

ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПЛЕНОК ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

*A. B. Удалова, M. I. Каракина, M. M. Могилевич,
H. B. Майорова*

До настоящего времени при структурных исследованиях пленкообразования [1] и старения полимерных покрытий [2] не рассматривалась связь окислительных и структурных процессов. Цель данной работы — изучение влияния окисления на процессы структурообразования при формировании и старении пленок олигоэфиракрилатов.

Объектом исследования служил тетраметакрилат (*бис*-триметилолпропан) адипинат (МТПА), который был синтезирован методом конденсационной теломеризации [3], и после очистки на колонке с Al_2O_3 имел следующие характеристики: элементный состав %: С 61,58, Н 7,51; n_D^{20} 1,4791, d_{20}^{20} 1,113, бромное число 91,22 г $\text{Br}_2/100$ г. Для структурных и химических исследований пленки МТПА получали формованием их из толуольных растворов на стеклянных подложках, для снятия ИК-спектров — на пластинках NaCl . Полимеризацию проводили при 80° в пленках заданной толщины на воздухе или в вакууме с окислительно-восстановительной системой: 0,55% 1,1-*бис*-гидроперекисьдицилогексилперекиси (ГПЦ) и 0,04% нафтената кобальта (НК) в пересчете на металлический кобальт. Характеристики НК и ГПЦ соответствовали приведенным ранее [4]. Концентрацию двойных связей в пленках определяли бромированием, карбоксильных групп — алкалиметрически, перекисей — иодометрически [4], содержание кислорода — элементным анализом по разности, количество поглощенного при окислении кислорода — волюметрически [5]. Старение покрытий проводили в камере солнечной радиации (КСР) с общей интенсивностью светового потока 1,8—1,9 $\text{кал}/\text{см}^2\text{мин}$ при 60° . ИК-спектры сняты на спектрофотометре UR-10. Структуру пленок исследовали с помощью электронного микроскопа EM9S-2 методом угольно-платиновых реплик, снятых с поверхности пленок, подвергнутых травлению в плазме высокочастотного (ВЧ) кислородного разряда. Источником ВЧ безэлектродного разряда служил ВЧ-генератор мощностью 100 вт при рабочей частоте 4—6 МГц . Режим травления: давление кислорода $6 \cdot 10^{-2}$ мм рт. ст., энергия электронов не выше 5 эв . При таком режиме температура образца не превышает 30 — 40° [6].

Поскольку глубина окисления пленок при прочих равных условиях находится в обратной зависимости от их толщины, исследовали химические, спектральные и морфологические характеристики пленок толщиной 10 и 100 $\mu\text{мм}$, полученных в вакууме и на воздухе.

В пленках МТПА толщиной 100 $\mu\text{мм}$, полученных в вакууме, формируются глобулы, размер которых составляет 200—500 Å. При этом наблюдается ориентация глобул в виде коротких «бусовидных» цепочек (рис. 1, а). Чтобы исключить возможное искажение структуры, возникающее при травлении, одновременно была снята реплика с поверхности свежеприготовленной неизотравленной пленки (рис. 1, б). Оказалось, что надмолекулярные структуры на рис. 1, а и б аналогичны. Следует, однако, отметить, что размеры глобул в необработанной пленке в отдельных участках меньше, что можно объяснить силами поверхностного натяжения. Уменьшение толщины пленок, полученных в вакууме, от 100 до 10 $\mu\text{мм}$ практически не влияет на характер процессов структурообразования (см. вклейку к стр. 281).

В отличие от вакуумных пленок при формировании пленок МТПА на воздухе надмолекулярные структуры существенно зависят от толщины пленки. Реплика, снятая с пленки толщиной 100 $\mu\text{мм}$, свидетельствует о наличии крупных вытянутых ассоциатов протяженностью до 1 $\mu\text{мм}$ наряду с отдельными глобулами размером около 200 Å (рис. 1, в). В пленках МТПА толщиной 10 $\mu\text{мм}$ гетерогенность выражена в значительно большей степени, чем в пленках толщиной 100 $\mu\text{мм}$. Просматривается большое количество агрегатов глобул наряду с участками с равномерной глобулярной структурой (рис. 1, в).

Таким образом, характер процессов структурообразования зависит от условий формирования пленок МТПА. Во всех исследуемых пленках пер-

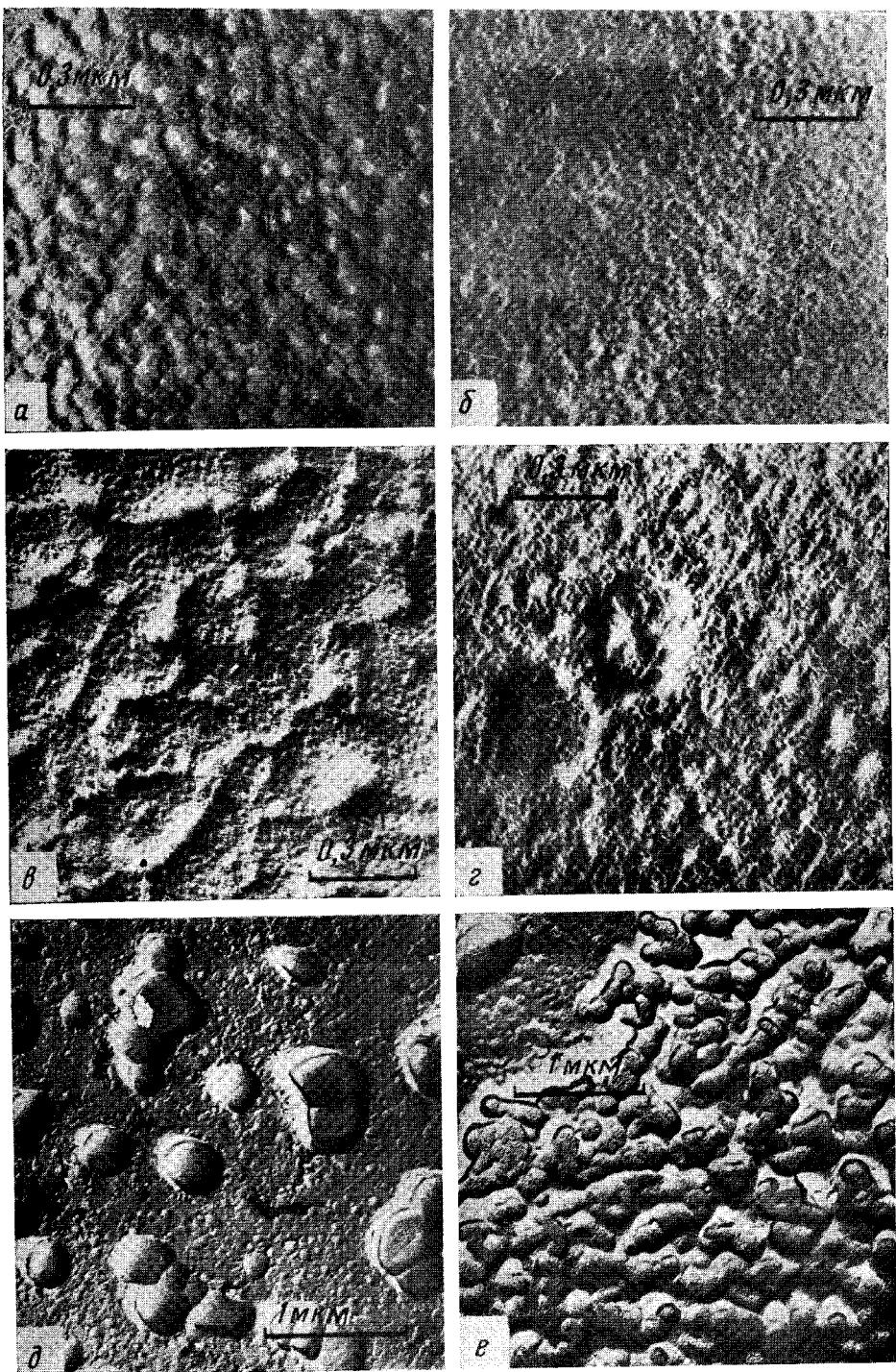


Рис. 1. Микрофотографии пленок МТПА толщиной 100 (*a*—*c*, *d*, *e*) и 10 мкм (*f*), полученных в вакууме (*a*, *b*, *d*) и на воздухе (*c*, *e*, *f*) с травлением (*a*, *c*—*e*) и без травления (*d*) после 160 час. старения в КСР (*d*, *e*)

вичными структурными единицами являются глобулы. В пленках, сформированных на воздухе, размер индивидуальных глобул не зависит от степени окисления, однако глубина окисления оказывает значительное влияние на агрегацию глобулярных образований.

Объяснение влияния кислорода на процессы структурообразования следовало искать в тех изменениях состава и строения полимеров, к которым приводит трехмерная полимеризация МТПА в воздушной атмосфере.

Кислород, сополимеризуясь с олигомером, входит в состав полимерных цепей в виде звеньев $-O-O-$ или $-O-$. Последующие превращения перекисей приводят к появлению альдегидных, карбонильных, гидроксиль-

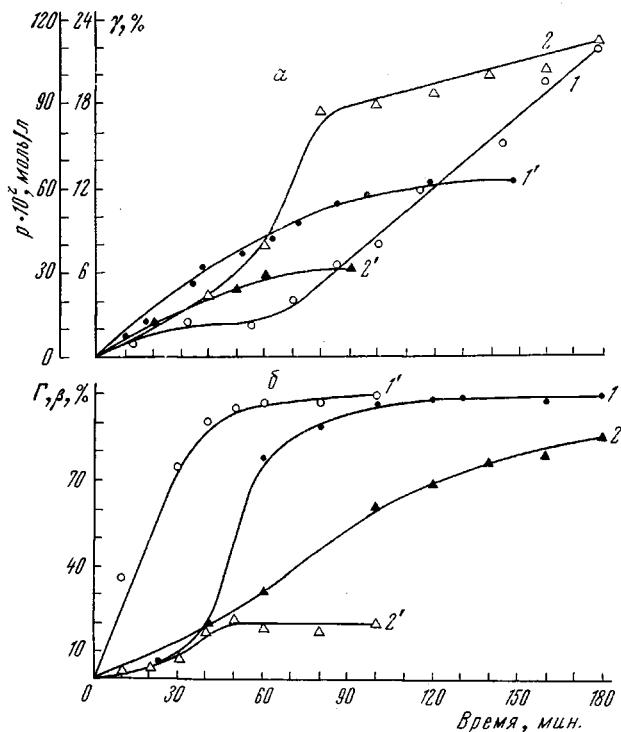


Рис. 2. Полимеризация пленок МТПА толщиной 10 (1, 2) и 100 мкм (1', 2') на воздухе:

a — 1, 1' — кривые поглощения O_2 (p); 2, 2' — изменение содержания кислорода в пленках γ ; б — 1, 1' — кривые изменения содержания гель-фракции Γ ; 2, 2' — относительное изменение веса пленок β

ных и карбоксильных групп в трехмерном полимере и растворимой части пленок. Низкомолекулярные продукты окислительной деструкции частично улетучиваются из пленки [4]. Участие кислорода в пленкообразовании МТПА аналитически определяется по кривым поглощения O_2 , увеличению веса пленок и изменению их элементного состава (рис. 2), а также по ИК-спектрам поглощения (рис. 3). Спектр пленки, полученной на воздухе (рис. 3, кривая 2), существенно отличается от спектра пленки, полученной в вакууме (рис. 3, кривая 1). В первом случае в области $3600-3400 \text{ см}^{-1}$ наблюдается интенсивное поглощение, которое обусловлено наложением полос поглощения карбоксильной группы 3550 см^{-1} , спиртового гидроксила $3480, 3620$ и 3670 см^{-1} , а также обертона основных колебаний районов $1800-1600$ и $1200-1050 \text{ см}^{-1}$. Различие спектров в области $1200-1000 \text{ см}^{-1}$ можно приписать наложению валентных колебаний С — О спиртовой группы и деформационных колебаний спиртового гидроксила, а также гидроксила карбоксильной группы на многочислен-

ные интенсивные полосы поглощения С—О сложноэфирной группы, которые проявляются в указанной области.

Скорость относительного увеличения веса и содержания кислорода больше в тонких пленках (рис. 2). И действительно, у сформировавшихся пленок с содержанием трехмерного полимера 98–99% относительное увеличение веса, количества поглощенного кислорода и содержания его в пленках составляет при толщине 100 мкм 2%, 0,55 моль/л и 6,0% соответственно, а при толщине 10 мкм — 7,0%, 0,60 моль/л и 19,3%. Названные показатели могут служить суммарным критерием окислительного воздействия кислорода при пленкообразовании.

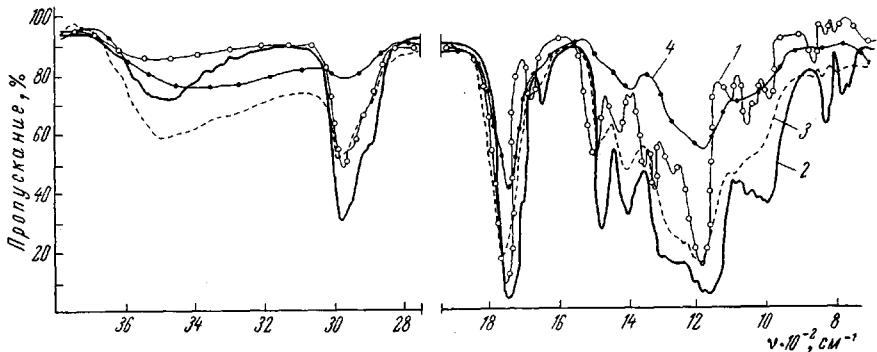


Рис. 3. ИК-спектры пленок МТПА, полученных в вакууме (1) и на воздухе (2–4) до (1, 2) и после старения в течение 20 (3) и 8 час. в КСР (4)

Полимеризация МТПА в присутствии кислорода изменяет свойства трехмерной сетки полимера вследствие окислительной деструкции. В сетку входят сравнительно короткие цепи растворимых полимеров [7], появляются дефекты за счет увеличения числа обрывов, возрастает гибкость цепей в результате включения в цепь связей С—O—С и С—O—O—С.

Следовательно, различие процессов структурообразования в пленках, сформированных в вакууме и на воздухе, можно объяснить окислительно-деструктивными превращениями. Более интенсивное структурообразование на воздухе в тонких пленках следует связывать с окислительными изменениями в составе полимеров и свойствах их трехмерных сеток. Доля и глубина окислительного воздействия кислорода в значительной степени определяют скорость полимеризации, что в свою очередь влияет на свободу молекулярных движений, форму и плотность упаковки полимерных цепей, возможность их агрегирования, т. е. на те факторы, от которых зависят кинетика структурообразования и тип формируемых надмолекулярных структур [8].

Скорость и глубина окислительных превращений в пленках ОЭА при старении зависят от условий их формирования [9]. Так, пленки более окисленные в процессе пленкообразования, легче подвергаются окислительно-деструктивному воздействию кислорода воздуха при старении. В этом случае в первые же часы старения пленки в ней четко просматриваются крупные ассоциаты глобул (~200 Å), количество которых непрерывно возрастает во времени. После 160 час. старения размеры структурных образований в виде коротких цепочек достигают 0,2–1,0 мкм (рис. 1, д). Дальнейшее старение приводит к увеличению размеров структур с сохранением их морфологического характера. Иная картина наблюдается при старении пленок, полученных в вакууме: наряду с отдельными глобулами размером от 50 до 200 Å, проявляются крупные образования, размер которых достигает 0,3–0,5 мкм (рис. 1, г).

Исследование окислительно-деструктивных процессов при старении пленок МТПА (рис. 3, 4) показало, что в первые 20 час. исчезают характе-

ристические полосы поглощения двойной связи с максимумами при 1640, 1315, 1300, 812 см^{-1} , увеличивается интенсивность поглощения в области 3600–3400 см^{-1} , что свидетельствует о росте концентрации групп ОН и COOH в пленках. Выделение летучих продуктов окислительной деструкции: CO, CO₂, H₂O, (CH₃)₂CO и других преобладает над присоединением кислорода, вследствие чего толщина пленок уменьшается, о чем можно судить по убыванию интенсивности характеристических полос поглощения при 2960, 2880, 1450 и 1375 см^{-1} , отнесенных соответственно к группам CH₃ и CH₂ [4]. При этом потери веса пленок, отверженных на воздухе, составляют около 40%, а пленок, сформированных в вакууме,— 15% (рис. 4, кривые 1, 2).

Пленки толщиной 100 мкм более устойчивы к процессам окислительной деструкции (рис. 4, кривые 1', 2').

Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют о влиянии окислительной деструкции на характер процессов структурообразования. Поэтому структурные исследования в полимерных пленках при их формировании и старении следует проводить с учетом химических превращений, протекающих в пленках.

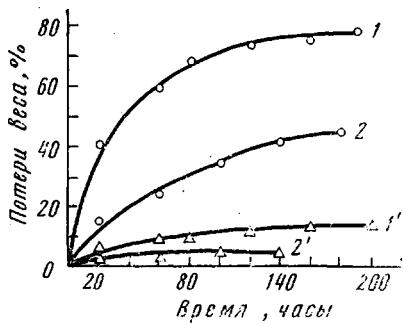


Рис. 4. Потери веса пленок МТПА толщиной 10 (1, 2) и 100 мкм (1', 2') при старении в КСР, полученных на воздухе (1, 1') и в вакууме (2, 2')

мерных пленках при их формировании и старении следует проводить с учетом химических превращений, протекающих в пленках.

Выводы

Изучено влияние окисления на структурообразование при формировании и старении пленок олигоэфиракрилатов.

Показана зависимость характера структурообразования от глубины развития окислительно-деструктивных процессов.

Государственный научно-исследовательский
и проектный институт лакокрасочной
промышленности
Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
21 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Сухарева, Диссертация, 1969.
2. М. И. Каракина, Диссертация, 1968.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, изд-во «Наука», 1967.
4. М. М. Могилевич, Н. А. Прищепчик, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 4, 8.
5. М. М. Могилевич, Г. А. Суханов, М. И. Каракина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1973, № 2, 51.
6. И. И. Петрова, А. Е. Чалых, А. Авгапов, В. М. Лукьянович, VIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии, Москва, 1971, стр. 148.
7. М. М. Могилевич, Н. А. Прищепчик, Лакокрасочные материалы и их применение, 1967, № 5, 73.
8. В. А. Каргин, Г. А. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
9. М. М. Могилевич, А. В. Удалова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1969, № 5, 21.