

УДК 678.01:53+678.744

**СТРУКТУРА СОПОЛИМЕРА БУТИЛМЕТАКРИЛАТА
И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ**

*М. Б. Константинопольская, Е. А. Каневская,
М. И. Каракина, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин*

Известно, что аморфные полимеры являются упорядоченными системами. В последнее время на ряде каучуков было показано, что и эластомеры являются также упорядоченными системами, структурные элементы которых представляют собой «ленты» толщиной порядка 1000 Å. Лентаобразные структуры связываются авторами с высокоэластическим состоянием каучуков [1, 2]. Настоящая работа была предпринята с целью выяснения, являются ли лентаобразные структуры характерными для высокоэластического состояния полимеров вообще.

Объектом исследования был выбран линейный аморфный сopolимер бутилметакрилата с метакриловой кислотой (БМК-5), содержащий 5% карбоксильных групп, имеющий T_c 40°.

Изучение морфологии пленок проводили электронномикроскопическим методом. Тонкие пленки сopolимера получали из растворов на поверхности воды с последующим оттенением Pd.

На рис. 1 представлена микрофотография пленки сopolимера, полученной из смеси растворителей (30% ацетона, 30% ксилола и 40% бутилацетата) при комнатной температуре. В этих условиях сopolимер находится в стеклообразном состоянии и в электронном микроскопе наблюдается бесструктурная пленка (см. вклейку к стр. 959).

Если пленку, приготовленную при комнатной температуре и оттененную Pd, прогреть при температурах от 80 до 180° в течение 1—2 час. и быстро охладить, то в электронном микроскопе будут видны ленточные структуры (рис. 2, а, б, в). Подобные структуры наблюдались в последнее время в целом ряде каучуков [1, 2]. Однако прогрев пленки без предварительного оттенения не приводит к аналогичному результату, и при просмотре в электронном микроскопе пленка бесструктурна (рис. 2, г). Повидимому, наличие тонкого слоя металла при прогреве пленки выше 40°, приводящем к переходу ее в высокоэластическое состояние, обуславливает фиксирование возникающих структур. При отсутствии металлического слоя сopolимер при охлаждении возвращается в исходное состояние и при комнатной температуре пленка прозрачна в электронном пучке (рис. 2, г).

Таким образом, лентаобразные структуры свойственны, по-видимому, всем полимерам в высокоэластическом состоянии, если температура их химического разложения лежит намного выше температуры стеклования (T_c).

Известно, что БМК-5 применяется в промышленности лаков и красок в качестве связующего для лакокрасочных покрытий [3]. Однако эти покрытия представляют собой значительно более толстые пленки, чем исследованные выше. Кроме того, формование таких пленок производится на

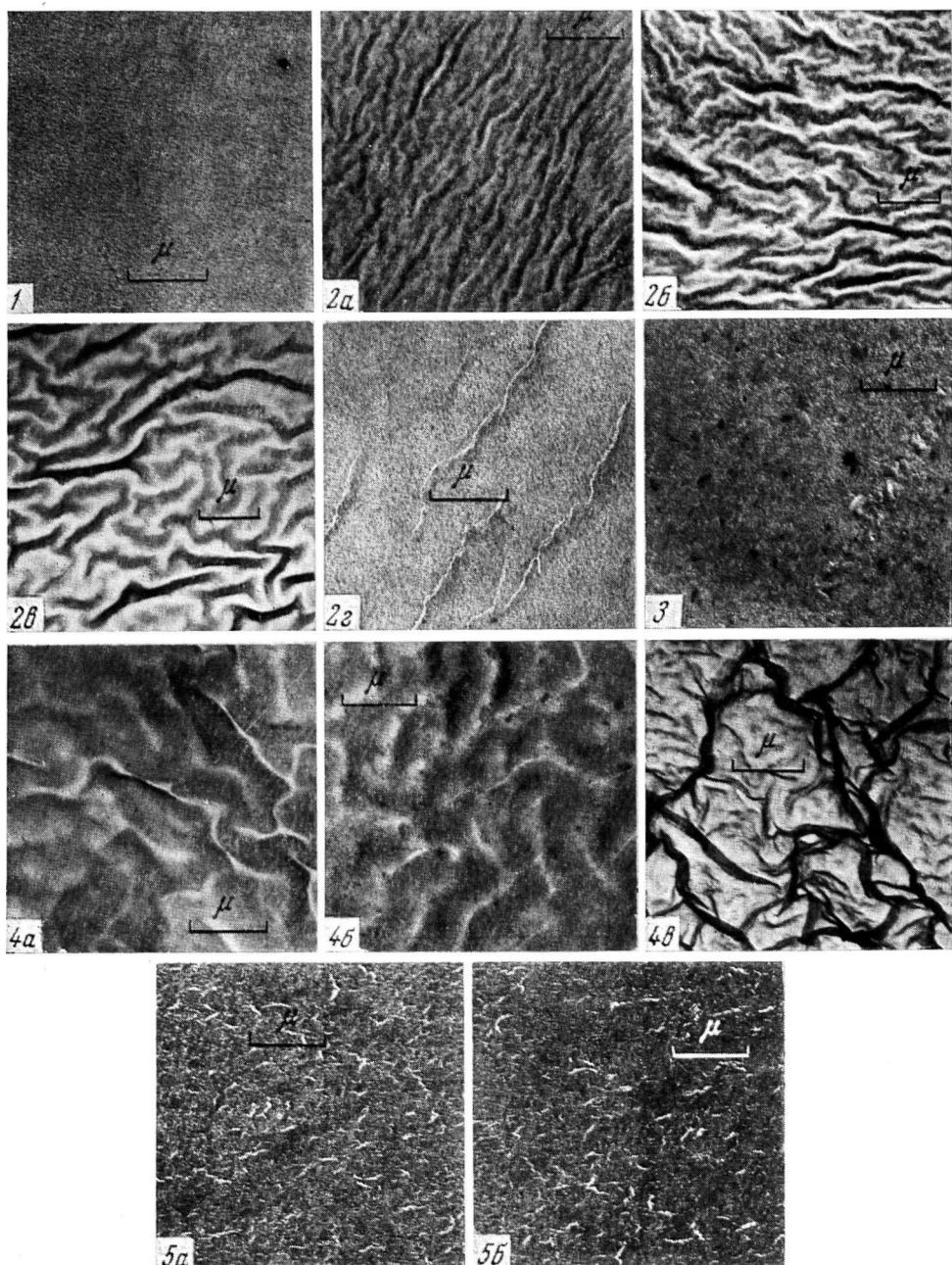


Рис. 1. Пленка сополимера при комнатной температуре
Рис. 2. а — Пленка сополимера, предварительно оттененная Pd, прогрета при 80° в течение 1 часа и быстро охлаждена в азоте; б — то же, при 140° ; в — то же, при 180° ;

г — то же, в отсутствие металлического слоя

Рис. 3. Реплика с лаковой пленки БМК-5, отверженной при комнатной температуре
Рис. 4. а — Реплика с покрытия, прогретого при 80° в течение 1 часа и быстро охлаж-

денного в жидком азоте; б — то же, при 140° ; в — то же, при 180°

Рис. 5. а, б — Реплика покрытия, выдержанного 2 суток при 45°

твердых недеформирующихся подложках, поэтому для сравнения полученных данных с реальными системами было проведено исследование морфологии поверхности пленок толщиной 50—60 μ , приготовленных на стекле. Для исследования в электронном микроскопе снимали Pd — C-реплики с поверхности лаковых пленок, формование которых осуществляли на стеклянной подложке.

На рис. 3 приведена микрофотография реплики, полученной с лаковой пленки BMC-5, отверженной при комнатной температуре. Хорошо видна ровная бесструктурная поверхность покрытия без трещин.

Прогрев покрытий при 80, 140 и 180° в течение 1—2 час. и быстрое охлаждение в жидким азоте приводят к изменению структуры покрытия (рис. 4, a, b, c). На репликах отчетливо видна ленточная структура покрытия, аналогичная структуре, полученной в тонких пленках (рис. 2, a, b, c).

Таким образом, процессы структурообразования в лаковых пленках на основе BMC-5 протекают при температуре выше T_c полимера и приводят к образованию хаотично расположенных лентообразных структур.

Практический интерес представляет изучение изменений, происходящих в структуре покрытий в процессе их старения. Реплики, снятые с покрытий, выдержаных 2 суток при 45°, приведены на рис. 5, a, b. Можно рассмотреть, что вся поверхность пленки покрыта мелкими трещинками. Следовательно, простое выдерживание лакового покрытия при относительно невысоких температурах не приводит к изменению его структуры, но сопровождается развитием дефектов на поверхности пленки. Возможно, что более длительное тепловое старение может вызвать и изменение в структуре, что, по-видимому, должно сказать на атмосфероустойчивости покрытия. Кроме того, резкая смена температуры, приводящая к изменению структуры от характерной для высокоэластического состояния до бесструктурного стекла, может являться причиной ослабления взаимодействия пигmenta со связующим, приводящей к мелению покрытий.

Выводы

1. Проведено электронномикроскопическое исследование тонких пленок сополимера бутилметакрилата с метакриловой кислотой.
2. При быстром охлаждении тонких пленок от 80° и выше обнаружено образование ленточных структур. По-видимому, лентообразные структуры свойственны всем полимерам в высокоэластическом состоянии.
3. Аналогичные результаты получены при исследовании лаковых пленок методом реплик.
4. Высказано предположение, что структурный фактор будет существенно влиять на свойства лаковых покрытий.

Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
Государственный научно-исследовательский
проектный институт лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию 7 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. Г. Журавлева, З. Я. Берестнева, Докл. АН СССР, 144, 1089, 1962.
2. В. Г. Калашникова, М. В. Каждан, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 6, 906, 1964.
3. М. Я. Шаров, И. И. Денкер, Е. Б. Калинина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1960, № 5, 23.

THE STRUCTURE OF BUTYL METHACRYLATE-METHACRYLIC ACID COPOLYMER

*M. B. Konstantinopolskaya, E. A. Kanevskaya, M. I. Karyakina,
Z. Ya. Berestneva, V. A. Kargin*

Summary

The structure of butyl methacrylate-methacrylic acid copolymer has been investigated. At room temperature thin films of BMC-5 are without structure in the electron microscope. On heating to 80° and rapid cooling ribbon-like structures have been found to form. Similar results were obtained in a study of lacquer films by the replica method.