиянием поля различной напряженности, существенно меньше по сравнению с образцом ПММА, синтезированным при нормальных условиях.

Стабильность кристаллической структуры, сформированной под действием ПМП, проверяли применением термической закалки — мгновенным охлаждением расплава до 75 К с последующей записью термограмм. Эти исследования показали, что способность кристаллизоваться из высокоэластического состояния сохраняют лишь те образцы, которые были получены при нормальных условиях и под действием магнитного поля с $H=4 \cdot 10^5$ А/м, остальные утрачивают это свойство. Образцы ПММА были также подвергнуты давлению в 7.5 МПа при комнатной температуре для оценки устойчивости надмолекулярной структуры. Дифрактограммы рентгеновских лучей в малых углах (рис. 4) показали, что элементы структуры исходного ПММА в застеклованном состоянии обладают высокой плотностью упаковки, о чем го-

ворит их рассеивающая способность (кривая 1). Под действием давления эти элементы структуры разрушаются, их плотность уменьшается, а размеры, судя по смещению дифракционной кривой в малоугловую область (кривая 2), увеличиваются. Напротив, сформированная в жестких условиях влияния магнитного поля надмолекулярная структура полимера характеризуется меньшей плотностью упаковки, но большими размерами элементов (кривая 3). Как следует из сравнения кривых 3 и 4, гетерогенность структуры ПММА возрастает вследствие того, что структура, сформированная в магнитном поле, приоб-

Влияние старения на изменение величины межплоскостных расстояний и расширение основных рефлексов

Напряженность магнитного поля $\cdot 10^{-5}$, А/м	Межплоскостные расстояния, нм*			Ширина рефлекса $\Delta(2\theta)$, нм**
	d_{300}	d_{020}	d_{004}	
2	0.677/0.654	—/0.558	0.306/0.308	11.0/11.0
4	0.668/0.654	—	—/0.300	11.4/11.7
6	0.686/0.641	0.581/—	0.300/0.299	10.5/10.5

* Изо- и синдиотактические ПММА имеют псевдоорторомбическую ячейку с параметрами: $a=21.80$, $b=12.17$, $c=10.55$; ** в числителе дробей приведены характеристики исходного состояния структуры полимеров, в знаменателе — их величины в состаренных образцах.

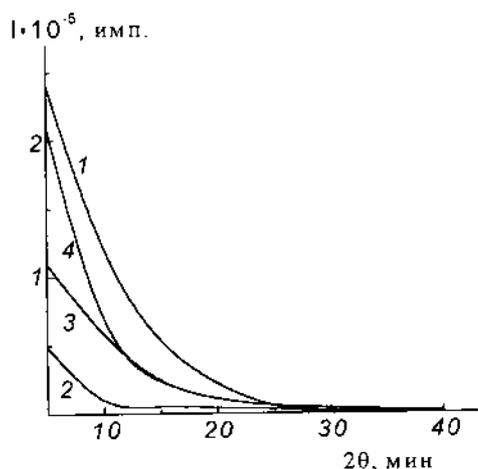


Рис. 4. Малоугловые дифрактограммы рентгеновских лучей на образцах ПММА исходных и синтезированных в магнитном поле и подвергнутых давлению: 1 — $H=0$ А/м, $P=0$ МПа; 2 — $H=0$ А/м, $P=7.5$ МПа; 3 — $H=6 \cdot 10^5$ А/м, $P=0$ МПа; 4 — $H=6 \cdot 10^5$ А/м, $P=7.5$ МПа.

ретает способность к увеличению плотности упаковки макроцепей под действием давления.

Представляло интерес сравнить, как согласуются эти результаты с данными калориметрических исследований ПММА (рис. 5). Для исходного полимера (рис. 5, а, кривая 1) температурная зависимость C_p имеет вид, характерный для полимеров атактического строения цепи. Температура стеклования и удельная теплоемкость на середине интервала стеклования соответствуют табличным данным [22]. Температурные характеристики фазовых переходов в полимере, полученном при $H=2 \cdot 10^5$ А/м (кри-

вая 2), лежат в области табличных данных для синдиотактической и изотактической форм полиметилметакрилата, то есть можно утверждать, что полимер, синтезированный при данных условиях, представляет собой статистическую смесь указанных изомеров. В пользу такого вывода можно отнести увеличение C_p полимера во всем исследованном температурном интервале. Если исходить из вида эндотермического максимума и температурной области его проявления, то следует признать, что поле с $H=2 \cdot 10^5$ А/м является пороговым. Существование порогового значения напряженности, при котором тактичность цепи проявляет зависимость от ориентирующего действия магнитного поля, выражается также в наличии области вторичной кристаллизации (интервал температур 395—432 К). Сравнение максимума $T_{пл}$ полимера, полученного при $H=2 \cdot 10^5$ А/м, с максимумом образца, полученного при $H=4 \cdot 10^5$ А/м (кривая 3), показывает, что кристаллиты ПММА при такой величине напряженности магнитного поля характеризуются более высокой однородностью и доля кристаллической фазы возрастает. Увеличение H до $6 \cdot 10^5$ А/м (кривая 4) еще активнее влияет на формирование макроцепей и кристаллической фазы в полимере. Однако данное значение напряженности поля ограничивает способность цепи к кристаллизации, что следует из сужения интервала кристаллизации, а сформированные кристаллиты характеризуются значительной дисперсией размеров (расширение интервала плавления) и дефектностью (снижение температуры плавления). Этот

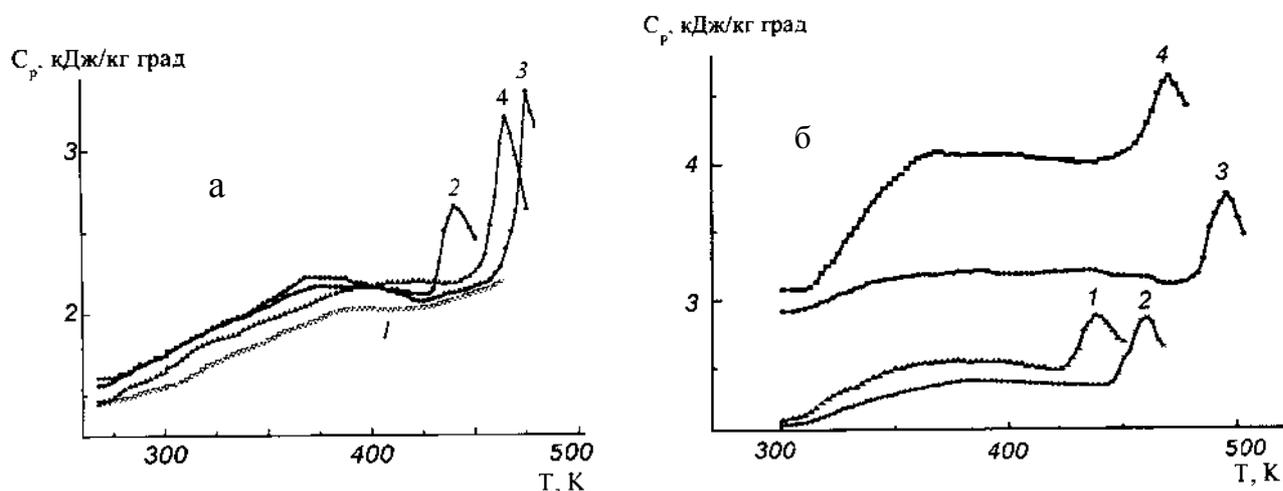


Рис. 5. Температурная зависимость удельной теплоемкости ПММА, синтезированного в магнитном поле напряженностью: 1 — 0; 2 — $2 \cdot 10^5$; 3 — $4 \cdot 10^5$; 4 — $6 \cdot 10^5$ А/м. а — образцы исходные; б — подвергнутые старению.

анализ изменений теплофизических свойств ПММА позволяет заключить, что магнитное поле при значении напряженности $H=4 \cdot 10^5$ А/м можно рассматривать как резонансное к репликации полимерной цепи, формирование которой началось при $H=2 \cdot 10^5$ А/м. Изменение C_p и характеристик кристаллической структуры полимера, синтезированного при $H=6 \cdot 10^5$ А/м, позволяет предположить, что магнитное поле приобретает свойства фактора управления процессом роста цепи, что хорошо согласуется с приведенными выше результатами рентгенографических исследований.

Невысокая термоустойчивость структуры ПММА, сформированной под действием магнитного поля, предопределила интерес к исследованию влияния физического старения на кристаллитную структуру и теплофизические свойства полимера. С этой целью образцы были подвергнуты старению в течение двух лет при 290—300 К. Дифрактограммы состаренных образцов ПММА показывают, что наиболее значительные изменения в интенсивности основных рефлексов произошли в полимерах, синтезированных при $H=2 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^5$ А/м, то есть при значениях напряженности ПМП, сравнимых с усилием, с каким растущая цепь полимера и молекулы мономера оказывают сопротивление ориентирующему действию поля. Напряженность поля $H=6 \cdot 10^5$ А/м имеет доминирующее влияние на структуру растущей цепи, что объясняет определенную устойчивость кристаллической фазы во времени. Такой вывод следует как из сравнения интенсивности основных максимумов исходных и состаренных образцов, так и из постоянства ширины рефлексов $\Delta(2\theta)$ — характеристики, свидетельствующей об изменениях продольных размеров кристаллитов (см. таблицу). Эти результаты хорошо согласуются с данными калориметрических исследований. На рис. 5, б приведены температурные зависимости удельной теплоемкости образцов ПММА, состаренных в течение 2 лет. Из сравнения рис. 5, а и 5, б видно, что старение влияет как на значения теплоемкости образцов, так и на температуру плавления кристаллической фазы. Следует также отметить, что величина этих изменений жестко зависит от значения напряженности ПМП, при которой проводился синтез. Интерес представляет также тот факт, что старение образцов не сопровождается депрессией $T_{пл}$, то есть в процессе старения не происходит деполимеризация или деструкция полимеров.

Таким образом, в результате исследований показано, что ориентационные процессы магнитного поля не изменяют закономерностей протекания радикальной полимеризации во времени и не оказывают выраженного влияния на характеристики молекулярной массы ПММА.

Последовательное повышение напряженности поля приводит к неадекватному изменению кристаллической фазы полимера, при этом характерная для изо- и синдиотактического ПММА дефектность структуры сохраняется, что усложняет точное определение межплоскостных расстояний.

Изменения теплофизических свойств образцов позволяют предположить, что магнитное поле при $H=4 \cdot 10^5$ А/м можно рассматривать как резонансное к репликации полимерной цепи, формирование которой началось при $H=2 \cdot 10^5$ А/м, а при $H=6 \cdot 10^5$ А/м магнитное поле приобретает свойства фактора управления процессом роста цепи. Характеристики фазовых переходов в образцах ПММА, синтезированных в магнитном поле, подтверждают данные рентгенографии о том, что растущая в этих условиях полимерная цепь представляет собой смесь синдиотактической и изотактической форм.

Физическое старение образцов ПММА, синтезированных при $H=2 \cdot 10^5$ и $4 \cdot 10^5$ А/м, сопровождается значительными изменениями их структуры и теплоемкости. Авторы объясняют этот результат соизмеримостью ориентационных усилий ПМП с сопротивлением, которое оказывают растущие цепи полимера и его мономеры действию поля. Напряженность поля $H=6 \cdot 10^5$ А/м оказывает доминирующее влияние на структуру растущей цепи, что объясняет определенную устойчивость кристаллической фазы, сформированной в этих условиях.

РЕЗЮМЕ. Досліджено вплив постійного магнітного поля напруженістю $1-8 \cdot 10^5$ А/м на синтез поліметилметакрилату. Показано, що магнітне поле не чинить помітної дії на молекулярну масу полімеру, а основний вплив виявляється у формуванні тактичності макроланцюгів. Дослідження фізичного старіння показало залежність стійкості структури від величини напруженості магнітного поля, в якому було синтезовано полімер.

SUMMARY. Influence of the constant magnetic field with an intensity $1-8 \cdot 10^5$ A/m upon a synthesis of polymethyl methacrylate was studied. The magnetic field doesn't exert of visible influence upon molecular masses of polymer, but main on it clears up in forming of tacticity of

macrochains. The study of physical aging has show the dependence of structure stability on a magnitude of the intensity of a magnetic field, in which the polymer was synthesized.

1. Бучаченко А.Л. // Усп. химии. -1976. -**45**, № 5. -С. 761—792.
2. Vuchachenko A.L. // Chem. Rev. -1995. -**95**, № 7. -Р. 2507—2528.
3. Віленський В.О. // Доп. НАН України. -1996. -№ 12. -С. 141—147.
4. Віленський В.О. // Тези доп. Укр. конф. з високомолекуляр. сполук (Київ, 22–24 вересня 1996 р.). -Ін-т високомолекуляр. сполук. -1996. -С. 150.
5. Люлин С.Б., Готлиб Ю.Б. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1996. -**38**, № 2. -С. 252—257.
6. Grissom C.V. // Chem. Rev. -1995. -**95**, № 1. -Р. 3—24.
7. Оудиан Дж. // Основы химии полимеров. -М.: Мир, 1974.
8. Лосев И.П., Федотова О.Я. // Практикум по химии высокомолекулярных соединений. -М.: Госхимиздат, 1962.
9. Kratky O., Pilz I., Schmitz P.J. // J. Colloid Interface Sci. -1966. -**21**, № 1. -Р. 24—34.
10. Липатов Ю.С., Шилов В.В., Гомза Ю.П., Кругляк Н.Е. // Рентгенографические методы исследования

полимеров. -Киев : Наук. думка, 1982.

11. Schmidt P.W., Hight R.J. // Appl. Cryst. -1960. -**13**. -Р. 480—483.
12. Huang I., Hu I., Song Q. // Polymer. -1994. -**35**, № 5. -Р. 1105—1108.
13. Chirac A.P., Simionescu C.I. // J. Polym. Sci. Pt A: Polym. Chem. -1996. -**34**, № 4. -Р. 567—573.
14. Chirac A.P., Simionescu C.I. // Polym. Test. -1996. -**15**, № 6. -Р. 537—548.
15. Bag D.S., Maiti S. // Polymer. -1998. -**39**, № 3. -Р. 525—531.
16. Bag D.S., Maiti S. // J. Polym Mater. -1997. -**14**, № 3. -Р. 273—275.
17. Флори П. // Статистическая механика цепных молекул. -М.: Мир, 1971.
18. Нестеров А.Е. // Справочник по физической химии полимеров. -Киев: Наук. думка, 1984. -Т. 1.
19. Багдасарьян Х.С. // Теория радикальной полимеризации. -М.: Наука, 1966.
20. Мартынов М.А., Вылегжанина К.А. // Рентгенография полимеров. -Л.: Химия, 1972.
21. Physical Properties of Polymers, Handbook / Ed. James E. Mark. -American Institute of Physics, Woodbury, New York, 1996.
22. Brandrup J., Immergut E.H. Polymer handbook. -New York; Chichester; Brisbane; Toronto; Singapore: Interscience Publ. John Wiley&Sons, 1989.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев
Университет Клод Бернар, Лион, Франция

Поступила 08.07.2003

УДК 541.64

О.Р. Білогубка, Р.В. Складанюк, О.В. Шийчук

ОТВЕРДНЕННЯ ЕПОКСИДНИХ КОМПОЗИЦІЙ У МІКРОХВИЛЬОВОМУ ПОЛІ

Вивчено вплив мікрохвильового нагрівання на утворення полімерних сіток з епоксиданового олігомеру ЕД-20 і поліетиленполіаміну. Якість отверднення оцінено за термомеханічними властивостями, тепло- і термостійкістю одержаних полімерів. Виявлено відмінності між термомеханічними властивостями полімерів, одержаних у різних режимах мікрохвильового отверднення. Оптимальну температуру склування і величину високоеластичної деформації композитів забезпечує прогрівання протягом 60 хв при потужності генератора 300 Вт.

Епоксидні смоли займають провідне місце серед сучасних конструкційних матеріалів завдяки своєму комплексу цінних механічних, електрофізичних та оптичних властивостей [1, 2]. Утворення просторово зшитих епоксидних полімерів відбувається при підвищеній температурі і є, як правило, тривалим процесом. У зв'язку з цим проблемою великого практичного значення є скорочення тривалості і зниження енер-

гомісткості процесу отверднення епоксидних композицій без погіршення їх експлуатаційних характеристик. Одним із варіантів її вирішення може бути застосування електромагнітного випромінювання мікрохвильового діапазону [3—5]. Під час дії мікрохвильового випромінювання на речовину відбувається її рівномірне прогрівання, зумовлене взаємодією мікрохвильового (МХ) випромінювання з молекулами у всьо-

© О.Р. Білогубка, Р.В. Складанюк, О.В. Шийчук, 2005