

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XI

№ 9

1969

УДК 66.095.26:678.744:678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Л. А. Сухарева, Ю. П. Коврижных, П. И. Зубов

Ранее было показано [1], что процесс формирования покрытий на основе ненасыщенных полиэфиров протекает через стадию образования надмолекулярных структур.

При исследовании влияния температуры полимеризации на структуру и свойства полиэфирных покрытий обнаружено, что такие структуры возникают при участии в процессе полимеризации около половины винильных групп ненасыщенного полиэфира и стирола. На основании этих данных высказано предположение, что процесс формирования покрытий из олигомерных систем протекает в две стадии: первая стадия связана с образованием надмолекулярных структур в результате протекания процесса полимеризации на отдельных микроучастках, вторая — с возникновением более прочных связей между этими структурами.

В данной работе это предположение было проверено экспериментально проведением полимеризации ненасыщенных полиэфиров, спиваемых стиролом или триэтилентригликоля диэфиром метакриловой кислоты (ТГМ-3) непосредственно под пучком электронного микроскопа.

При изучении структуры сформированных покрытий [1] в зависимости от условий формирования и природы подложки нами применялся метод угольных реплик с предварительным кислородным травлением образцов. Без травления структура их четко не выявлялась, что обусловлено, вероятно, отсутствием достаточной рельефности поверхности из-за наличия наряду с более плотными и упорядоченными структурами менее организованных низкомолекулярных фракций, их окружающих. В то же время методом срезов с блоков и покрытий нам удалось выявить их структуру без травления образцов (рис. 1, а и б) вследствие большей плотности надмолекулярных структур по сравнению с фракциями, расположеннымными между ними. Последующее кислородное травление этих срезов не изменяло размеров и характера глобулярных структур и позволяло выявить их более четко (рис. 1, в и г). При сравнении структуры, полученной методом реплик [1] и срезов, оказалось, что методом реплик выявляются более сложные вторичные надмолекулярные структуры, состоящие из структурных элементов значительно меньшего размера, обнаруживающихся при разрушении таких структур в результате приготовления срезов. С учетом этого для изучения кинетики полимеризации были приготовлены пленки толщиной от 100 до 500 Å. Методика приготовления образцов заключалась в следующем.

В углубление диаметром 3—5 мм на предметном стекле наносили каплю раствора смолы ПН-1 или лака ПЭ-220 в ацетоне концентрацией от 9 до 75% и затем с помощью пипетки в каплю вдували пузырек воздуха. Сетчатой объектодержателя с колloidной пленкой-подложкой прикасались к поверхности образца. В результате соприкосновения образец разрывался и на пленке-подложке оставался тонкий слой раствора. Препарат сразу же просматривали под электронным микроскопом, так как избыток ацетона быстро удалялся из такой тонкой пленки.

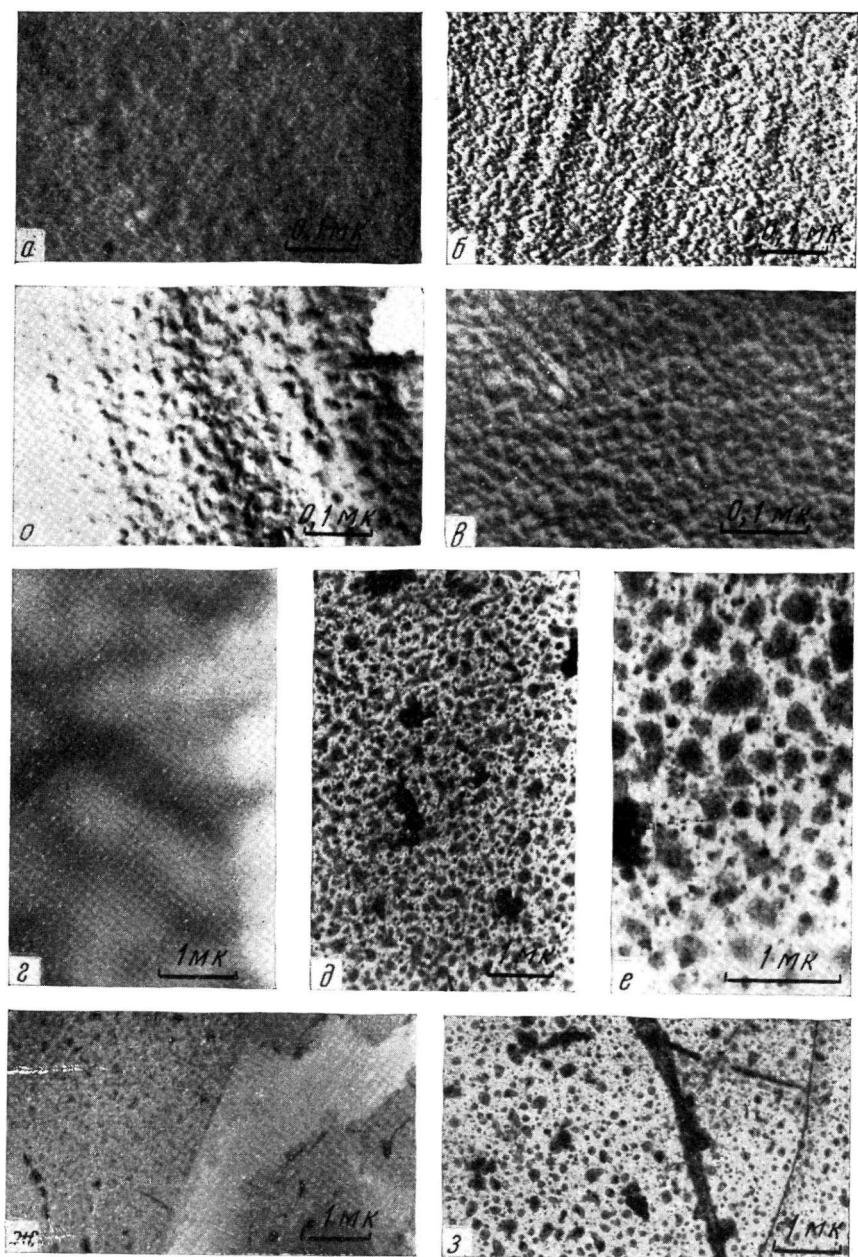


Рис. 1. Микроструктура блоков (*a*, *e*) и покрытий (*b*—*f*) из смолы ПН-І, полученная методом срезов (*a*, *b*) с последующим их кислородным травлением (*c*, *d*) и просвечиванием тонких покрытий на различных стадиях формирования (*e*—*f*)

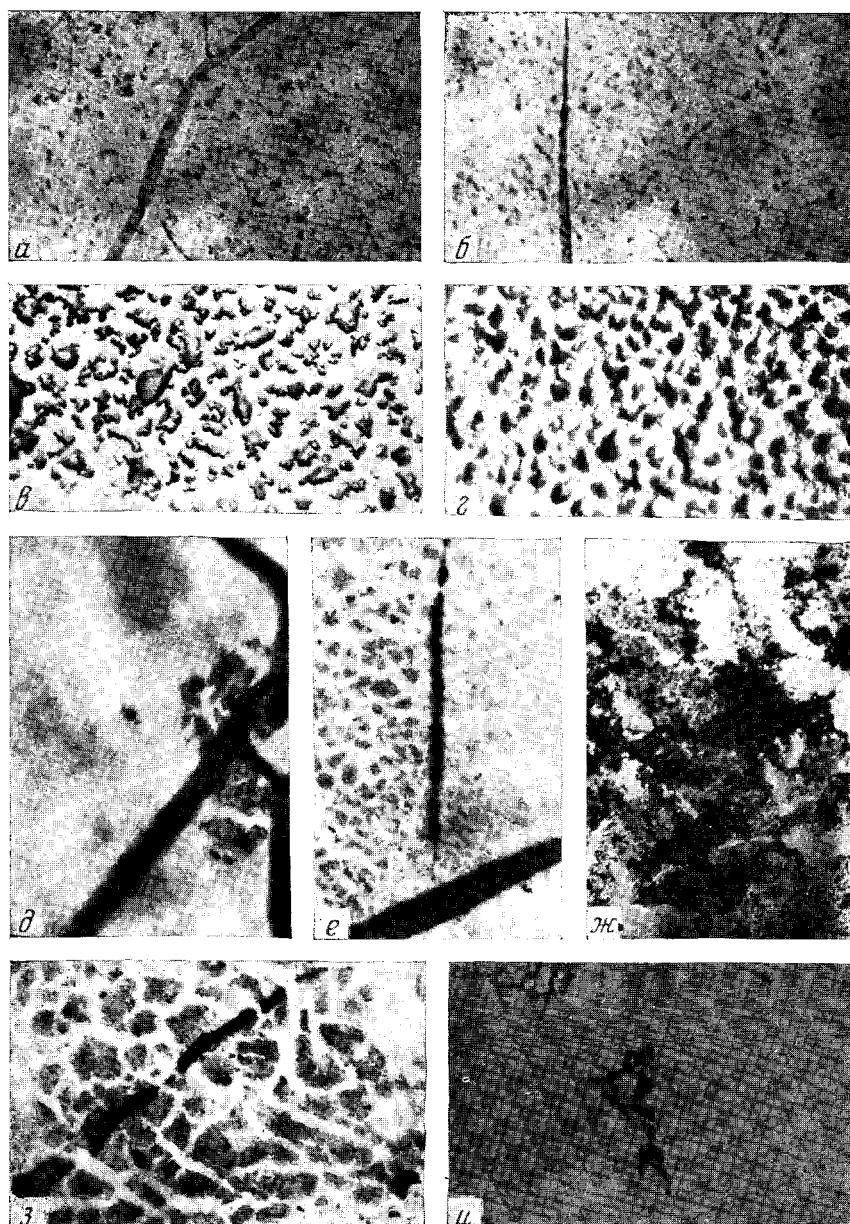


Рис. 2. Микроструктура покрытий (а—г, ж, и) и свободных пленок (δ—з) на различных стадиях их формирования

Предварительно было установлено, что процесс формирования пленок из растворов ПН-1 при 20° заканчивается в течение нескольких суток, а использование более 70% винильных групп стирола и ненасыщенного полиэфира наблюдается в течение первых 4–6 час. С повышением температуры отверждения до 80° более 90% двойных связей используется в течение первых 40–60 мин. Процесс полимеризации значительно ускоряется при применении УФ-облучения ламп ПРК-2. В этом случае он практически заканчивается через 15–20 мин.

На основании этих данных можно ожидать, что процесс полимеризации ненасыщенных полиэфиров под электронным пучком будет также протекать более быстро, чем при термическом отверждении. Полученные экспериментальные данные подтверждают это предположение.

На рис. 1, *г–ж* представлены фотографии микроструктуры полиэфирных покрытий, полученных из 25%-ных растворов ПН-1 в ацетоне. При воздействии электронного пучка в течение 5 мин. структура в пленке не выявляется. Через 10 мин. облучения на поверхности пленки обнаруживаются неоднородности в виде полос, образующих редкую сетку. Тонкая структура полос и промежутков между ними не выявляется, а сами полосатые структуры не имеют четко выраженных границ раздела. Эта стадия структурообразования, по-видимому, связана с желатинизацией системы и перегруппировкой молекул в поверхностном слое (рис. 1, *г*). При воздействии электронного пучка в течение 15 мин. выявляется тонкая глобулярная структура (рис. 1, *д*), обнаруженная нами ранее методом срезов (рис. 1, *а–в*) при изучении структуры отверждения покрытий. При последующем облучении наблюдается агрегация первичных элементов с образованием более крупных надмолекулярных структур. Через 20–25 мин. облучения наряду с глобулярными структурами обнаруживаются полосатые структуры, что свидетельствует о начале процесса разрушения связей между надмолекулярными структурами и перегруппировкой их с образованием более сложных структур. Через 30 мин. облучения наблюдается растрескивание пленки; при этом имеет место смещение одного слоя покрытия относительно другого, что обусловлено различной структурой слоев по толщине пленки. В пленке толщиной 400–500 Å, как видно из рис. 1, *ж*, выявляются четыре различных по структуре слоя. Процесс разрушения начинается с поверхности. Наиболее плотно упакованы структурные элементы в слое, прилегающем к подложке. Структура этого слоя выявляется нечетко, только на отдельных участках. По мере приближения к границе раздела с воздухом размер надмолекулярных структур увеличивается, а плотность их упаковки уменьшается.

Число слоев с различной структурой, возникающих по толщине пленки, зависит от ее толщины и природы подложки. После завершения процесса полимеризации тонких покрытий под воздействием электронного пучка, последующее облучение и термическое отверждение этих препаратов при 80° в течение 24 час. с просмотром их под электронным микроскопом через каждые 3 часа не вывило никаких дополнительных изменений в структуре покрытий, что свидетельствует о завершенности процесса полимеризации под электронным пучком.

Наряду с этим мы изучали процесс возникновения надмолекулярных структур при полимеризации пленки из лака ПЭ-220 на подложке и в отсутствие подложки под воздействием электронного пучка. На рис. 2, *а* и *б* представлены фотографии микроструктуры покрытий, полученных из 25%-ных растворов лака ПЭ-220 в ацетоне на колloidиевой подложке на различных стадиях формирования. Толщина пленки составляла около 300 Å. В начале облучения структура этой пленки не выявляется; через 10 мин. облучения наблюдаются глобулярные структуры, группирующиеся в поверхностных слоях в более сложные структурные образования ленточного типа. Через 20–25 мин. образуются структуры ленточного типа различной длины. Пленки, полученные из лака ПЭ-220, оказались более проч-

ными, и последующее облучение в течение 30—40 мин. не привело к их растрескиванию. После полимеризации под пучком электронного микроскопа пленки дополнительно прогревали в течение 40 час. при 80°. Отсутствие изменений в их структуре после прогрева свидетельствует о завершенности процесса полимеризации.

Представляло интерес также выяснить влияние подложки на скорость формирования надмолекулярных структур при отверждении ненасыщенных полиэфиров, так как проведенные нами ранее исследования [2, 3] свидетельствовали о резком увеличении скорости полимеризации в присутствии активных наполнителей. Причина этого явления обусловлена тем, что на границе полимер — наполнитель или полимер — подложка в растворе олигомера до начала процесса полимеризации возникают надмолекулярные структуры, ориентированные относительно поверхности подложки или частиц наполнителя [4].

Приготовление свободных пленок без подложки осуществляли по известной методике [5]. На поверхность воды наносили каплю раствора; после растекания раствора и стабилизации пленки на нее накладывали сеточку и извлекали с помощью предметного стекла. Оказалось, что в пленках, полученных таким образом из 25 и 50%-ных растворов лака ПЭ-220, не удается выявить структуру. При облучении таких пленок электронным пучком в течение 20—30 мин. наблюдаются отдельные складки, структура которых также не выявляется. Дополнительный прогрев таких пленок при 80° в течение 40 час. не привел к возникновению в них тонкой структуры. Возможно, что полимеризация в свободных пленках, полученных из растворов указанной концентрации, может быть осуществлена при других условиях. При исследовании свободных пленок из неразбавленных ацетоном растворов лака ПЭ-220 в них удалось обнаружить структуру, связанную с протеканием процесса полимеризации. Однако скорость образования такой структуры была значительно меньше, чем в пленках, формирующихся на подложке. Полимеризация в этом случае происходит неравномерно по площади пленки. Вначале через 3 часа прогрева при 80° возникают более плотные участки в виде лент, тонкая структура которых не выявляется. При последующем облучении электронным пучком процесс структурообразования начинается внутри таких ленточных образований и вблизи их (рис. 2, *д*). Через 5 час. отверждения при 80° число ленточных образований увеличивается, при этом возникновение глобулярной структуры в поверхностном слое сопровождается его разрушением (рис. 2, *е* и *з*). При последующем прогреве в течение 8—9 час. при 80° глобулярная структура выявляется более четко в результате агрегации структурных элементов. При дальнейшем прогреве пленок и дополнительном их облучении структура их не изменяется.

Из сравнения рис. 2, *б* и *з* следует, что первичные структурные элементы, возникающие в процессе полимеризации в покрытиях, сформированных на подложке и в свободных пленках, одинаковы по конфигурации и размеру. Характер вторичных надмолекулярных структур, образуемых ими при последующей полимеризации, различен. В свободных пленках сохраняется глобулярная структура, в покрытиях наблюдаются структуры цепочечного типа.

В покрытиях, сформированных из лака ПЭ-220 толщиной 300 мк на орехе, в слоях, граничащих с воздухом, методом кислородного травления наряду со структурами цепочечного типа выявляются более неоднородные участки из вторичных структур неопределенной формы. Асимметричные структуры, более однородные по размеру, обнаруживаются при снятии поверхностного слоя покрытия шлифованием (рис. 2, *е* и *з*).

Из приведенных данных следует, что метод кислородного травления не оказывает влияния на морфологию и размер надмолекулярных структур и позволяет выявить их более четко. В тонких покрытиях (400—500 Å),

как и в толстых (300 мк), возникает структура, неоднородная по толщине пленки и отличная от структуры свободных пленок.

Процесс полимеризации в покрытиях, связанный с возникновением тонкой структуры, протекает значительно быстрее, чем в свободных пленках и наблюдается для покрытий, полученных из очень разбавленных ацетоновых растворов лака ПЭ-220. Такие структуры в пленках толщиной 150—200 Å, полученных из 12,5%-ных растворов, обнаруживаются через 10—15 мин. облучения электронным пучком. Процесс образования надмолекулярных структур сопровождается агрегацией структурных элементов и разрушением поверхностных слоев пленки, что обусловлено, по-видимому, меньшим молекулярным взаимодействием в поверхностных слоях пленки в результате участия значительного числа полярных групп во взаимодействии с подложкой. Структура слоя, непосредственно прилегающего к подложке, также при этом не выявляется, хотя она отлична от структуры коллодиевой подложки как по цвету, так и по наличию более плотных неоднородных участков. Из рис. 2, ж видно, что в тонких пленках наиболее быстро и в значительной степени агрегация имеет место в слоях, граничащих с воздухом; в последующем слое сохраняется глобулярная структура, и в слое, непосредственно прилегающем к подложке, структура не выявляется при применении данного метода препарирования. Для выявления структуры более тонких пленок покрытия получали из 9%-ных растворов лака ПЭ-220 толщиной около 100 Å. При кратковременном действии электронного пучка структура таких пленок не выявлялась. Для разделения стадии образования надмолекулярных структур и их агрегации формирование пленок осуществляли нагреванием их при 80° без длительного воздействия электронного пучка с просмотром под электронным микроскопом через каждые 3 часа. Обнаружить раздельно эти две стадии формирования на очень тонких пленках не удалось. Через 14 час. отверждения в слоях, граничащих с воздухом, наблюдалась агрегация структурных элементов; структура слоя, прилегающего к подложке, так же, как и в более толстых покрытиях, не выявлялась. Обращает на себя внимание тот факт, что разрушение свободных пленок, в отличие от покрытий, не сопровождается смешением слоев относительно друг друга, что свидетельствует о более однородной структуре по толщине пленки.

Выводы

1. Изучен процесс формирования надмолекулярных структур при полимеризации ненасыщенных полиэфиров, сплавляемых стиролом и ТГМ-3.

2. Полимеризация этих систем вначале сопровождается возникновением первичных структурных элементов глобулярного типа с последующим формированием из них более сложных цепочечных, глобулярных и ленточных структур.

3. Скорость полимеризации пленок, формирующихся на подложке, значительно больше, чем без подложки, а структура покрытий неоднородна по толщине пленки и зависит от концентрации исходного раствора.

4. Разрушение покрытий, в отличие от свободных пленок, сопровождается смешением относительно друг друга слоев с различной надмолекулярной структурой, за исключением слоя, непосредственно прилегающего к подложке.

5. Кислородное травление не изменяет морфологии и размера структурных элементов и способствует четкому их выявлению в результате удаления более низкомолекулярных фракций.

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, **176**, 336, 1967.
 2. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., **8**, 1857, 1966.
 3. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Механика полимеров, **1967**, 507.
 4. П. И. Зубов, Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, Коллоидн. ж., **28**, 645, 1966.
 5. В. М. Лукьянинич, Электронная микроскопия в физико-химических исследованиях, Изд-во АН СССР, 1960, стр. 58.
-

RISING OF SUPERMOLECULAR STRUCTURES AT POLYMERIZATION OF UNSATURATED POLYESTERS

L. A. Sukhareva, Yu. P. Kovrzhnykh, P. I. Zubov

Summary

Supermolecular structure in thin polyester films formed in course of polymerization under the beam of election microscope has been studied. Polymerization of unsaturated polyesters crosslinked with styrene and methacrylic acid triethyleneglycole diester proceeds through rising of globular primary supermolecular structures with following formation of more complicated chain-like, globular and ribbon-like structures. Effects of support and solution concentration on polymerization rate and character of the structures have been investigated.