

УДК 541.64:539.20

О НАДМОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУРАХ СЕТЧАТЫХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

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

Исследована зависимость надмолекулярной организации трехмерных полимеров от строения исходных олигомеров. Установлена связь между структурно-химическими, кинетическими и морфологическими факторами в трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов.

В настоящей работе исследуется зависимость надмолекулярной организации трехмерных полимеров от строения исходных олигомеров на примере олигоэфиракрилатов (ОЭА) и диметакриловых эфиров. ОЭА представляют собой весьма удобные модельные системы для изучения процессов структурообразования трехмерных полимеров, так как способ синтеза ОЭА дает возможность целенаправленно регулировать длину и химическую природу олигомерной цепи, а полимеризация по концевым метакрильным группам обеспечивает вхождение олигомерной молекулы в качестве заданной единицы в трехмерную сетку [1].

ОЭА получали методом конденсационной теломеризации, диметакриловые эфиры — прямой этерификации; условия синтеза, методы очистки и свойства ОЭА соответствовали описанным ранее [1]. Характеристики и обозначения объектов исследования приведены в табл. 1. Фракционирование МЭА и МДФ-2 проводили методом жидкостной элюзионной хроматографии [2]. После хроматографической очистки на активированной окиси алюминия строение олигомеров идентифицировали химическими, физико-химическими и спектральными методами. Полимеризацию ОЭА, их фракций и диметакрилатов осуществляли в условиях, представленных в табл. 2, на стеклянных подложках в вакууме, чтобы исключить окислительное воздействие кислорода воздуха [3]. В качестве инициатора полимеризации использовали систему 0,55% 1,4'-бис-гидропероксидициклогексилперекиси (ГПЦ) — 0,04% нафтената кобальта (считая на металлический кобальт). Характеристики нафтената кобальта и ГПЦ и методики определения в полимерных пленках гель-фракций и ненасыщенности приведены в [4]. Концентрацию узлов сшивок в единице объема рассчитывали по методике, описанной в [1]. Кинетику полимеризации по расходованию двойных связей Гдя изучали на малоинерционном адиабатическом калориметре УП-1 [5] с инициатором дициклогексилпероксидикарбонатом. Надмолекулярную структуру полимеров исследовали методом угольно-платиновых реплик с помощью электронного микроскопа EM-9S-2 фирмы «Orton». Поверхность пленок подвергали травлению в плазме высокочастотного кислородного разряда по режиму [6]. Время травления (10 мин.) было постоянным для всех образцов.

Влияние длины олигомерной цепи. Исходные олигомеры ОЭА являются полидисперсными по составу и представляют собой довольно широкий набор олигомергомологов, отличающихся степенью поликонденсации n . Поэтому влияние длины олигомерной цепи при неизменности ее химического строения исследовали во фракциях МЭА с $n=1$ и 2 и фракциях МДФ с $n=1-4$. Электронно-микроскопические исследования показали, что в полимерах МЭА с переходом от олигомергомологов с $n=1$ к $n=2$ средний размер структурных образований уменьшается с 500–1000 до

Таблица 1

Характеристики диметакриловых эфиров и ОЭА

Условное обозначение диметакриловых эфиров и ОЭА	Строение олигомерного блока R метакрилатов	M	Концентрация двойных связей *, моль/л	Размер цепи метакрилатов
МД	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{R}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}=\text{CH}_2$	310	6,15	15,78
ТГМ-3	$(-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_3$	290	7,90	13,28
МЭА-0	$-(\text{CH}_2)_2-$	200	9,76	6,13
МЭА-1	$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	370	5,75	18,24
МЭА-2	$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}]_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	540	4,20	30,29
МДФ-0	$-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2-$	240	8,26	9,78
МДФ-1	$-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	480	4,90	23,38
МДФ-2	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}]_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	710	3,40	35,62
МДФ-3	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}]_3\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	950	2,58	47,86
МДФ-4	$[-(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}]_4(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2-$	1190	2,12	60,10
МТПА	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}$	650	6,90	20,40
МПА	$\begin{array}{c} \text{CH}_2- \\ \\ -\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2- \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{CH}_2- \qquad \qquad \qquad \text{CH}_2- \end{array}$	790	8,40	20,40

* Среднее число двойных связей на молекулу равно двум, кроме МТПА и МПА, для которых эти значения равны четырем и шести соответственно.

Таблица 2

Условия полимеризации диметакриловых эфиров и ОЭА и характеристики полученных из них полимеров (полимерных пленок)

Условное обозначение диметакриловых эфиров	Условия полимеризации			Содержание в пленке		
	T, °C	толщина пленки, мкм	время, мин.	трехмерного полимера, %	двойных связей, в % к исходному	концентрация сшивок 10^{-23} , ед/л
МД	50	100	200	82,0	30,0	25,8
ТГМ-3	50	100	30	98,0	11,0	42,0
МЭА-0				99,0	46,0	31,6
МЭА-1	100	30	20	98,0	7,5	32,0
МЭА-2				—	10,0	22,8
МДФ-0			40	88,9		47,0
МДФ-1			20	92,5		28,0
МДФ-2	80	30	60	97,2	5—10 *	19,3
МДФ-3			20	90,0		14,7
МДФ-4			20	71,8		12,1
МЭА	100	30	20	98,0	7,5	33,4
МТПА	100	30	20	96,7	28,5	29,7
МПА	100	30	20	96,7	34,2	33,0

* Концентрация двойных связей в пленках МДФ принимается равной не более 10% [1].

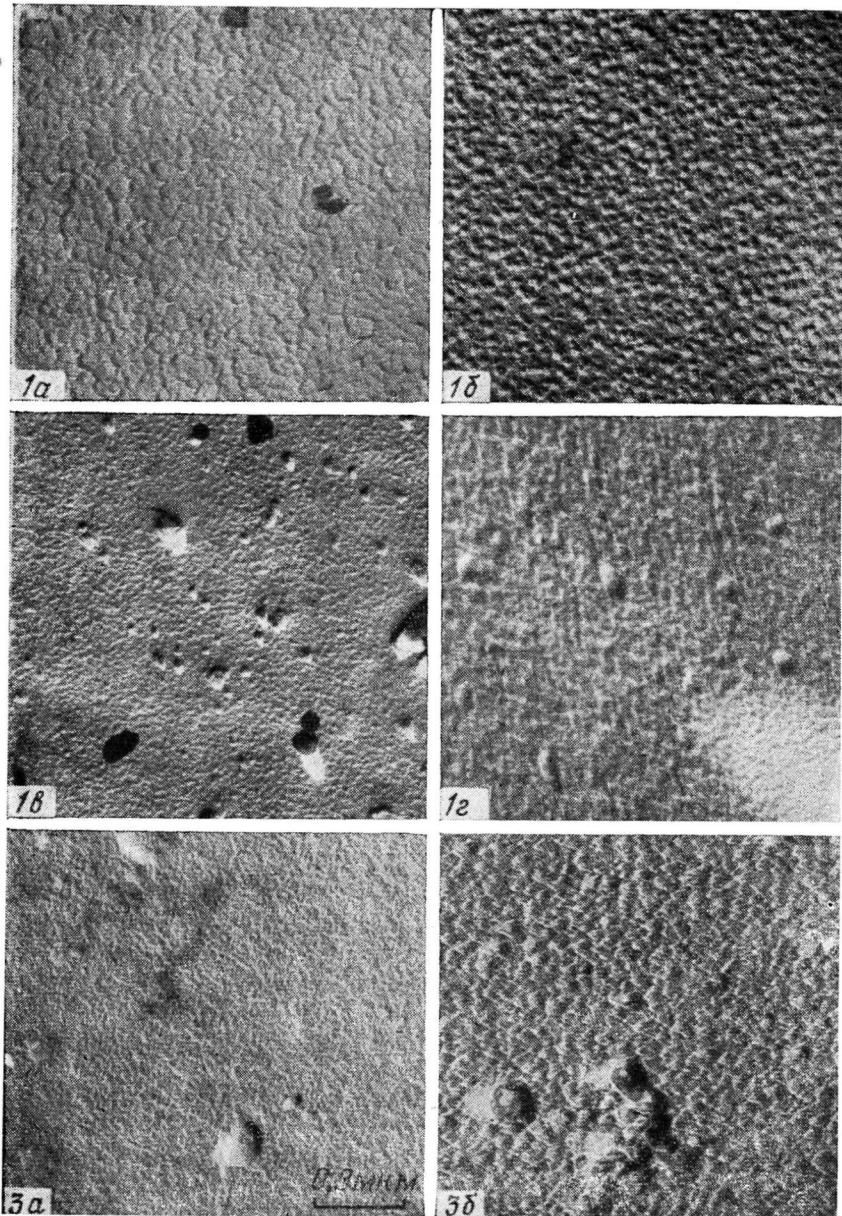


Рис. 1. Электронно-микроскопические фотографии пленок фракций МЭА с $n=1$ (а), 2 (б) и пленок МД (в) и ТГМ-3 (г)

Рис. 3. Электронно-микроскопические фотографии пленок МТПА (а) и МПА (б)

300–500 Å, при этом в пленке с $n=2$ появляются глобулы размером менее 100 Å (рис. 1, а, б). Аналогичная картина наблюдается в пленках МДФ.

Отличие в структуре пленок, сформированных из олигомергомологов с разной длиной олигомерного блока, обусловлено гибкостью макроцепи [9]. С увеличением длины олигомерного блока при прочих равных условиях гибкость межузловых цепей во всех исследуемых системах возрастает, а число спивок в единице объема уменьшается (табл. 2), т. е. в ОЭА с большей длиной олигомерного блока формируется более эластичная трехмерная сетка. Кроме того, разветвленность промежуточных продуктов полимеризации [2] тем меньше, чем больше длина цепи олигомерного

блока. Менее разветвленные и более длинные полимерные цепочки сворачиваются в плотные клубки. Образование более плотных микроагрегатов способствует их выделению из олигомерной среды («микрорасслаиванию») и фиксированию при образовании трехмерного полимера мелких глобул. И наоборот, формирование сильно разветвленных промежуточных продуктов полимеризации приводит к рыхлой упаковке макроцепей в микроагрегатах и повышает возможность их взаимодействия с образованием неравномерных по размеру и форме агрегатов глобул.

Влияние химического строения олигомерной цепи можно выявить, соблюдая в качестве необходимых условий равенство длин

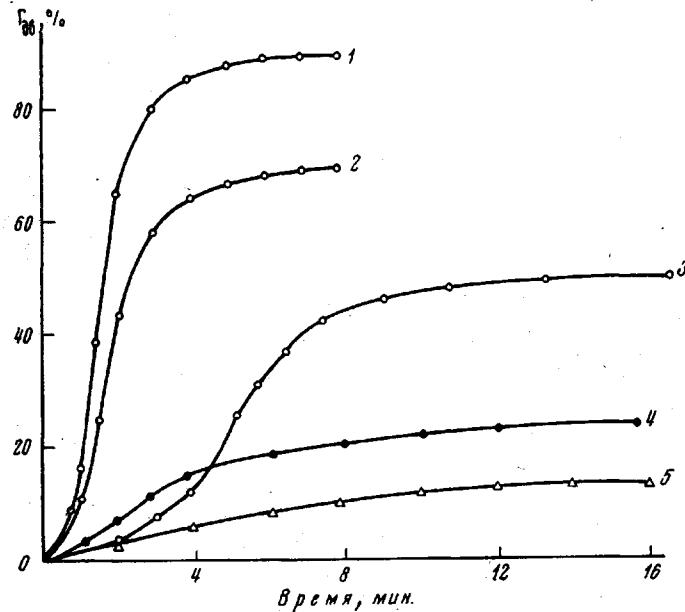


Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ТГМ-3 (1), МД (2), МЭА (3), МТПА (4) и МПА (5) при 50° в вакууме

олигомерных блоков ОЭА. Поэтому проводили сравнительное изучение пленок МД и ТГМ-3, отличающихся наличием простых эфирных групп в олигомерных цепях. Надмолекулярная структура полимера ТГМ-3, у которого на «мелкоглобулярном фоне» ($\sim 100 \text{ \AA}$) распределены глобулы размером 400–800 \AA , значительно более неоднородна по сравнению с полимером МД (ср. рис. 1, в и 1, г).

Можно полагать, что наличие связи С—О—С у ТГМ-3, обладающей более низким барьером внутреннего вращения по сравнению со связями С—С, способствует увеличению гибкости макроцепи, что в свою очередь обусловливает более интенсивное протекание полимеризации (рис. 2), а следовательно, и большую величину числа спивок в единице объема ТГМ-3 по сравнению с МД (табл. 2).

В результате в системе ТГМ-3 резче проявляется тенденция к «микрорасслаиванию» с фиксированием при пленкообразовании мелких структурных образований.

Влияние молекулярной функциональности олигомеров на надмолекулярную структуру изучали на примере МЭА, МТПА и МПА, имеющих равную величину и идентичное строение олигомерной цепи, отличающихся средним числом двойных связей на молекулу (2, 4, 6 соответственно) (табл. 1).

Как уже было отмечено, в полимерах МЭА наблюдаются неравномерные сферические образования типа глобул, размеры которых колеблются

в пределах 500—1000 Å (рис. 1, а). В полимерах МТПА глобулы размером 200—300 Å образуют в отдельных участках изолированные округлые агрегаты величиной до 0,1—0,2 мкм (рис. 3, а). Склонность к агрегированию еще более выражена в полимерах МПА, в которых формируются удлиненные структурные агрегаты диаметром ~0,1 мкм и протяженностью до 0,4 мкм, состоящие из глобул в 150—200 Å (рис. 3, б).

Следовательно, с ростом молекулярной функциональности ОЭА происходит уменьшение структурно-морфологических единиц — глобул и укрупнение их агрегатов. Рост молекулярной функциональности в ряду МЭА, МТПА, МПА уменьшает скорость превращения, определяемую по расходу двойных связей на равных глубинах (рис. 2). Следует отметить, что повышение скорости полимеризации для всех ОЭА приводит к уменьшению размеров глобул (табл. 3).

Влияние функциональности олигомера на характер процессов структурообразования объясняется зависимостью кажущейся реакционной способности ОЭА от упруго-эластических свойств трехмерной сетки на средних и больших глубинах полимеризации [1]. Для всех ОЭА трехмерная сетка состоит из полиметакрилатных цепей, соединенных поперечными олигомерными блоками $\left(\begin{array}{c} \text{---O---C---R---C---O---} \\ || \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \right)$. Качественная ха-

теристика жесткости трехмерных сеток ОЭА была получена путем измерения скорости рекомбинации стабилизированных в полимерах макрорадикалов с применением ЭПР по методике [7].

По кинетическим кривым рассчитаны константы скорости рекомбинации $k_{\text{рек}}$, энергии активации E и предэкспоненты Z для полимеров МЭА и МТПА (табл. 4) *.

Полученные результаты показывают большую жесткость трехмерной сетки МТПА по сравнению с МЭА. Полимеры МТПА и МПА при равенстве числа спивок в единице объема характеризуются близкими значениями $k_{\text{рек}}$. Возрастание жесткости сеток полимеров при идентичных олигомерных блоках объясняется изменением типа узла трехмерной сетки: в отличие от МЭА у МТПА и МПА полиметакрилатные цепи соединены олигомерными блоками не попарно, а стянуты в «пучки» по два и три [8].

Таблица 3

Размеры глобул ОЭА, сформированных при различных температурах полимеризации

ОЭА	$T, ^\circ\text{C}$	Размер глобул, Å
МЭА	150	150—200
	100	500—1000
МТПА	100	200—300
	80	300—500
МПА	100	150—200
	65	200—300

Таблица 4

Рекомбинация радикалов в полимерах ОЭА

ОЭА	$k_{\text{рек}}, \text{л/моль}\cdot\text{сек}$ при $T, ^\circ\text{C}$				$E, \text{ккал/моль}$	$\lg Z$
	70	85	100	115		
МЭА	0,72	2,45	12,65	—	23,8	15,0
МТПА	—	1,69	3,18	5,96	12,0	7,5

Большая молекулярная функциональность исходного олигомера МПА (табл. 1) обусловливает образование сильно разветвленных промежуточных продуктов полимеризации с высокой реакционной способностью,

* Приносим благодарность Б. Р. Смирнову за съемку спектров ЭПР и обсуждение результатов.

склонных к переходу в трехмерный полимер. Можно полагать, что достаточно быстрое микрорасслаивание полимеризационного субстрата МПА сопровождается выделением из олигомерной среды мелких глобул. Однако реакционноспособные двойные связи в этих глобулах использованы при гленкообразовании не полностью, о чем свидетельствует определение глубины полимеризации по двойным связям (рис. 2). Высокая ненасыщенность в многофункциональных ОЭА, по-видимому, является причиной проявления высокой склонности к агрегации первичных структурных элементов.

Представленные результаты позволили установить связь между структурно-химическими, кинетическими и морфологическими факторами в трехмерной полимеризации ОЭА.

Государственный научно-исследовательский институт
лакокрасочной промышленности
Ярославский технологический институт

Поступила в редакцию
22 III 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
 2. Н. С. Абиссова, Н. А. Суханова, М. М. Могилевич, Л. П. Коровин, Сборник научных трудов, Ярославль, 1972.
 3. А. В. Удалова, М. И. Каракина, М. М. Могилевич, Н. В. Майорова, Высокомолек. соед., Б15, 293, 1973.
 4. М. М. Могилевич, Н. А. Прищепчик, Лакокрасочные материалы и их применение, 4, 8, 1965.
 5. Г. В. Королев. Пласт. массы, 1963, № 3, 51.
 6. И. И. Петрова, А. Е. Чалых, А. Авганов, В. М. Лукьянович, Тезисы VIII Всесоюзной конференции по электронной микроскопии, Москва, 1971, стр. 148.
 7. Г. В. Королев, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., 4, 1654, 1962.
 8. Г. В. Королев, Б. Р. Смирнов, Л. А. Жильчева, Л. И. Махонина, Н. Н. Творогов, А. А. Берлин, Высокомолек. соед., А9, 9, 1967.
 9. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., Б14, 825, 1972.
-