

нетической области. Поэтому наиболее вероятно, что найденные константы скорости реакций характеризуют элементарный акт отрыва атомов водорода и дейтерия перекисными радикалами.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
14 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Ohnishi, S. Sugimoto, I. Nitta, J. Polymer Sci., A1, 605, 625, 1963.
2. Я. С. Лебедев, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 228.
3. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 286.
4. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., A15, 1963, 1973.
5. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 4, 84, 1970.
6. J. C. W. Chien, C. R. Boss, J. Polymer Sci., 5, A-1, 3091, 1967.
7. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1969, стр. 136.

УДК 541.64:539.2

### ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ И СТАРЕНИИ ПЛЕНОК НА ОСНОВЕ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ

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

В литературе отсутствуют сведения о влиянии строения олигомеров на структурообразование и окислительную деструкцию при их одновременном протекании.

Задачей настоящей работы явилось исследование процессов структурообразования и окислительной деструкции при формировании и старении пленок олигоэфиракрилатов (ОЭА) на примере олигомеров различной функциональности.

Применили следующие ОЭА: диметакрилат-(бис-этиленгликоль)адипинат (МЭА), тетраметакрилат-(бис- trimетилолпропан)адипинат (МТПА) и гексаметакрилат-(бис-пентаэритрит)адипинат (МПА). Характеристики ОЭА, условия получения и старения пленок, а также методики проведения химических, спектральных и структурных исследований приведены в работах [1, 2].

В пленках на основе МЭА, полимеризацию которых проводили в вакууме, возникают глобулы от 200 до 1000 Å, объединенные в агрегаты различных размеров и неопределенной формы (рис. 1, а). Пленка гетерогенна: на основном фоне выделяются сферические включения диаметром 0,5–1 мкм, имеющие четкую границу раздела, что обусловлено в первую очередь наличием в системе олигомергомологов МЭА со степенью поликонденсации 0, 2 и т. д. помимо основного продукта ( $n=1$ ), а также возможностью образования в процессе полимеризации ОЭА промежуточных продуктов с различной длиной и разветвленностью цепи. Пленки МЭА, полученные на воздухе, имеют «полосатую» структуру с шириной полос 0,4–0,5 мкм и длиной 1,5–2,0 мкм (рис. 1, б). Полосатые структуры присущи полимерам, находящимся в высокозластическом состоянии [3]. Значительная эластичность пленок и их низкая твердость (0,1 по прибору МЭ-3) может быть связана с самопластифицированием пленки за счет нелетучих продуктов окислительной деструкции, накапливающихся в пленке в количестве до 45%.

В пленках на основе МТПА, сформированных в вакууме, глобулярные образования размером 300–500 Å имеют тенденцию к агрегированию в виде цепочек протяженностью до 0,5 мкм (рис. 1, в). В случае полимеризации МТПА на воздухе глобулы в 300–500 Å распределены в массе плотноупакованных мелких глобул, размером <100 Å (рис. 1, г); кроме того, в пленке появляются структурные неоднородные области, достигающие диаметра 1 мкм.

В пленках на основе МПА, полученных в вакууме, образуются удлиненные агрегаты от 0,2 до 1,0 мкм, состоящие из глобул размером 200–300 Å (рис. 1, д). При отверждении МПА на воздухе размеры агрегатов

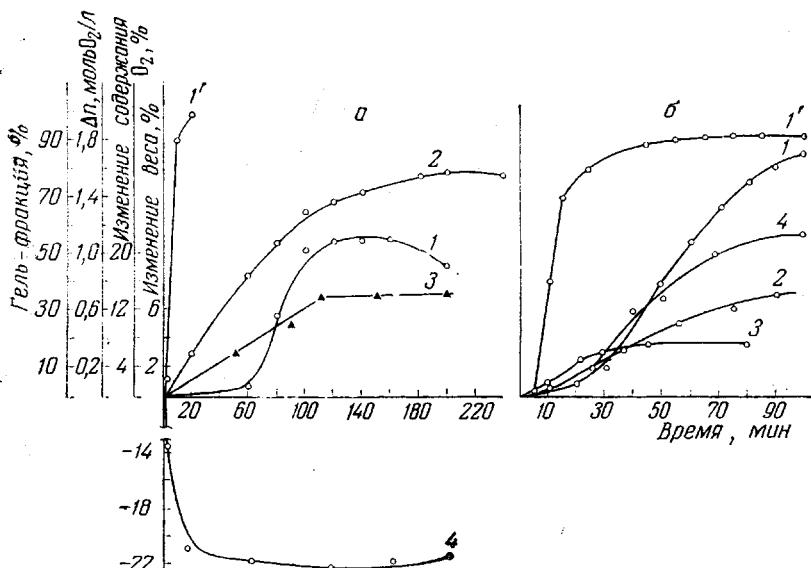


Рис. 2. Изменение характеристик пленок на основе МЭА (а) и МПА (б) при формировании на воздухе (1–4) и в вакууме (1')

1, 1' — гель-фракция; 2 — поглощение кислорода ( $\Delta n$ ); 3 — относительное изменение содержания  $O_2$ ; 4 — относительное изменение веса

глобул существенно уменьшаются до 600–3000 Å и приобретают сферическую форму (рис. 1, е).

Сопоставление морфологии пленок на основе ОЭА, сформированных в вакууме и на воздухе, показывает, что влияние кислорода на процессы пленкообразования и формирования надмолекулярных структур определяется строением ОЭА. Влияние кислорода на характер надмолекулярных структур возрастает в ряду МПА>МТПА>МЭА симбатно уменьшению функциональности ОЭА. Для малофункциональных олигомеров (МЭА) в основном кислород определяет характер структурных образований; для высокофункциональных ОЭА (МТПА, МПА) роль кислорода в процессах структурообразования значительно понижается.

Сходство надмолекулярных структур пленок МПА, полученных на воздухе, и пленок МТПА, сформированных в вакууме (рис. 1, е, в), а также пленок МТПА, сформированных на воздухе, с пленками МЭА, заполимеризованными в вакууме (рис. 1, г, а), обусловлено тем, что окислению в первую очередь подвергаются двойные связи олигомера, в результате чего происходит фактическое уменьшение его молекулярной функциональности.

Исследовали также химические превращения в пленках при формировании в вакууме и на воздухе. Сравнение кинетических кривых накопления гель-фракции для МЭА, МТПА и МПА свидетельствует о том, что кислород ингибирует полимеризацию ОЭА (рис. 2).

Однако в случае МТПА и МПА уменьшается лишь скорость образования трехмерного полимера, конечный же выход почти не меняется. Для МЭА присутствие кислорода не только уменьшает скорость полимеризации, но также понижает содержание трехмерного полимера от 100 до 55 % за счет глубоко прошедших окислительных процессов (рис. 2). Окисление и окислительную деструкцию МЭА, МТПА и МПА в процессе пленкообразования характеризовали кривыми поглощения кислорода, изменением элементного состава и веса пленок (рис. 2). Конечная глубина окисления МЭА—1,5, МТПА—1,15 [1] и МПА—0,75 моль  $O_2/l$ . В результате окислительно-деструктивных процессов пленкообразование МЭА со-

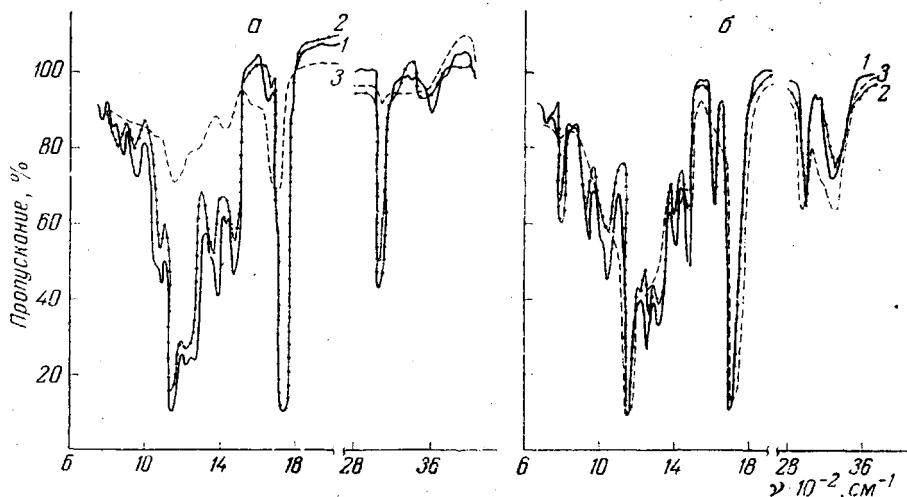


Рис. 3. ИК-спектры пленок на основе МЭА (а) и МПА (б), сформированных на воздухе (1) и в вакууме (2), а также подвергнутых старению в камере солнечной радиации (3)

проводится значительной потерей веса, в то время как для МТПА и МПА отмечается увеличение веса пленок. Это подтверждается спектральными исследованиями (рис. 3). В области  $3600-3400\text{ см}^{-1}$  наблюдается ряд пиков, относящихся к валентным колебаниям групп OH в спиртах и карбоксильных группах, и дополнительное поглощение в области  $1200-1000\text{ см}^{-1}$ , которое можно объяснить наложением валентных колебаний связи C—O в спиртах и деформационным колебанием спиртового гидроксила, а также гидроксила карбоксильной группы на многочисленные полосы поглощения C—O сложноэфирной группы [4]. В пленках на основе МЭА интенсивность характеристических полос поглощения кислородсодержащих групп больше, чем у МПА при одинаковой толщине пленок. Следовательно, длительность ингибирующего влияния кислорода на полимеризацию, а также глубина окислительных и окислительно-деструктивных процессов при пленкообразовании МЭА значительно больше, чем для МПА.

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что существует корреляция между глубиной окисления и структурными изменениями в ряду МЭА—МТПА—МПА. Это обусловлено ингибирующим и окислительно-деструктивным воздействием кислорода на скорость полимеризации и строение полимера, а также на свойства трехмерных сеток ОЭА, от которых зависит упаковка полимерных цепей и свобода молекулярных движений, т. е. факторы, влияющие на процессы структурообразования и тип формирующихся надмолекулярных структур [5].

Можно полагать, что микроагрегаты, образующиеся из полимерных цепей, служат макроцентрами формирования сетчатых полимеров, а мор-

фология полимеров определяется концентрацией, размером и свойствами микроагрегатов.

Помимо этого, с увеличением полярности полимерных цепей за счет кислородсодержащих групп усиливается способность полимеризующегося субстрата к расслаиванию с образованием микроагрегатов. Окислительно-деструктивное разрыхление полимерных сеток делает возможным реализацию более неоднородных морфологических образований, если окисление не прошло слишком глубоко. Более интенсивное воздействие кислорода

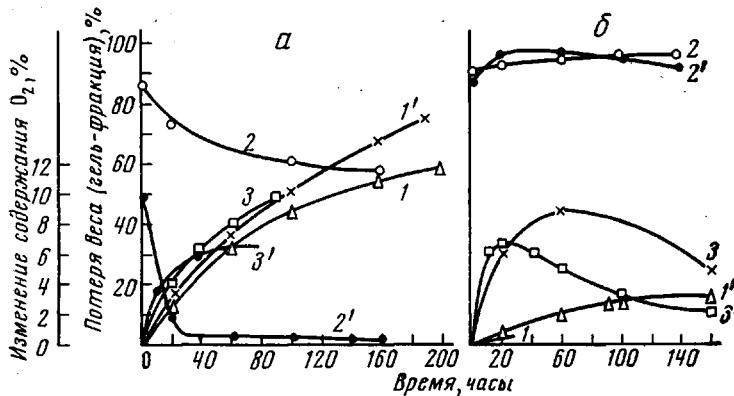


Рис. 4. Изменение характеристик пленок на основе МЭА (а) и

МПА (б) при старении пленок в камере солнечной радиации

1, 1' — весовые потери; 2, 2' — гель-фракция; 3, 3' — изменение содержания кислорода; 1—3 — вакуум; 1' — 3' — воздух

может привести к дальнейшим химическим и структурным превращениям, вызывающим разрушение полимера.

Наиболее сильное воздействие кислорода на полимер наблюдается в условиях атмосферного старения. Старение пленок проводили в камере солнечной радиации с общей интенсивностью светового потока 1,8–1,9 кал/ $\text{см}^2\cdot\text{мин}$  и УФ-составляющей 0,09–0,1 кал/ $\text{см}^2\cdot\text{мин}$  при 60° [6]. Пленки при старении претерпевают окислительную деструкцию, скорость и глубина которой зависят от условий пленкообразования и строения олигомера. Во всех исследованных пленках на основе ОЭА, сформированных на воздухе, независимо от функциональности процессы деструкции протекают сильнее, чем в пленках, полученных в вакууме (рис. 4). Различие особенно резко проявляется в случае пленок на основе МЭА, полученных на воздухе, когда содержание трехмерного полимера падает до 1–2% и после 160 час. старения происходит практически полное разрушение пленки.

Способность полимеров на основе ОЭА противостоять окислительной деструкции существенно возрастает с увеличением молекулярной функциональности, как это следует из сравнения весовых потерь содержания трехмерного полимера и содержания кислорода в пленках на основе МЭА, МТПА и МПА (рис. 4). Полученные данные подтверждены исследованием старения пленок ОЭА методом ИК-спектроскопии (рис. 3).

Для всех пленок в процессе старения наблюдается уменьшение интенсивности характеристических полос поглощения двойной связи ( $1640, 1240$  и  $950 \text{ см}^{-1}$ ) вплоть до полного исчезновения при длительном старении. Понижение интенсивности характеристических полос поглощения в области  $3400$ – $3600 \text{ см}^{-1}$  менее значительно, чем уменьшение интенсивности других полос, что свидетельствует об относительном росте концентрации гидроксильных и карбоксильных групп. По мере старения интенсивность всех характеристических полос в спектрах убывает вследствие

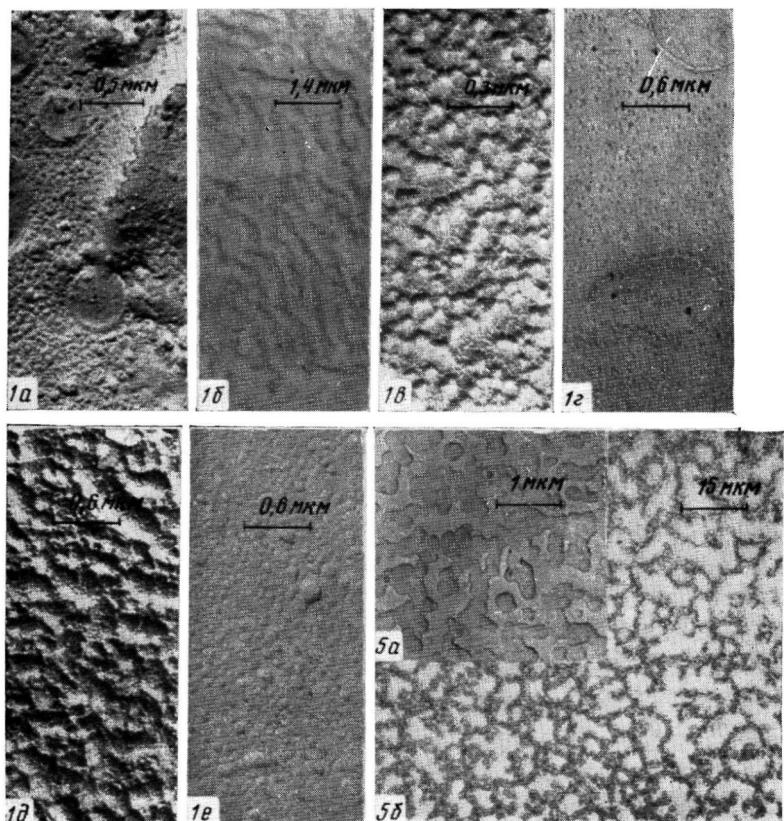


Рис. 1. Микрофотографии пленок на основе МЭА (а, б), МТПА (в, г) и МПА (д, е), полученных в вакууме (а, в, д) и на воздухе (б, г, е)

Рис. 5. Электронно-микроскопическая (а) и оптическая (б) микрофотографии пленок МПА, подвергнутых старению в течение 160 час.

*К статье Н. В. Смирновой и др., к стр. 406*

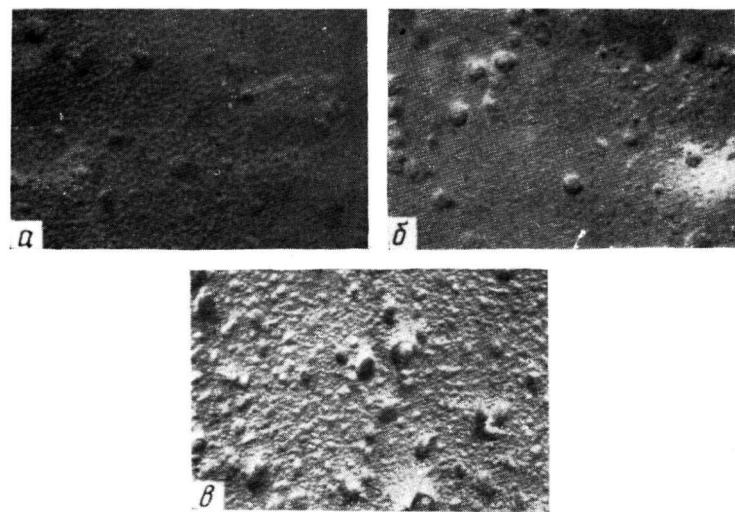


Рис. 2. Микрофотографии рельефа поверхности смесей каучука СКМС-30РП и СКС-85 при различных соотношениях компонентов (вес. ч.): а - 2:1; б - 1:1; в - 1:2

уменьшения толщины пленок, поскольку выделение летучих продуктов деструкции ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , вода, ацетон) преобладает над процессом присоединения кислорода. Характер изменений в спектрах аналогичен для МПА, МТПА [1] и МЭА, но в пленках на основе МЭА эти изменения более значительны.

Окислительно-деструктивные процессы при старении изменяют надмолекулярную структуру пленок на основе ОЭА, причем характер этих изменений свидетельствует о неравномерном протекании деструкции, что является следствием неоднородности исходных пленок.

В качестве примера на рис. 5 приведены электронно-микроскопическая и оптическая (микроскоп МБИ-6) микрофотографии пленки на основе МПА, подвергнутой старению. Структурные образования, проявляющиеся в пленке, по-видимому, обязаны своим происхождением как разрыхляющему воздействию кислорода на трехмерную сетку, так и неравномерной эрозией пленки при температурно-окислительной деструкции полимера.

Таким образом, функциональность олигомера определяет глубину окислительной деструкции полимеров на основе ОЭА и характер надмолекулярной организации пленок. Наибольшие химические и структурные превращения в процессе старения претерпевают пленки, более глубоко окисленные при их формировании.

Ярославский политехнический институт  
Государственный научно-исследовательский  
институт лакокрасочной промышленности

Поступила в редакцию  
17 XII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Удалова, М. И. Карякина, М. М. Могилевич, Н. В. Майорова, Высокомолек. соед., Б15, 293, 1973.
2. М. М. Могилевич, Н. А. Прищепчик, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 4, 8.
3. В. А. Каргин, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашников, Успехи химии, 36, 203, 1967.
4. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
5. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физикохимии полимеров, «Химия», 1967.
6. М. И. Карякина, С. В. Якубович, В. В. Маслов, Исследование лакокрасочных покрытий в условиях повышенной влажности и температуры, ГОСИНТИ, 1961.

УДК 541.64:547.538.141

#### ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА, ИНИЦИИРОВАННАЯ НЕКОТОРЫМИ ПЕРЭФИРАМИ И НЕСИММЕТРИЧНЫМИ ДИАЛКИЛПЕРЕКИСЯМИ

Р. В. Кучер, А. А. Турковский, А. М. Устинова,  
А. Е. Батог

Цель настоящей работы — определение кинетических параметров полимеризации стирола в массе, инициированной некоторыми эпоксиперекисями и соответствующими непредельными перекисными соединениями.

В работах [1–3] приводятся сведения о получении полимеров повышенной стабильности и однородности в присутствии эпоксиперекисей, однако кинетические характеристики процесса отсутствуют.

Нами в качестве инициаторов были использованы следующие перекиси: трет.бутилтетрагидро-(I), трет.бутил-3,4-эпоксигексагидропербензоат(II), трет.бутилциклопентенил-(III), трет.бутил-2,3-эпоксициклопентенил-(IV), трет.гексилциклогептенил-(V) и трет.гексил-2,3-эпоксициклопентилперекись(VI).