

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) X

СОЕДИНЕНИЯ

1968

№ 4

УДК 678.744:678.01:54

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА СПИВАНИЯ ПОЛИАКРИЛАТОВ

В. А. Каргин, И. В. Письменко, Е. П. Чернева

Известно, что наличие в полимерах надмолекулярных образований существенно влияет на весь комплекс химических превращений в них [1—3]. Представляло интерес выяснить механизм образования мостичных химических связей между цепными молекулами полимеров с учетом в них надмолекулярной организации, что, к сожалению, никогда не рассматривалось другими авторами. Это исследование было проведено на аморфных полимерах полиакриловой (ПАК) и полиметакриловой (ПМК) кислот как в растворах, так и в конденсированном состоянии (пленки).

Объекты и методика исследования

Полимеры готовили следующим образом: метакриловую и акриловую кислоты дважды очищали перегонкой в вакууме. Чистоту продукта контролировали по коэффициентам рефракции для метакриловой n_D^{20} 1,431 (литературные данные n_D^{20} 1,43134) и акриловой кислот n_D^{20} 1,420 (литературные данные n_D^{20} 1,4210). Полимеризацию проводили в присутствии 0,1—0,05 вес.% динитрила изомасляной кислоты при 70° в течение одного часа при непрерывном продувании азота, очищенного от кислорода. Для удаления мономера, полученный полимер промывали бензолом и сушили в вакууме при 60° до постоянного веса. Высушенные полимеры растворяли в метиловом спирте и осаждали в этилметильтоне в случае ПМК и в дистилловом эфире — в случае ПАК.

Молекулярный вес ПАК, определенный в диоксане при 30° по формуле $[\eta] = 0,85 \cdot 10^{-3} M^{0,50}$ [4], составлял 10⁶, а ПМК, определенный в абсолютном метаноле при 26° по формуле Качальского $[\eta] = 2,42 \cdot 10^{-3} M^{0,51}$ [5] — 3·10⁵.

Для опытов по исследованию процессов спшивания в растворах готовили 5%-ные растворы обеих поликислот в этиловом спирте или диметилформамиде в ампулах, которые замораживали жидким азотом и обезгаживали откачкой диффузионным насосом до остаточного давления 10⁻⁴—10⁻⁵ мм. рт. ст. УФ-облучение растворов проводили двумя лампами ДРШ-250. Электронно-микроскопическое исследование надмолекулярных структур, возникающих в облученных растворах, проводили на электронном микроскопе УЭМБ-100 при ускоряющем напряжении 75 кв и электронно-оптическом увеличении 20 000—40 000.

Образцы готовились следующим образом: на платиновой сеточке формовали слой коллоксилиновой пленки, на которую наносили одну каплю 0,00001%-ного облученного раствора. Растворитель испарялся, а возникающие структуры поликислот оттеняли палладием в напылительной установке.

Измерение вязкости 1%-ных растворов ПМК и 0,5%-ных растворов ПАК проводили в вискозиметре Оствальда при различных температурах от 20 до 70°. Для подавления диссоциации ионогенных групп в поликислотах в раствор вводили хлористый литий из расчета 0,1 н. концентрации в растворе.

Полимерные пленки формировали на предметных стеклах из 10%-ного раствора полимера в этиловом спирте толщиной 50 мк. Пленки, высушенные при комнатной температуре, помещали на УФ-облучение (старение) в камеру солнечной радиации с общей интенсивностью светового потока 1,8—1,9 кал/см²мин и ультрафиолетовой, составляющей 0,1 кал/см²мин при 70°. Исследование структурообразования в пленках проводили методом оптической микроскопии на микроскопе МБИ-6 при различных увеличениях.

В качестве спивающего агента использовали триаллилцианурат (ТАЦ).

Исследование механизма сшивания в растворах

Для детального понимания механизма сшивания полимеров на надмолекулярном уровне исследовали растворы, где надмолекулярная организация проявляется уже при малых концентрациях и имеет много общих черт для различных полимеров.

При облучении растворов полиметакриловой и поликарболовой кислот в этиловом спирте с увеличением времени УФ-облучения характеристическая вязкость резко и быстро падает (рис. 1, кривые 1 и 1'). Через 1,5 часа значение вязкости достигает минимальной величины и далее почти не изменяется. На микрофотографиях (рис. 2, а, б) для ПМК видно, что при облучении до четырех часов размер глобул увеличивается от 0,02 до 0,1 мк.

При добавлении в раствор ТАЦ 20 вес.% вязкость растворов при облучении УФ-светом падает более резко (рис. 1, кривые 2 и 2'). На электронных микрофотографиях для ПМК (рис. 2, в — д) видно, что с увеличением времени облучения происходит сильная глобулизация в растворе. Образуются «ассоциаты» глобул, размеры которых увеличиваются от 0,02 до 0,15 мк (при одн часовом облучении) и с увеличением времени изменяются незначительно, что согласуется с кривыми характеристической вязкости. Резкое падение вязкости растворов ПАК и ПМК в этиловом спирте связано не с деструкцией полимера и уменьшением его молекулярного веса, а с ассоциацией глобулярных образований, что приводит к сильному уменьшению числа частиц в растворе. Происходит уменьшение эффективного гидродинамического объема, занимаемого полимером в растворе, вследствие того, что образуются ассоциаты глобул, которые меньше суммы отдельных первоначальных глобулярных образований.

Водородные связи между макромолекулами и молекулами растворителя не носят резко кооперативного характера, и поэтому число связанных групп плавно зависит от температур. В то же время внутримолекулярные водородные связи резко кооперативны при определенной температуре. Известно, что под действием УФ-излучения происходит возбуждение карбонильной группы, что может, по-видимому, приводить к упрочнению водородной связи, способствующей глобулизации поликислот. Изменением температуры можно определить, происходит ли эта глобулизация за счет водородных связей. Показано, что зависимость приведенной вязкости от температуры (УФ-облучение 1 час) (рис. 3) в интервале температур от 40 до 60° имеет небольшой температурный скачок, который связан с конформационным переходом от компактной структуры к более разбухшей за счет ослабления водородных связей. При уменьшении концентрации раствора температурный эффект сохраняется (рис. 3, кривые 2, 2'). Для выяснения роли водородной связи в глобулизации поликислот были проведены исследования ПАК в ДМФА, где кислота находится в фибриллярной форме, так как ДМФА является ионизирующим агентом. При растворении в ДМФА происходит превращение сил притяжения (Н-связи) в силы электростатического отталкивания в результате превращения карбоксильных в карбоксильные ионы.

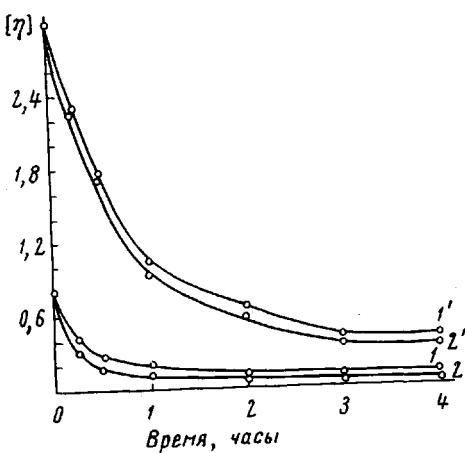
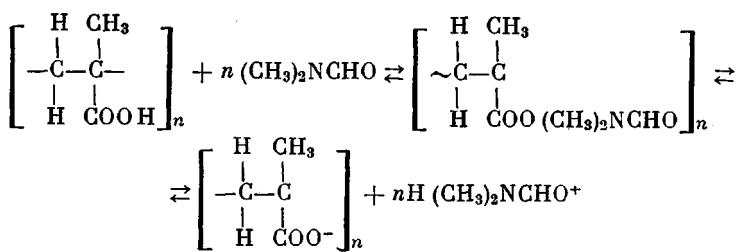


Рис. 1. Кривые характеристическая вязкость — время облучения (растворитель — этиловый спирт):

1 — ПМК; 2 — ПМК с 20% ТАЦ; 1' — ПАК; 2' — ПАК с 20% ТАЦ



Под действием УФ-света на раствор ПМК в ДМФА (рис. 4) вязкость растворов меняется незначительно (кривая 1) и с изменением ионной силы

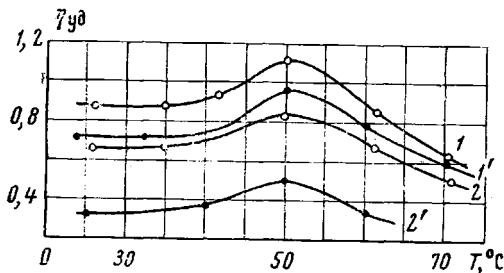


Рис. 3. Кривые характеристическая вязкость — температура (время облучения 1 час; растворитель этиловый спирт)

ПАК с концентрацией 0,5 (1), 0,1% (2); ПМК с концентрацией 1% (1') и 0,2% (2')

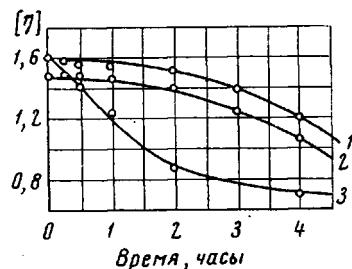


Рис. 4. Кривые характеристическая вязкость — время облучения:

1 — ПМК в растворе ДМФА; 2 — то же, ионная сила 0,1; 3 — то же, с 20% ТАЦ

($\mu = 0,1$, кривая 2) характер кривой сохраняется. Следовательно, отсутствие водородных связей между молекулами поликислоты замедляет процесс роста структур в растворе под действием УФ-излучения.

При введении ТАЦ в раствор ПМК в ДМФА происходит резкое падение вязкости раствора за счет связывания структурных образований поликислоты сшивающим реагентом (рис. 4, кривая 3). После двухчасового облучения размер структур достигает определенной величины и далее почти не изменяется. По-видимому, отсутствие водорода в цепи полимера не препятствует связи ТАЦ с ПМК.

Естественно возникает вопрос о природе и характере связей, которые приводят к такой глобулизации поликислот в растворе. Была сделана попытка «развернуть» глобулярные образования, т. е. получить структуры в фибриллярном состоянии в результате изменения pH среды. Для этой цели проводили титрование 0,1 н. этанольного раствора ПМК ДМФА (pH 11,4). Титр раствора определяли по титрованию ПМК щелочью NaOH в спиртовой среде с индикатором (фенолфталеином). При титровании 0,1 н. ПМК получали характерный для полизелектролитов максимум при pH 6,5 — 7, связанный с разворачиванием макромолекул при увеличении степени ионизации (рис. 5, кривая 1). Однако такое титрование в присутствии 20% ТАЦ, облученного в течение четырех часов УФ-светом, никакого максимума, связанного с разворачиванием структуры, не дает (рис. 5, кривая 2). По-видимому, образуются сильные водородные связи, которые не разрушаются под влиянием pH среды, или образуются прочные химические связи.

Для проверки предположения об упрочнении структуры за счет активизации водородных связей исследовали температурную зависимость приведенной вязкости ПМК и ПАК с 20% ТАЦ при однечасовом УФ-облучении (рис. 6). В отличие от температурной зависимости приведенной вязкости для ПМК и ПАК, облученных УФ-светом в течение одного часа

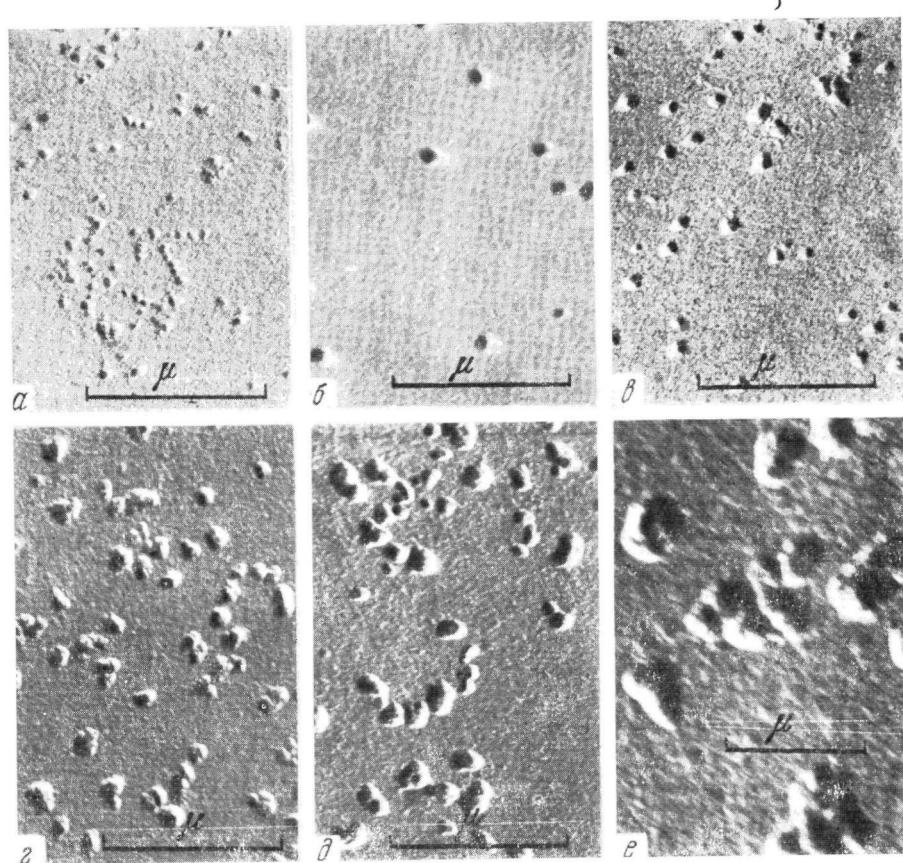


Рис. 2. Электронные микрофотографии структуры ПМК:
 a — исходная; δ — время облучения 4 часа; $\alpha - e$ с 20% ТАЦ, время облучения 30 мин.
 (ε) ; 1 час. (e, e); 4 часа (∂)

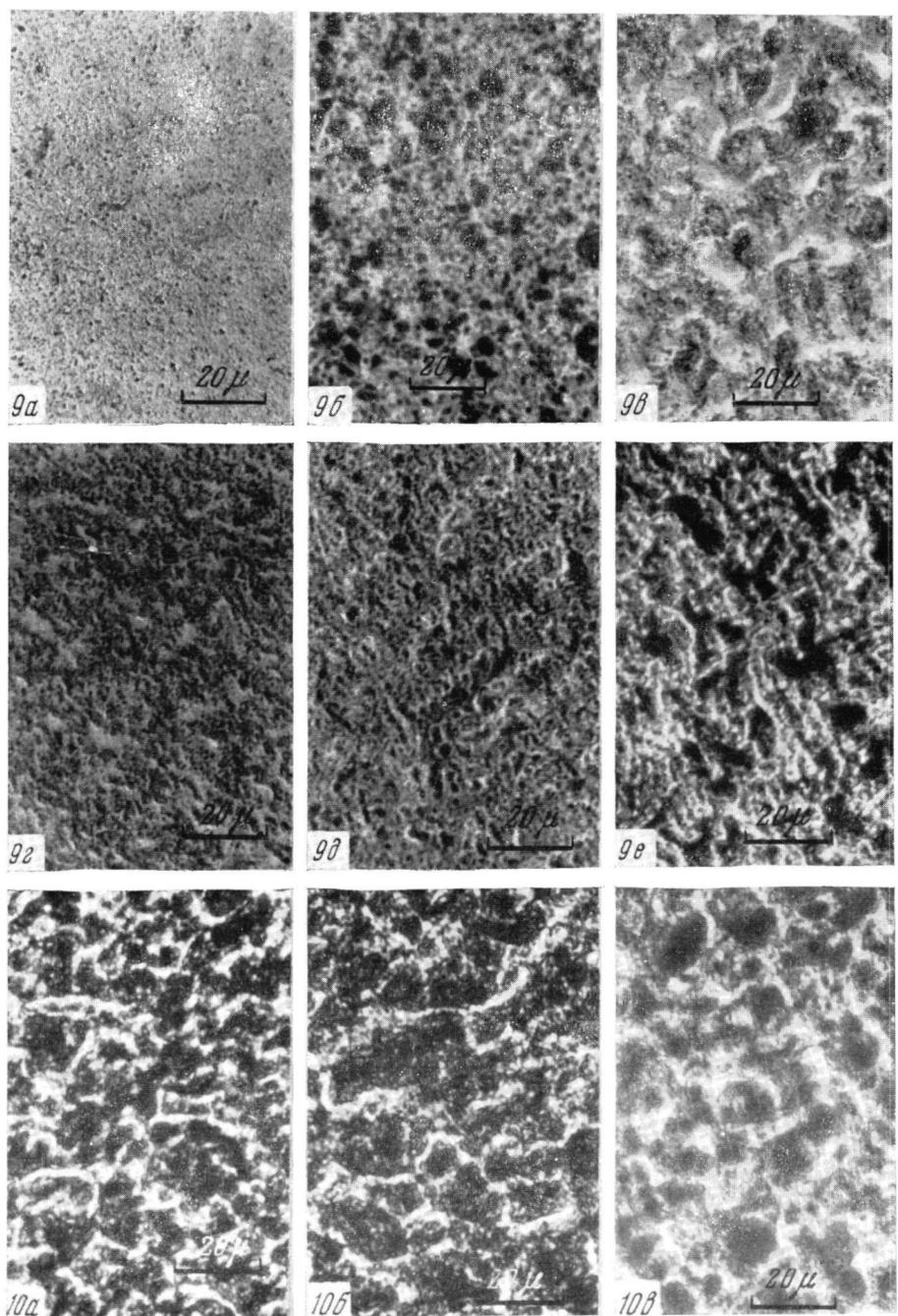


Рис. 9. Оптические микрофотографии пленок ПМК с 1% TiO_2 :
 а — исходная; б — в время облучения 20, 60, 250 час. соответственно; ПАК с 1% TiO_2
 (б, е); время облучения 120, 180 час. соответственно

Рис. 10. Оптические микрофотографии пленок ПМК с 1% TiO_2 и с 2 (а); 5 (б),
 10 (е); 20 (з, д) и 50% (е) ТАЦ. Время облучения: 200 (а, з); 240 (б); 270 (е, д)
 и 360 (е) час.

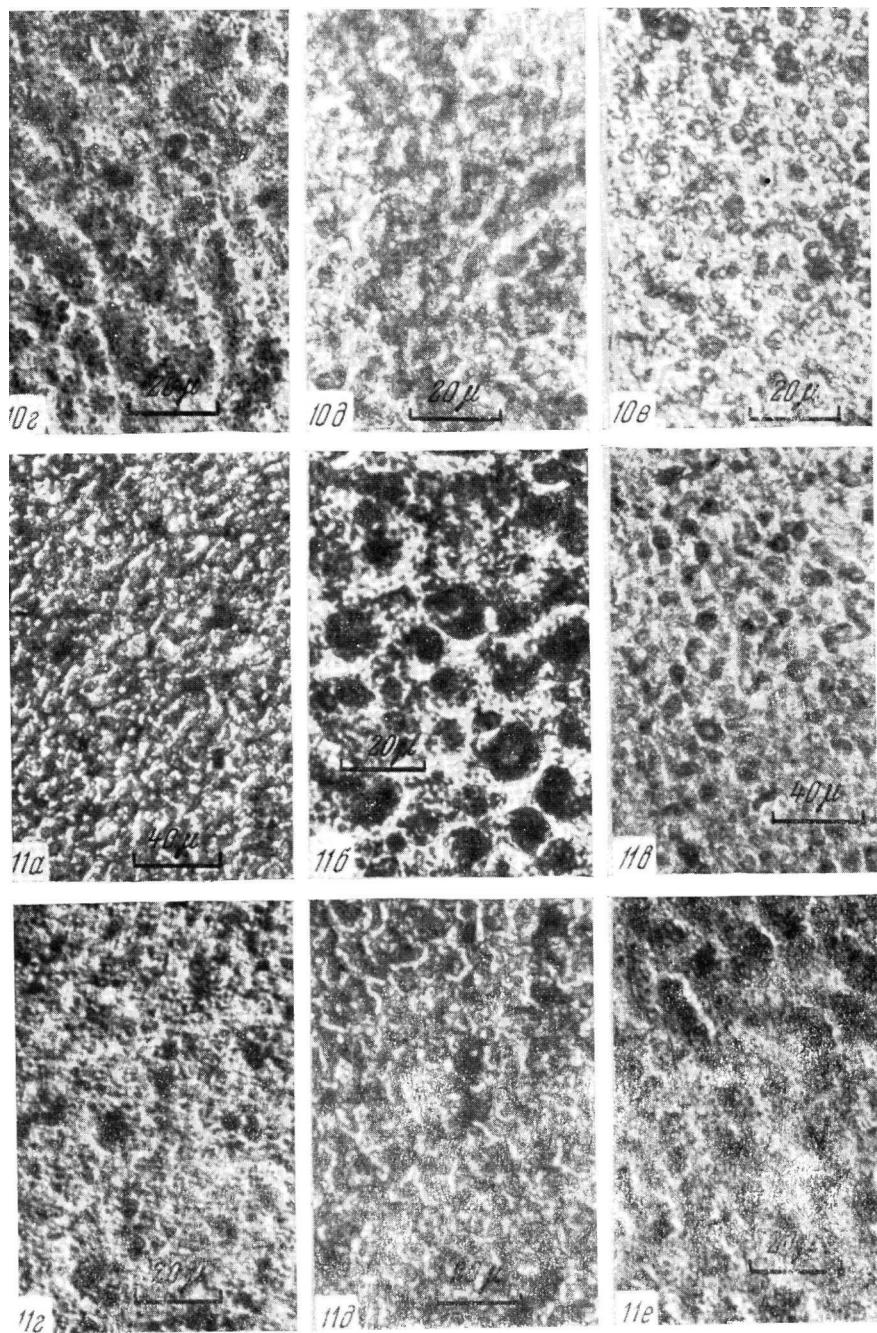


Рис. 11. Оптические микротографии пленок ПМК с 1% TiO₂ и с 2 (а); 5 (б); 10 (в) и 20% (г) МДА; время облучения 200 (а, в); 220 (б) и 230 (г) час; ПАК с 1% TiO₂ и 10 (д) и 20% (е) МДА; время облучения 280 (д) и 220 (е) час.

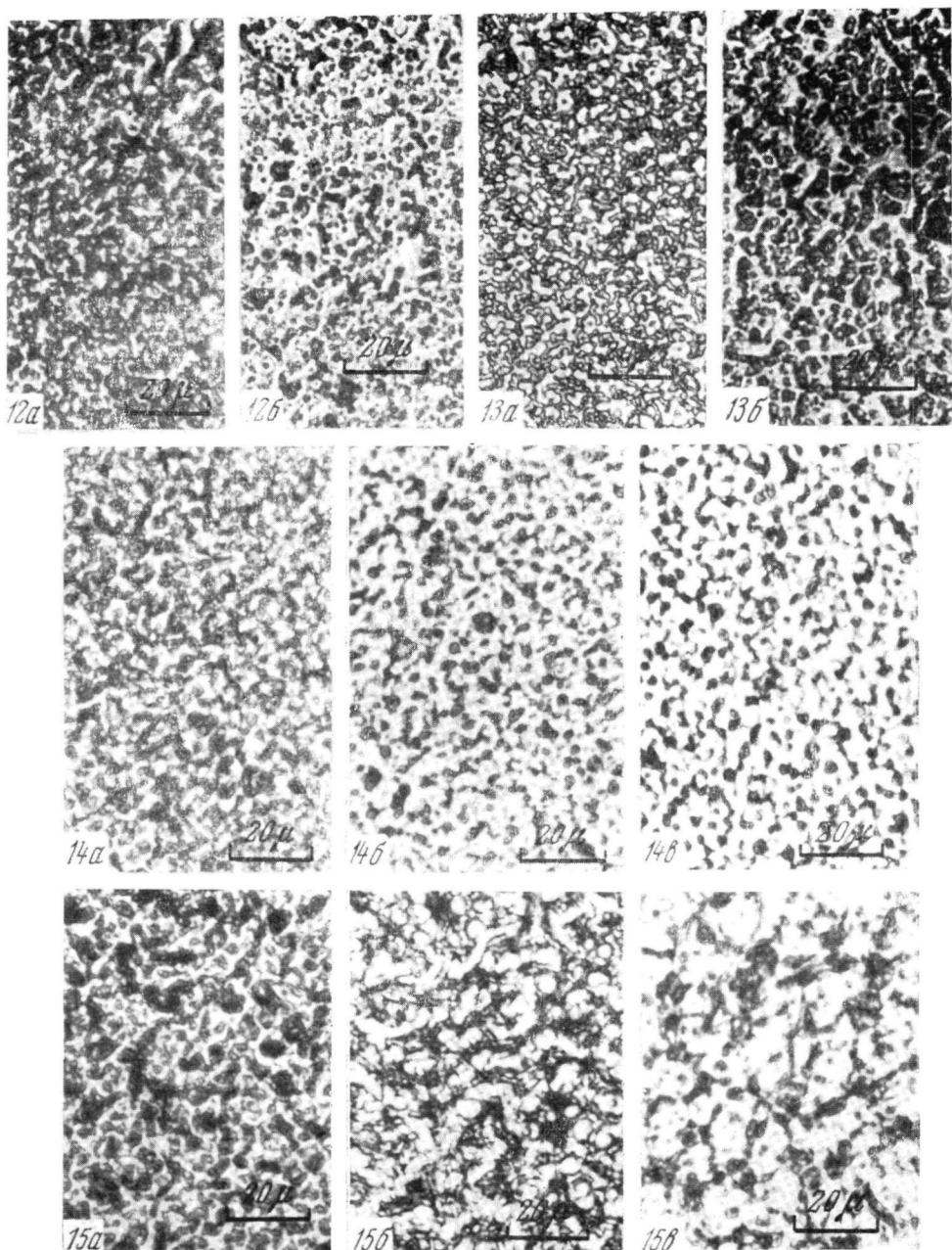


Рис. 12. *a* — Структурообразование в пленках ПАК при облучении в камере солнечной радиации; *б* — то же, с 10% ТАЦ; время облучения 140 (*a*), 200 (*б*)

Рис. 13. *a* — Структурообразование в пленках сополимера аллилбарбитуровой и акриловой кислот при облучении в камере солнечной радиации; *б* — то же, с 10% ТАЦ время облучения 340 (*a*) и 360 (*б*) час. в камере солнечной радиации:

Рис. 14. Набухание пленки из ПАК с 10% ТАЦ в воде после 160 час. облучения
а — ненабухшая пленка; *б*, *в* — время набухания в воде 19 и 260 час. соответственно

Рис. 15. Набухание пленки из ПАК с 10% ТАЦ и с 1% TiO_2 после 240 час. облучения в камере солнечной радиации:

а — ненабухшая пленка; *б*, *в* — время набухания в воде 19 и 280 час. соответственно

(рис. 3), никакого резкого скачка при 50° не наблюдается. Это является подтверждением того, что глобулярные образования связаны прочно ТАЦом и ослабление водородных связей под влиянием температуры не приводит к разрыванию структуры этих глобулярных образований.

Прочные химические связи, вероятно, могли бы образовываться в результате химического взаимодействия функциональной группы поликислот

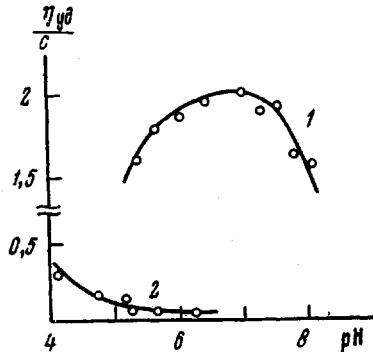


Рис. 5. Кривые зависимости приведенной вязкости от pH-среды:

1 — ПМК в растворе этилового спирта;
2 — то же, с 20% ТАЦ (время облучения 4 часа)

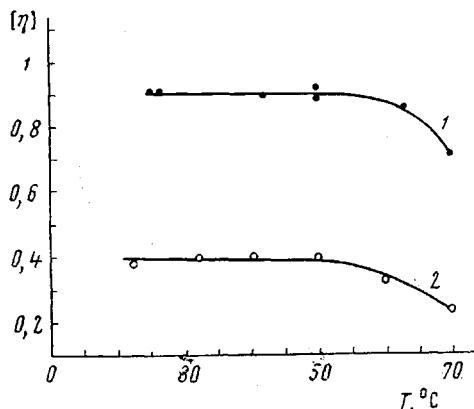


Рис. 6. Кривые характеристическая вязкость — температура:

ПАК (1) и ПМК (2) с 20% ТАЦ в растворе этилового спирта (время облучения 1 час)

(COOH) с ТАЦ. Известно несколько способов спшивания карбоксилсодержащих полимеров в результате химической реакции карбоксильной группы с химическим реагентом [6].

Для выяснения роли такого взаимодействия опыты проводили с модельным соединением COOH — (CH₂)₃ — COOH, которое имеет ту же функциональную группу, что и поликислоты.

Была выбрана дикарбоновая кислота с нечетным числом атомов углерода в цепи, молекулы которой имеют витую форму и ось симметрии втор-

Таблица 1

Облучение УФ-светом растворов глутаровой кислоты и ТАЦ

Количество вещества глутаро- вая кис- лота	Расстоя- ние от УФ-лам- пы, см		Темпе- рату- ра, °C	Время облуче- ния, часы	Характеристика осадка	
	ТАЦ, г	этанол, мл				
1	0,2	2	3	24	6	Белый осадок
1	0,2	2	3	24	8	Нет изменений
—	—	2	3	22	5	Раствор молочного цвета
1	0,05	2	3	23,5	9	То же
2,5	0,25	5	3	24	8	Белый осадок

рого порядка. Карбоксильные группы наклонены на 60° по отношению друг к другу и на 30° к плоскости зигзагообразной цепи атомов углерода, валентный угол между которыми равен 109° . Благодаря сильным водородным связям молекулы в растворе ассоциированы. Темпера- димеризации 14 ккал/моль. Валентный угол между связями —С—С— в полимере составляет $109,5^\circ$, поэтому полимер стремится принять спиралевидную конформацию. Из этого следует, что по стерическому расположению атомов в молекулах модель близка к полимеру, и если прочная связь образуется в результате химического взаимодействия с функциональной группой, то эта связь должна образовываться и с модельным соединением.

Анализ полученных продуктов делали по ИК-спектрам, на спектрофотометре ИКС-14.

Перед опытами глутаровая кислота многократно перекристаллизовывалась из воды до получения белого порошка с т. пл. $97,8^\circ$ (по литературным данным т. пл. = $97,5^\circ$). 50%-ный раствор глутаровой кислоты приготавливали в этаноле и добавляли 20% ТАЦ от веса кислоты. Далее кварцевые ампулы готовили по вышеописанному методу. УФ-облучение проводили двумя лампами ДРШ-250.

Результаты и условия опытов представлены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, при облучении раствора с ТАЦ выпадает белый осадок или раствор становится белого цвета; при облучении раствора с глутаровой кислотой никаких изменений не замечено. Было проверено влияние температуры на протекание этой реакции. Оказалось, что при нагревании

Таблица 2
Облучение УФ-светом растворов ангидрида глутаровой кислоты и ТАЦ

Количество вещества		Расстояние от УФ-лампы, см	Температура, $^\circ\text{C}$	Время облучения, часы	Характеристика осадка
ангидрид глутаровой кислоты, г	ТАЦ, г				
0,5	0,1	1*	24	7	Молочно-белый раствор
	0,2	2*	23,5	8	То же
0,5	0,1	1**	24	9	Раствор пожелтел. Осадка нет
	0,1	2*	23,5	9	Без изменений
—	0,2	2**	24	9	Раствор пожелтел. Осадка нет

* Растворитель бензол.

** Растворитель диметилсульфоксид.

раствора глутаровой кислоты с ТАЦом от 60 до 120° в течение восьми часов, никаких видимых изменений не обнаружено. По-видимому, эта реакция имеет радикальный характер и для ее проведения необходимо УФ-облучение. Возможно, что присоединение ТАЦ к глутаровой кислоте могло происходить через преобразование кислоты в ангидрид. Известно, что при нагревании карбоксилодержащих полимеров могут образовываться ангидриды [6], которые приводят к сшиванию полимеров. С целью выяснения такой возможности были определены условия получения ангидрида глутаровой кислоты. Оказалось, что это происходит при нагревании глутаровой кислоты выше температуры плавления (120°) и добавлении водосвязывающего средства — уксусного ангидрида. Полученный ангидрид был многократно перекристаллизован из диэтилового эфира для освобождения от уксусной кислоты и высушен. Опыты проводили с ангидридом уксусной кислоты и ТАЦ. Результаты представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что в присутствии ТАЦа в растворе выпадает белый осадок. При УФ-облучении в диметилсульфоксиде происходит разложение растворителя, что подтверждено масс-спектрометрическим анализом газовой фазы.

Очевидно, преобразование глутаровой кислоты в ангидрид только под воздействием УФ-света невозможно, а также не происходит взаимодействие ТАЦ с ангидридом.

Известно, что при действии электронов на глутаровую кислоту [7] прежде всего подвергаются разрушению карбоксильные группы с выделением $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, а в случае γ -облучения кристалла глутаровой кислоты [8] образуется радикал вида $(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{CH} \cdot (\text{CO}_2\text{H})$. Было проверено предположение о возможности отрыва водорода от углеродной цепи глутаровой кислоты под действием УФ-облучения. Однако при масс-спектрометрическом анализе газовой фазы водород не был обнаружен.

В работе [9] сообщается, что в присутствии инициатора радикалов под

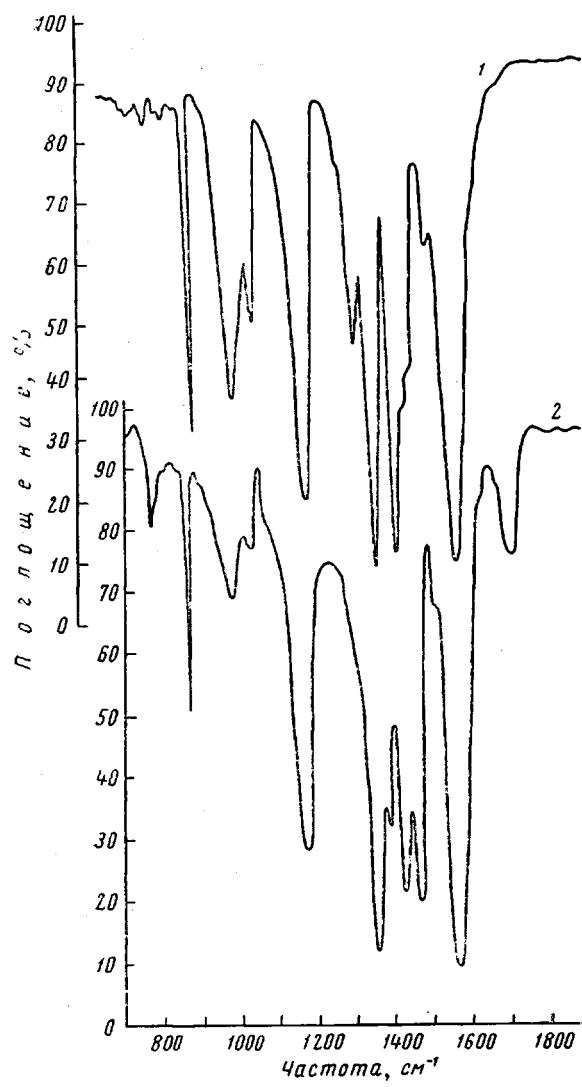
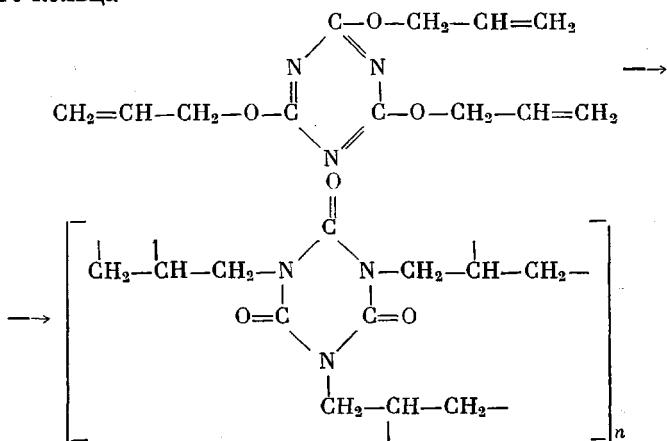


Рис. 7. ИК-спектры:
1 — ТАЦ; 2 — спектр продукта реакции



Рис. 8. ЭПР-спектр по-
лиметакриловой кислоты

действием температуры происходит полимеризация триаллилцианурата в результате трех винильных связей, а также происходит изомеризация цианурового кольца



Вполне вероятно, что процесс полимеризации ТАЦ может происходить под действием УФ-света. Были сняты ИК-спектры продуктов реакции. Осадок тщательно промывали растворителем для удаления глутаровой кислоты или ее ангидрида, центрифугировали и сушили под вакуумом до постоянного веса; ИК-спектр осадка в виде эмульсии снимали в вазелиновом масле. Из спектра (рис. 7 кривая 2) видно, что интенсивность полосы 1405 см^{-1} ($\text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$), возмущенной остатком, и $935 - 990 \text{ см}^{-1}$ (колебания С — Н у двойной связи) стала меньше. Появились полосы с небольшой интенсивностью 1700 (С = О) и полоса 765 см^{-1} , относящаяся к колебаниям изоцианурового кольца, полосы, относящиеся к глутаровой кислоте, отсутствуют. Из экспериментальных результатов следует, что при УФ-облучении раствора глутаровой кислоты с ТАЦ никакого химического взаимодействия с функциональной группой не происходит.

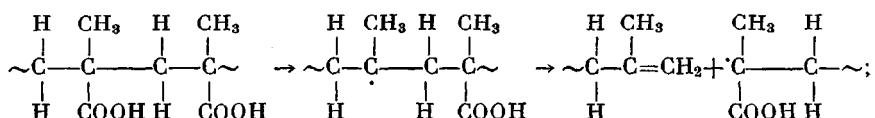
Вероятно, прочные химические связи поликислот с ТАЦ могут возникать в результате образования радикалов в этих веществах при УФ-облучении. Образование радикалов в поликислотах изучали методом ЭПР. Для этого в кварцевый капилляр помещали навеску поликислоты и тщательно откачивали до остаточного давления $10^{-4} - 10^{-5} \text{ мм рт. ст.}$ Облучение УФ-светом проводили лампой ДРШ-250 с конденсированием светового пучка на конце капилляра при помощи кварцевой линзы. Облучение проводили в кварцевом дюаре с жидким азотом. После определенного времени облучения (от 20 мин. до одного часа) образец в том же кварцевом дюаре вставляли в резонатор спектрометра ЭПР с $\lambda = 3,2 \text{ см}$ (длина волны СВЧ) и проводили запись сигнала.

Как известно, облучение полимеров γ -излучением или быстрыми электронами приводит к разрушению молекулярных цепей. Это может быть результатом как ионизации, так и возбуждения молекул. УФ-облучение, как предполагалось из данных по величинам потенциала ионизации в газовой фазе, может привести только к возбуждению полимерных молекул и не может вызвать ионизацию [10]. В работе [11] сообщается, что ЭПР-спектры полиметилметакрилата, полученные при облучении γ -излучением, быстрыми электронами и УФ-светом, совпадают. Отсюда автор работы [11] делает вывод, что вклад высокoenергетической радиации в процесс ионизации полиметилметакрилата является незначительным. Однако в ряде работ было показано значительное понижение потенциалов ионизации различных веществ при переходе их из газовой фазы в конденсированную [12, 13]. По-видимому, в некоторых случаях УФ-излучение может производить такое же действие на вещества в конденсированном состоянии, как и высокoenергетическая радиация. При облучении УФ-светом ПАК, ПМК и ТАЦ как общим, так и отфильтрованным при помощи фильтров УФС-1 и УФС-2, обнаружены сигналы радикалов.

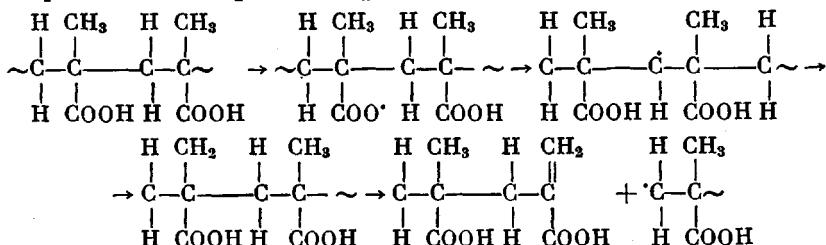
Полученный нами спектр ПМК (рис. 8) является похожим на ЭПР-спектр ПМК, полученный при облучении γ -излучением и электронами [14, 15]. Спектр имеет 9 линий. Ширина линий $\Delta H_0 = 7,8 \text{ э}$, изотропное расщепление между линиями $\Delta H = 25,5 \text{ э}$, $g = 2,069$ (g -фактор определяли по ЭПР-спектру марганца; сигнал ПМК располагается между третьей и четвертой линиями марганца).

Появление такого радикала можно объяснить двумя схемами:

1. Поглощение УФ-света молекулой ПМК происходит за счет хромофорной группы С = О. По-видимому, возбуждение и отрыв этой группы приводит к образованию радикала в цепи полимера:



2. Отрыв атома водорода от карбоксильной группы:



При масс-спектрометрическом анализе газовой фазы, облученной ПМК, обнаружены в большом количестве CO и CO₂ и сравнительно мало H₂. Это подтверждает наибольшую вероятность образования радикалов по первой схеме. Масс-спектрометрический анализ газовой фазы ПАК дает также большое количество CO и CO₂ и мало H, т. е. схема образования радикала, очевидно, происходит за счет возбуждения и отрыва группы COOH.

Полученный 9-линейный спектр в ПМК некоторые авторы приписывают двум радикалам [14, 16], так как наблюдали не одинаковый рост 5- и 4-линейных компонент. Другие авторы считают, что радикал подобен радикалу, который образуется при полимеризации [15, 17, 18], и данный спектр приписываю только одному радикалу. Особенно убедительно это показано в работе [19] при помощи дейтерированного полимера. Таким образом, радикалы, полученные при УФ-облучении поликислот, приводят к ассоциации глобулярных структур (рис. 2, e) и получению жесткой структуры, которая при изменении температуры (рис. 6) и при изменении pH-среды (рис. 5) не возвращается к исходному состоянию.

Из этих данных следует, что при облучении УФ-светом растворов ПМК и ПАК с ТАЦ происходит межглобулярное сшивание и образование укрупненных, жестко связанных структур через образование радикалов и последующие реакции между ними.

Исследование механизма сшивания в пленках

Результаты, полученные при изучении механизма сшивания поликислот в растворе, не дают ясного представления о том, происходит ли связывание между отдельными макромолекулами или связываются надмолекулярные образования.

Дальнейшие исследования проводили в наполненных пигментом полимерных пленках, поскольку распределение пигмента при облучении в камере солнечной радиации позволяет выявить в них надмолекулярную организацию. При введении в пленки одного процента пигмента оксида титана (анатазной модификации) и последующем старении происходят процессы структурообразования, которые приводят к неравномерному распределению пигмента, вплоть до концентрации его на поверхности раздела структурных элементов.

В исходных полимерных пленках пигмент распределяется равномерно (рис. 9, a). При старении пленок из ПМК с 1% TiO₂ вначале происходит агрегация пигмента в более крупные частицы (рис. 9, б) (20 час. облучения в камере), а затем происходит распределение пигмента по границам структурных образований и через 60 час. (рис. 9, в) старения в пленке получаются наиболее выраженные структуры. Далее идет процесс деструкции полимера, уменьшение веса пленки и разрушение структурных образований до полного исчезновения пленки и при 250 час. старения (рис. 9, г) наблюдается почти равномерное распределение пигмента на подложке. Деструкция ПМК происходит быстро за счет присутствия четвертичного углерода в цепи полимера, который является радиационно неустойчивым местом в макромолекуле. При введении пигмента в пленку из ПАК и при старении

в камере также происходит распределение пигмента по границам структурных образований. Деструкция пленок из ПАК происходит медленнее. Через 120 час. старения происходит сильная агрегация пигмента (рис. 9, *д*), а при 180 час (рис. 9, *е*) наблюдается наиболее четкое распределение по структурам; при 270 час. старения наблюдается разрушение структурных образований, а через 330 час. вес пленки уменьшается в два раза. Вытеснение пигмента по границам структурных образований происходит, по-видимому, в условиях, где существует молекулярная подвижность цепей полимеров и при химическом взаимодействии полимеров с поверхностью пигмента за счет хемосорбции COOH-групп с образованием водородной связи с адсорбированным слоем на пигменте [20]. Если не существует такого взаимодействия, пигмент, по-видимому, не распределяется по структурам, как в случае полистиролсульфоната натрия, когда после 600-часового УФ-облучения распределение пигмента в пленке осталось равномерным. Таким образом, введение пигмента в пленку позволяет оттенить структурные образования, которые образуются в пленке при облучении УФ-светом. Вводя в пленку сшивающий реагент, можно проследить изменение структуры в пленке в зависимости от количества сшивающего реагента и времени облучения пленки.

При введении сшивающего реагента ТАЦ в ПМК и при последующем УФ-облучении пленок при 2 и 5% ТАЦ наблюдается уменьшение деструкции полимера (от веса полимера), а при 10, 20 и 50% ТАЦ деструкция пленок не наблюдается; с увеличением времени старения пленки немного желтеют. При введении 2% ТАЦ наибольшее структурообразование достигается через 200 час. облучения (рис. 10, *а*), при более длительном времени происходит заметная деструкция пленки. При введении 5% ТАЦ наибольшее структурообразование достигается к 240 час. (рис. 10, *б*), и далее происходит разрушение структур и деструкция полимера. С увеличением количества сшивающего реагента структурообразование замедляется (рис. 10, *в*, *г*). При введении 20% ТАЦ, когда сшиватель полностью не смешивается в растворе и распределяется в пленке местами неравномерно и (рис. 10, *д*) в гетерогенных областях, где сшиватель находится в избытке, при ультрафиолетовом облучении идет процесс структурообразования. При введении 50% ТАЦ избыток сшивателя распределяется в пленке в виде капелек (рис. 10, *е*), и при длительном старении идет медленное структурообразование; капли распределяются по границам структурных элементов.

При введении в пленку ПМК от 2 до 20 вес. % другого сшивающего реагента — метилендиакриламида (МДА) при старении также происходят процессы структурообразования (рис. 11). При введении 2% МДА через 200 час. (рис. 11, *а*) наблюдается наиболее выраженное структурообразование, затем начинается деструкция полимера. При введении 5% МДА (рис. 11, *б*) через 220 час. почти полностью заканчивается структурообразование; при 260 час. пленка подвергается значительной деструкции. При введении 10% МДА (рис. 11, *в*) через 230 час. старения хорошо видна агрегация пигмента и вытеснение его по границам структурных элементов; через 280 час. старения происходит разрушение этих образований. При введении 20% МДА (рис. 11, *г*) через 200 час. происходит структурообразование, а после 300 час. старения начинается деструкция пленки. Следовательно, с увеличением количества МДА стойкость пленки к УФ-облучению увеличивается, и процесс структурообразования замедляется. Пленки с ТАЦ более радиационностойкие благодаря большей реакционной способности сшивателя и жесткости триазинового кольца.

Подобные закономерности наблюдаются и в пленках из ПАК. При введении в эту пленку от 5 до 20 вес. % сшивающего реагента ТАЦ наблюдается снижение скорости структурообразования и увеличение радиационной стойкости пленок. При 2% ТАЦ деструкция пленки начинается через 200 час.; при 5% — через 220 час. старения. Пленки с 10 и 20% ТАЦ практически не подвергаются деструкции. Через 280 час. УФ-облучения в плен-

ках с 10% ТАЦ достигается наибольшее структурообразование (рис. 11, д): в пленках с 20% ТАЦ через 380 час. получаются наиболее выраженные структуры. При введении в качестве спивающего реагента МДА подобные закономерности повторяются (рис. 11, е), но деструкция пленок происходит через 220 и 260 час. облучения при введении 10 и 20% МДА соответственно.

Процессы структурообразования в полимерах происходят не только в пигментированных образцах, но и в ненаполненных пленках.

При УФ-облучении пленок из ПАК наблюдается структурообразование через 80 час. облучения. В пленке образуются структурные элементы, подвижность которых осуществляется на дефектах в пленках, возможно, на пузырьках газа, который выделяется при деструкции полимера. Через 140 час. облучения (рис. 12, а) структурообразование происходит по всей пленке. Пленка становится молочного цвета. При дальнейшем старении структурообразование увеличивается и происходит частичная деструкция пленки. Более упорядоченные участки в пленке сохраняются долгое время (240 час. облучения).

При введении в пленку спивающего реагента — ТАЦ (10 вес.%) и при последующем облучении также происходит процесс структурообразования, но замедляется во времени. Через 100 час. в пленке появляются видимые структурные элементы, при 200 час. облучения (рис. 12, б) структурообразование проходит почти по всей пленке. Пленка становится мутной, хотя и слабо подвергается деструкции. Введение спивающего реагента способствует большей стойкости полимера и замедляет его деструкцию.

Подобное структурообразование под действием УФ-облучения происходит в сополимере аллилбарбитуревой и акриловой кислот. Через 80 час. облучения в пленке начинают выявляться структурные образования, но рост их происходит медленнее, чем в ПАК. При 240 час. облучения структурные элементы четко проявляются в пленке: через 340 час. (рис. 13, а) структурообразование происходит по всему объему пленки, затем происходит деструкция пленки, уменьшение ее веса, на подложке сохраняются наиболее плотные элементы структуры. При введении в пленку спивающего реагента — ТАЦ (10 вес.%) процесс структурообразования замедляется во времени. Через 240 час. облучения появляются четкие структуры, наиболее ярко выраженные при 360 час. УФ-облучения (рис. 13, б).

Деструкция пленки замедляется, и пленка остается прочной; при больших временах облучения она приобретает матовый желтовато-беловатый цвет и становится непрозрачной.

Это опровергает представление о том, что при спивании полимеров образуется равномерная по всему объему «сетка» за счет химической связи между молекулярными цепями полимера. Образование такой сетки должно вести к уменьшению молекулярной подвижности цепей. При добавлении спивающего реагента в пленки с последующим УФ-облучением происходят два процесса: взаимодействие спивающего реагента с полимером (химическое спивание) и интенсивное структурообразование, причем скорости этих процессов, по-видимому, сравнимы. Поперечные связи между макромолекулами в пленке могут образовываться в результате возникновения свободных радикалов в соседних положениях у близлежащих макромолекул. Как рассматривалось выше, под действием УФ-света радикалы образуются как в полимерах, так и в спивающем реагенте, и реакции между этими радикалами приводят к образованию химической связи. С увеличением количества спивающего реагента скорость структурообразования уменьшается, пленки становятся более прочные, и деструкция их замедляется.

В то же время при любом количестве спивающих реагентов в пленках происходят процессы структурообразования. Вероятно, это возможно в том случае, когда в пленке полимера с самого начала уже заложены какие-то основы упорядоченной структуры. Вследствие характера расположения

цепей во время образования сплитой системы определенная доля начальной высокоупорядоченности сохраняется и в структуре сплитой пленки. Из-за структурной негомогенности процесс химического спшивания происходит не с образованием равномерной пространственной сетки, которая должна приводить к падению подвижности молекулярных цепей полимера, а на границах между структурными элементами. Это и ведет к сохранению некоторой подвижности надмолекулярных образований в сплитом полимере.

Для сплитых полимеров вследствие перехода их в нерастворимое состояние уже при незначительном числе поперечных связей непригодны обычные методы исследования линейных полимеров. Поэтому были использованы косвенные методы, например определение густоты пространственной сетки в зависимости от набухания в растворителе [21]. Считалось, что сплитые полимеры с небольшим числом межмолекулярных связей набухают в растворителях, но остаются в равновесии с чистым растворителем, так как молекулы полимера не могут перейти в раствор, будучи связаны в единую сетчатую структуру. Равновесное набухание сетчатого полимера наступает тогда, когда растянутая сетка цепных молекул вследствие набухания, стремясь сократиться, будет препятствовать увеличению растворителя в сетке.

При исследовании набухания сплитой пленки ПАК с 10% ТАЦ в воде, облученной 160 час. (рис. 14, а), наблюдается проникновение растворителя между структурными элементами. Структурные образования раздвигаются до определенного состояния, далее пленка не набухает. Через 19 час. нахождения в воде (рис. 14, б) достигается максимальная степень набухания. Пленка совершенно не растворяется при длительном нахождении в воде (рис. 14, в), но в ней происходит межструктурное набухание. Следовательно, при определении числа узлов в сетке с помощью набухания таких систем необходимо учитывать структурный фактор. Очевидно, элементы такой упорядоченности будут сохраняться независимо от любых последующих превращений, которым система может подвергаться, если только они не включают разрыв химических связей.

При наблюдении набухания наполненных сплитых пленок из ПАК с 10% ТАЦ и с добавкой 1% TiO₂ в воде после 240 час. облучения в камере солнечной радиации также сказывается структурный фактор (рис. 15, а).

При набухании облученной пленки происходит раздвижение пигмента, который распределяется при облучении по границам структурных элементов. Через 19 час. пребывания в воде, пленка достигает максимального набухания (рис. 15, б), но остается достаточно однородной и прочной. При длительном набухании происходит ослабление связи пигмента с полимером, начинается постепенное вымывание пигмента. Далее через 280 час. (рис. 15, в) набухания пленка сохраняет удовлетворительную прочность, но в местах контакта с пигментом образуются дефекты. Отсюда становится очевидным, что слабым звеном наполненных сплитых систем является межфазная граница между полимером и частицами наполнителя.

По-видимому, в стеклообразном состоянии при температурах, близких к точке стеклования, повышенное структурообразование является следствием «рыхлой» упаковки макромолекул, что ведет к сохранению некоторой подвижности молекулярных цепей полимера. Но для осуществления этой подвижности необходимы определенные условия. Так, при облучении пленок из ПМК не происходит видимого структурообразования. Пленка остается прозрачной, несмотря на ее интенсивную деструкцию. Вероятно, при облучении в камере солнечной радиации при 70° возможна некоторая подвижность молекулярных цепей ПАК, имеющей $T_c = 98^\circ$, и сополимера аллилбарбитуровой и акриловой кислот ($T_c = 85^\circ$) на границах дефектов (нагрузка 0,2 кГ/см²), в то время как в ПМК ($T_c = 225^\circ$) эта подвижность невозможна.

Известно, что под воздействием солнечных лучей многие полимеры теряют свою прозрачность, становятся хрупкими, ухудшают свои диэлект-

рические свойства и т. д. [22, 23]. Данные явления объяснили разрушением молекул под действием УФ-облучения деструкцией полимеров. На основании полученных экспериментальных данных очевидно, что ухудшение свойств полимеров связано не только с деструкцией полимера, но и со структурообразованием. Образование больших структурных элементов в полимерах приводит к потери прозрачности и ухудшению механических свойств. По-видимому, нужно вводить не только химические стабилизаторы для предотвращения процессов окисления, но и стремиться стабилизировать структурообразование. Существование структур в полимерах приводит к наличию границ раздела между ними, что ведет к необходимости учета структурного фактора при осуществлении любых химических реакций в полимерных системах.

По-видимому, теоретические представления о сшивании полимеров, которые разработаны для бесструктурных систем, необходимо пересмотреть с учетом существования надмолекулярных структур, намного превышающих размеры макромолекул.

Выводы

1. Изучен механизм сшивания полиакриловой и полиметакриловой кислот в растворе со сивающим реагентом триаллилциануратом под действием ультрафиолетового облучения. Показано, что с увеличением времени облучения происходит резкое падение вязкости раствора за счет возникновения ассоциатов глобулярных структур, связанных химической связью через посредство образования радикалов и последующих реакций между ними.

2. Изучен механизм сшивания полиакриловой и полиметакриловой кислот в пленках со сивающими реагентами (триаллилциануратом и метилендиакриламидом) при помощи ведения в пленки пигмента окиси титана и облучения в камере солнечной радиации. Показано, что при любом количестве сивающего реагента в пленках происходят процессы структурообразования.

3. Исследованы процессы структурообразования в полиакриловой кислоте и сополимере аллилбарбитуровой и акриловой кислот в пленках под действием ультрафиолетового облучения. Показано, что с увеличением времени облучения в пленках происходят интенсивные процессы структурообразования, связанные с некоторой подвижностью молекулярных цепей полимеров в этих условиях.

4. Изучены процессы структурообразования в спицтых полимерах при ультрафиолетовом облучении. Обнаружено, что и в спицтых полимерах протекают процессы структурообразования, что противоречит общепринятыму представлению о возникновении равномерной молекулярной пространственной сетки при сшивании полимеров.

5. Исследовано набухание спицтых пленок. Показано, что в спицтой пленке происходит межструктурное набухание.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Сломинский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Н. А. Плате, Диссертация, 1966.
3. В. А. Каргин, Н. А. Плате, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 654, 1964.
4. A. Kegelovich, D. A. Georing, J. Colloid. Sci., 15, 452, 1960.
5. A. Silberger, J. Elliasaf, A. Katchalsky, J. Polymer Sci., 23, 259, 1957.
6. M. P. Brown, Rubber chem. and Technol., 36, 931, 1963.
7. Ю. Н. Молин, И. И. Чхенде, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Ж. структ. химии, 2, 293, 1961.
8. A. Horsfield, J. R. Mortan, D. H. Whiffen, Molek. Phys., 4, 169, 1961.
9. N. Bert, D. E. German, R. Joseph, J. Polymer Sci., 27, 515, 1958.
10. В. С. Шефецкий, Диссертация, 1963.
11. A. Charlesby, D. K. Thomas, Proc. Roy. Soc., 269, 104, 1962.
12. G. N. Lewis, D. Lipkin, J. Amer. Chem. Soc., 64, 2801, 1942.

13. L. E. Luons, J. Chem. Soc., 1957, 5001.
 14. G. Ormerod, A. Charlesby, Polymer, 5, 67, 1964.
 15. R. I. Abramam, H. W. Melville, D. W. Ovnall, D. N. Whiffen, Trans Faraday Soc., 54, 1133, 1958.
 16. A. F. Bullock, L. H. Sutcliffe, Trans. Faraday Soc., 60, 625, 1964.
 17. G. K. Freankel, T. M. Hirshon, C. Walling, J. Amer. Chem. Soc., 76, 3606, 1954.
 18. D. F. E. Ingram, M. C. R. Symons, M. G. Townsend, Trans Faraday Soc., 54, 409, 1958.
 19. P. Kourim, K. Vacsek, Trans. Faraday Soc., 61, 415, 1965.
 20. А. В. Уваров, Диссертация, 1965.
 21. А. Г. Шварц, Каучук и резина, 1957, № 7, 21.
 22. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, Госхимиздат, 1963, стр. 192.
 23. В. Е. Гуль, В. Н. Кулезнев, Структура и механические свойства полимеров Изд-во высшая школа, 1966.
-

STUDY OF MECHANISM OF POLYACRYLATES CROSSLINKING

V. A. Kargin, I. V. Pismenko, E. P. Cherneva

Summary

Mechanism of crosslinking of polyacrylic and polymethacrylic acids with triallylcyanurate as crosslinking agent at UV-irradiation in solution has been studied. Viscosity of solution sharply drops in time due to risins of associations of globular structures bound by chemical bonds. Crosslinking of polyacids in films at any amount of crosslinking agent is accompanied with structure formation and rising of chemical bonds between supermolecular structures. In given case chemical crosslinking does not result in uniform network.
