

УДК 541.64:542.952:539.2

**О ПРОЦЕССАХ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ
НА СТАДИЯХ, ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ ФОРМИРОВАНИЮ
СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ**

*М. И. Калякина, М. М. Могилевич, Н. В. Майорова,
А. В. Удалова*

Исследованы надмолекулярные структуры промежуточных продуктов полимеризации, образование которых предшествует формированию сетчатых полимеров — олигоэфиракрилатов. Показано, что надмолекулярные структуры сетчатых полимеров формируются непосредственно в процессе полимеризации. Надмолекулярную организацию промежуточных продуктов полимеризации следует рассматривать как первичную структурную форму по отношению к морфологии сетчатых полимеров.

Одним из перспективных материалов для создания полимерных покрытий с заданными свойствами являются олигоэфиракрилаты (ОЭА), кинетика полимеризации которых изучена достаточно подробно [1]. Образование сетчатых полимеров ОЭА происходит не непосредственно из олигомера, а из промежуточных продуктов полимеризации, так называемых «растворимых» полимеров *, которые представляют собой окисленные непредельные соединения с различной степенью разветвленности [2].

Условия полимеризации и характеристики ОЭА в момент
выделения растворимых полимеров
(Окислительно-восстановительная система — 0,05 %
1,1'-бис-гидропероксидицилогексилиперекись + 0,04% нафтената кобальта)

ОЭА	Условия полимеризации			Фракция, №	Содержание фракций в пленке, %
	T, °C	время, мин.	толщина пленки, мкм		
МЭА	100	30	70	I	43,3
				II	18,5
				III	16,5
	100	60	70	I	11,2
				II	3,7
				III	6,8
МТПА	80	40	35	I	48,4
				II	8,9
				III	21,6

Задача настоящей работы — исследование надмолекулярных структур растворимых полимеров и выяснение их роли в формировании трехмерной сетки. Надмолекулярная структура таких полимеров до сих пор не изучена, что, по-видимому, связано с трудностью выделения промежуточных продуктов полимеризации ОЭА и с методической сложностью изучения структуры полимеров в растворе [3].

* Термин «растворимый» полимер принят нами для обозначения промежуточных продуктов полимеризации, выделенных из пленок ОЭА.

Объектами исследования были выбраны диметакрилат (бис-этиленгликоль)адипинат (МЭА) и тетраметакрилат (бис-триметилолпропан) адипинат (МТПА), синтез, очистка и характеристики которых соответствовали данным, приведенным в работах [1, 2].

Получение растворимых полимеров, время жизни которых было бы соизмеримо со временем проведения эксперимента, возможно лишь при полимеризации ОЭА на воздухе. Условия полимеризации пленок и характеристики ОЭА в момент выделения растворимых полимеров из пленки приведены в таблице. С целью выделения растворимых полимеров процесс формирования пленок прерывали на стадиях, соответствующих содержанию $c=20$ и 75% трехмерного продукта (рис. 1).

Экстракцией на холода в ацетоне в течение 2–3 суток выделяли золь-фракцию, которую из раствора наносили на стеклянную насадку, а затем делили на три широкие фракции путем постепенного повышения растворяющей способности системы растворитель (ацетон) – осадитель (петролейный эфир). Продолжительность экстрагирования каждой фракции составляла 2 часа при $25\pm 0,2^\circ$. Промежуточные продукты полимеризации выделяли из смеси растворитель – осадитель провокой раствора фракции сжатым воздухом при слабом подогреве ($30–35^\circ$) и растворяли в ацетоне. Концентрация растворов для всех фракций составляла 1%.

Определение физико-химических характеристик и состава фракций [2] показало, что фракция I содержит в основном недреагировавший олигомер, продукты окислительной деструкции и низкомолекулярные продукты полимеризации со степенью полимеризации $\bar{P}_n \approx 2$; фракция II – слабо разветвленные ненасыщенные соединения $\bar{P}_n = 2–7–8$; фракция III – сильно разветвленные наименее ненасыщенные полимеры с $\bar{P}_n \geq 7–8$.

Надмолекулярную структуру растворимых полимеров исследовали методом теплового прикрепления [4] на свежесколотой поверхности слюды; сетчатых полимеров – методом одноступенчатых угольно-платиновых реплик с поверхности пленок, подвергнутых травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда [5] в режиме [6]. Для структурных исследований использовали электронный микроскоп EM-9-S-2 фирмы «Orton».

Исследование растворимых полимеров МЭА (рис. 2), выделенных через 30 мин. полимеризации, показало, что для фракции I характерно формирование нечетко выраженных изолированных глобул со средним диаметром менее 200 Å. Можно полагать, что эти образования относятся к низкомолекулярным продуктам полимеризации, поскольку выделить какие-либо структурные формы из раствора исходного олигомера на поверхности слюды не удалось. Для фракции II наблюдается более четкое проявление глобул (рис. 2, а). Процесс упорядочения еще более четко выражен для фракции III: на поверхности слюды выделяются сложные образования, сформированные из глобул размером 300–400 Å (рис. 2, б).

Усложнение надмолекулярной организации с переходом от фракции I к фракции III можно связать с увеличением молекулярного веса и разветвленности промежуточных продуктов полимеризации, с ростом их полярности в результате окисления и началом образования гелевой структуры ОЭА. Окисление в процессе полимеризации приводит к появлению перекисных, гидроперекисных, карбоксильных и других кислородосодержащих групп в макроцепях, которые могут способствовать повышению ассоциативного упорядочения структурных элементов.

Исследование растворимых полимеров МЭА, выделенных через 60 мин. полимеризации, показало, что фракции I присущи единичные глобулы и довольно рыхлые ассоциаты глобул с четко обозначенными гравицами (рис. 2, в). Во фракции II образуются ассоциаты глобул удлиненной изогнутой формы. В структурных образованиях фракции III просматриваются плотные ассоциаты глобул, размер и форма которых близки

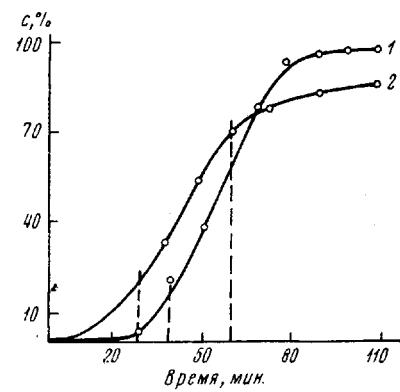


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации МЭА (1) и МТПА (2)

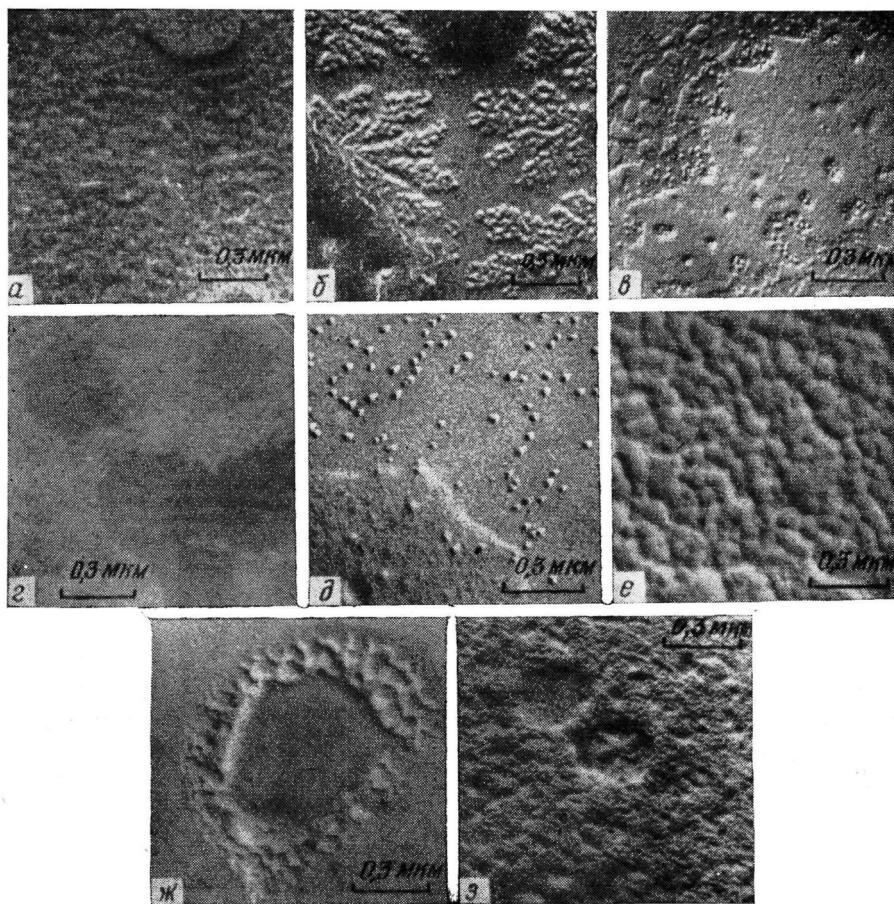


Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии фракции I (e, d), II (a, e) и III (b, c) растворимых полимеров МЭА (a – e) и МТПА (d – f), выделенных из пленки, содержащей 20 (a, b, d – f) и 75% трехмерного продукта (e, g), и пленки МТПА, содержащей 98% (g) трехмерного полимера.

к структурным образованиям фракции I (ср. рис. 2, г и 2, е). Кроме того, проявляется тенденция к выделению пленки на поверхности слюды.

Сравнение надмолекулярных структур растворимых полимеров МЭА, выделенных через 30 и 60 мин. полимеризации, свидетельствует о том, что основные морфологические особенности структуры фракций I и II — глобулы и их ассоциаты сохраняются, но при этом с увеличением времени полимеризации наблюдается укрупнение структурных образований. В то же время для фракции III характерно значительное изменение морфологии структурных образований, что обусловлено уменьшением в растворимой части пленки по мере полимеризации содержания наиболее высокомолекулярных и разветвленных макромолекул, расходуемых в первую очередь на формирование сетчатых полимеров. Следовательно МЭА способен образовывать надмолекулярную структуру в виде глобул и их ассоциатов уже на самых ранних стадиях полимеризации.

С целью выяснения того, характерны ли структурно-морфологические изменения такого типа для других ОЭА, отличающихся степенью разветвленности формирующихся растворимых полимеров, исследовали структуру промежуточных продуктов полимеризации МТПА, олигомер которого имеет четыре двойных связи на молекулу. Полимеризацию МТПА прерывали после 40 мин. За это время в пленке образуется 20% трехмерного

продукта. Растворимая часть пленки МТПА была расфракционирована на три фракции аналогично МЭА. Оказалось, что на поверхности слюды из фракции I выделяется бесструктурная масса, относящаяся, по-видимому, к олигомеру, с вкрапленными в нее индивидуальными глобулами, а также отдельные хорошо сформированные глобулы размером 150–300 Å (рис. 2, д). С увеличением молекулярного веса и разветвленности макромолекул растворимых полимеров МТПА (фракция II) наблюдается тенденция к образованию ассоциатов глобул (рис. 2, е). Фракции III присущее образование глобул размером 100–150 Å, выделяющихся на поверхности слюды в виде плотно упакованных образований.

Можно было предположить, что такая существенная разница в размере и характере взаимного упорядочения надмолекулярных структур в зависимости от разветвленности промежуточных продуктов, образующихся в процессе полимеризации, окажет влияние на гетерогенность изучаемых систем. И действительно, исследование смеси фракций МТПА показало, что на равномерном фоне, структура которого идентична структуре фракции I*, выделяются участки, морфологически сходные со структурой фракции III; по периметру этих участков располагаются неравномерные ассоциаты глобул, аналогичные структурным формам фракции II. Такой селективный характер распределения отдельных фракций растворимых полимеров на поверхности слюды обусловлен, вероятно, их различной адсорбционной способностью к слюде и взаимной растворимостью фракций в присутствии ацетона. Из полученных результатов можно сделать вывод о том, что с увеличением молекулярного веса промежуточных продуктов полимеризации взаимная растворимость их уменьшается, что является причиной образования во фракции III плотных, упакованных без взаимного проникновения, мелких полимерных клубков (рис. 2, ж). Понижение растворимости низкомолекулярных растворимых полимеров в более высокомолекулярных с образованием четких границ раздела обуславливает неоднородность системы. Подтверждением этого служит воспроизведение структурной неоднородности в сформированной пленке (рис. 2, з).

Анализ экспериментальных данных позволяет предложить следующий процесс формирования надмолекулярной структуры в сетчатых полимерах. В начальной стадии полимеризация протекает в объеме свободного жидкого олигомера с образованием первичных полимерных цепей и в микрообластиах, которые представляют собой агрегаты этих первичных полимерных цепей и иммобилизованный в них олигомер [7]. Наблюдаемые во фракции I глобулярные структуры и являются, по-видимому, микроагрегатами. Глобулярная форма микроагрегатов, как наиболее термодинамически выгодная, возникает вследствие сворачивания полимерных цепей. За счет полимеризации в свернутом клубке глобулы превращаются в микрогель. Дальнейший процесс полимеризации сопровождается увеличением концентрации микроагрегатов с сохранением подобия формы. Гелеобразование наступает в результате взаимодействия между собой микрогелей, т. е. при переходе растворимый полимер — сетчатый полимер происходит фиксирование глобулярной структуры промежуточных продуктов полимеризации.

Таким образом, надмолекулярная структура сетчатых полимеров формируется непосредственно в процессе полимеризации. Надмолекулярную организацию растворимых полимеров следует рассматривать как первичную структурную форму по отношению к морфологии сетчатых полимеров.

Химическое взаимодействие между микрогелями приводит к формированию трехмерной сетки всего полимеризующегося субстрата.

Государственный научно-исследовательский институт
лакокрасочной промышленности
Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
22 III 1973

* Принадлежность структуры к фракциям определяли путем изменения соотношения фракций в смеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
 2. М. М. Могилевич, Н. А. Суханова, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А15, 1478, 1973.
 3. С. Х. Факиров, Н. Ф. Бакеев, В. А. Каргин, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, «Наука», 1966, стр. 17.
 4. А. Л. Волынский, Н. Б. Змиенко, Н. Ф. Бакеев, Высокомолек. соед., А13, 44, 1971.
 5. И. И. Петрова, А. Е. Чалых, А. Авганов, В. М. Лукьянович, Тезисы VIII конференции по электронной микроскопии, Москва, 1971.
 6. А. В. Удалова, М. И. Каракина, М. М. Могилевич, Н. В. Майорова, Высокомолек. соед., В15, 293, 1973.
 7. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
-