

УДК 541.64:539.2

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА СТРУКТУРУ
И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ
ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ**

*A. A. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели,
Н. Л. Маршавина, И. Г. Тараскина, Л. М. Крылова*

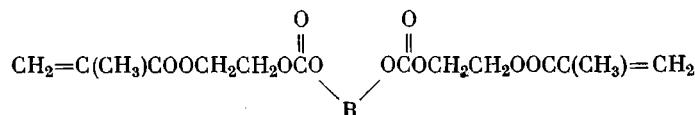
Исследовано влияние различных модифицирующих добавок (полимеров с системой сопряжения и ситалла) на процесс формирования покрытий, характер структурных превращений и адгезионные свойства. Показано, что введение добавок в олигоэфиры с короткими и жесткими олигомерными блоками снижает адгезию и долговечность покрытий, способствуя образованию неупорядоченной глобулярной структуры. Введение добавок в олигомеры с более гибкими фрагментами олигомерного блока вызывает эффект ориентации молекул олигомера, приводящий к формированию сетки из структур анизодиаметричного типа, повышение адгезии и долговечности покрытий. Механизм действия модифицирующих добавок существенно зависит от природы олигомерного блока.

Ранее при исследовании процесса формирования покрытий из олигомерных систем акрилового типа с расположением реакционных групп на концах молекул было обнаружено, что в зависимости от гибкости и величины олигомерного блока в полимерах на их основе могут возникать упорядоченные структуры анизодиаметричного типа и глобулярной морфологии [1].

При этом отмечалось, что образование упорядоченных анизодиаметрических структур характерно для олигомеров с короткими жесткими блоками. С увеличением длины или гибкости олигомерной молекулы возникают структуры глобулярного типа, формирование которых в зависимости от размера глобул сопровождается более или менее резким понижением адгезии образующихся полимеров.

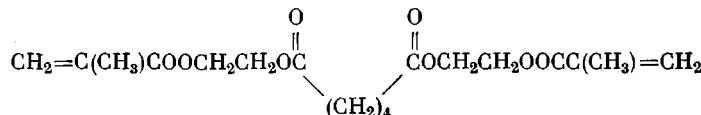
В данной работе приведены результаты исследования влияния различных модифицирующих добавок на структурные превращения и свойства покрытий на основе олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) [2].

Объектами исследования служили: бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат) этиленгликоля (ОКЭМ), -1,4-бутиленгликоля (ОКБМ) и -диэтиленгликоля (ОКДМ) общей формулы



где R – остаток соответствующего гликоля.

Для сравнения исследовали влияние тех же добавок на структуру и свойства покрытий из α,ω -диметакрил-(бис-этиленгликоль)адипината (МЭА) [3] – аналога олигоэфира ОКБМ, содержащего в молекуле только сложноэфирные группы следующего строения:



для синтеза олигоэфиров использовали метод низкотемпературной неравновесной конденсации в присутствии пиридина в растворе метиленхлорида.

ОКМ синтезировали взаимодействием монометакрилового эфира этиленгликоля с бис-хлорформиатами соответствующих гликолей.

Олигоэфиры акрилат МЭА получали взаимодействием бис-хлорангидрида адипиновой кислоты с монометакрилатом этиленгликоля.

Строение олигомеров и их состав подтверждены данными элементного анализа, гель-хроматографии и ИК-спектроскопии. Основные физико-химические свойства исследуемых олигоэфиров приведены в табл. 1. В качестве структурирующих добавок использовали некоторые представители полимеров с системой сопряжения (ПСС): полифенилацетилен (ПФА), полученный каталитической полимеризацией мономера на комплексных катализаторах [4], и полиазофенилен (ПАФ), синтезированный полидеазотированием бисдиазония бензидина [5].

Выбор ПСС в качестве структурообразователей диктовался следующими соображениями. Известно влияние малых добавок ПСС на надмолекулярную структуру, физико-механические и адгезионные свойства, а также термостабильность линейных и сетчатых полимеров [6, 7]. Кроме того, отмечалось, что ПСС способствуют более упорядоченной и плотной упаковке полимерных цепей и оказывают влияние на систему как усиливающий наполнитель [8]. При этом существенным является то обстоятельство, что, как было показано в работе [9], добавки полимеров с системой сопряженных связей не препятствуют отверждению аналогов исследуемых олигомеров — олигоэфираматов.

При выборе возможных структурирующих добавок представляло интерес также исследование влияния на формирование и свойства покрытий из ОКМ измельченного ситалла, представляющего собой неорганический наполнитель со сравнительно высокоразвитой поверхностью (удельная поверхность $1 \text{ м}^2/\text{г}$).

Как правило, структурирующие добавки вводили в олигомеры в количестве 1%. Только на примере олигоэфира ОКДМ исследовали влияние на микроструктуру покрытий добавок ПСС в количестве 2%. Модифицирующие добавки тщательно растирали в ступке в среде олигомера до образования системы, представляющей собой нерасслаивающуюся тонкую дисперсию.

Формирование покрытий осуществляли при 80° в присутствии окислительно-восстановительной системы — гидроперекиси кумола и ускорителя В (0,1% раствора пятиокиси ванадия в трибутилфосфате).

Структуру покрытий исследовали методом электронной микроскопии с применением кислородного травления [10]. Внутренние напряжения измеряли поляризационно-оптическим методом [10]. Адгезию оценивали по величине предельных критических напряжений, вызывающих самопроизвольное отслаивание пленки от подложки [11]. Старение покрытий осуществляли под действием УФ-облучения лампами ПРК-2 [12].

Таблица 1
Физико-химические свойства олигоэфиров

Олиго-эфир	Средняя ММ		Бромное число, г Br/100 г		Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	n_{D}^{20}	Вязкость при 20°
	найдено	вычислено	найдено	вычислено			
ОКЭМ	382	374,3	84,05	85,39	1,209	1,4650	272
ОКБМ	410	402,4	77,20	79,44	1,179	1,4645	170
ОКДМ	427	418,5	73,80	76,36	1,208	1,4654	309
МЭА	397,0	370,4	80,70	86,60	1,1347	1,4684	—

На рис. 1 приведены данные о влиянии природы добавок на кинетику нарастания и релаксации внутренних напряжений при формировании покрытий из олигомерных систем, отличающихся гибкостью, длиной и структурой олигомерного блока. Видно, что для покрытий на основе олигомера ОКЭМ (рис. 1, а) с наиболее жестким и коротким олигомерным блоком в ряду ОКМ наблюдается значительное нарастание внутренних напряжений в процессе формирования покрытий. В покрытиях на основе ОКДМ (рис. 1, б), отличающихся большей гибкостью олигомерного блока, содержащего кислородный мостик, эффект повышения внутренних напряжений в процессе полимеризации в присутствии добавок выражен в меньшей степени, а при хранении образцов при нормальной температуре вследствие протекания релаксационных процессов внутренние напряжения становятся соизмеримыми или значительно меньшими, чем в покрытиях из немодифицированного олигомера.

С увеличением длины олигомерного блока в ряду ОКМ и заменой карбонатных групп сложноэфирными изменяется характер влияния модифицирующих добавок на кинетику нарастания внутренних напряжений при формировании покрытий. Так, введение добавок в олигомер ОКБМ

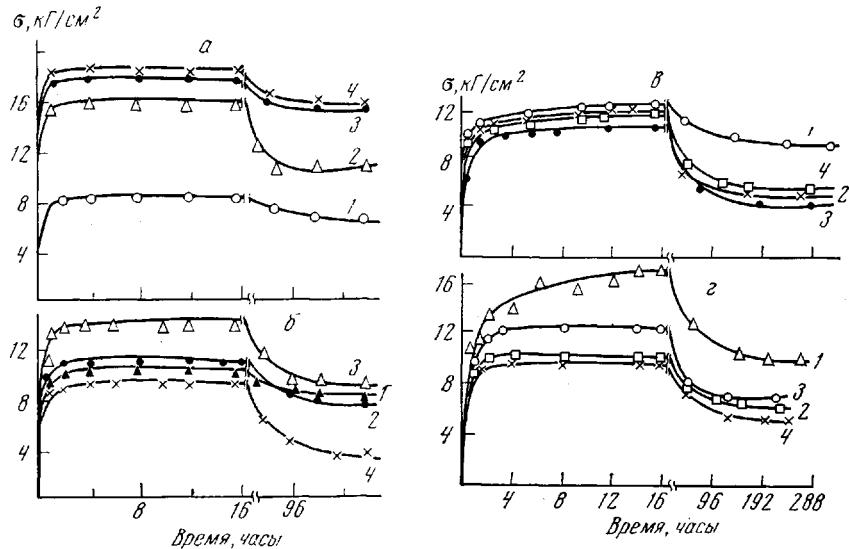


Рис. 1. Влияние природы добавок на кинетику нарастания и релаксации внутренних напряжений при формировании покрытий из ОКЭМ (а), ОКДМ (б), ОКБМ (в) и МЭА (г) для исходного олигоэфира (1) и с добавкой 1% ПАФ (2), ПФА (3), ситалла (4)

(рис. 1, в) способствует снижению внутренних напряжений как на стадии формирования покрытий при 80° , так и при хранении образцов при комнатной температуре. Особенно значительно эффект понижения внутренних напряжений в присутствии добавок обнаруживается для покрытий на основе олигоэфира МЭА (рис. 1, г).

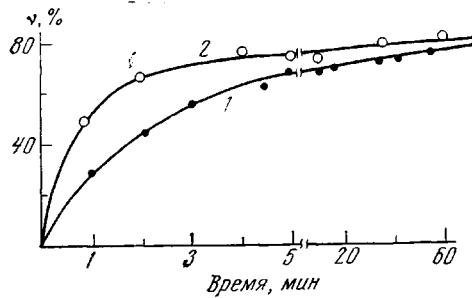


Рис. 2. Глубина превращения двойных связей v при полимеризации немодифицированного ОКДМ (1) и ОКДМ с добавкой ПФА (2)

модифицирующих добавок в олигомеры ряд ОКМ с жестким олигомерным блоком способствует уменьшению адгезии. Этот эффект особенно проявляется для покрытий из ОКЭМ, обладающего наиболее жестким и коротким блоком.

С увеличением длины олигомерного блока, например для покрытий на основе ОКБМ, а также МЭА, снижение величины адгезии наблюдается в меньшей степени. Иной характер изменения адгезии в присутствии модифицирующих добавок обнаруживается для покрытий на основе ОКДМ, олигомерный блок которого из всех исследуемых олигомеров отличается

специфика полимеризации покрытий из МЭА в присутствии модифицирующих добавок состоит в том, что наряду с эффектом снижения внутренних напряжений модифицирующие добавки способствуют значительному сокращению периода формирования покрытий.

Гибкость и длина олигомерного блока оказывают существенное влияние на характер зависимости адгезии от природы модифицирующих добавок. Из табл. 2 видно, что введение

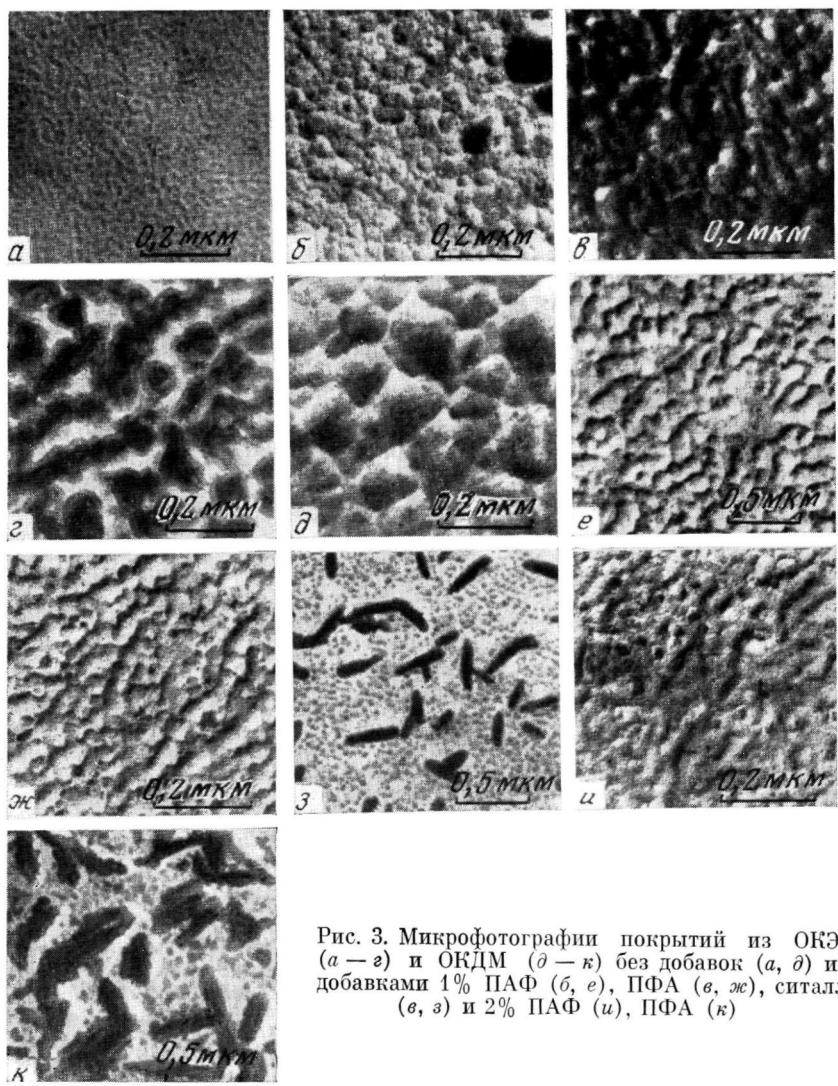


Рис. 3. Микрофотографии покрытий из ОКЭМ (*а* — *е*) и ОКДМ (*д* — *к*) без добавок (*а*, *д*) и с добавками 1% ПАФ (*б*, *е*), ПФА (*в*, *ж*), ситалла (*г*, *з*) и 2% ПАФ (*и*), ПФА (*к*)

наибольшей гибкостью. Как видно из табл. 2, введение добавок в эту систему способствует значительному увеличению адгезии.

Представляет интерес также тот факт, что некоторые модифицирующие добавки оказывают существенное влияние на процесс полимеризации ОКМ в тонком слое.

Как следует из рис. 2, в присутствии ПФА возрастает скорость полимеризации олигомера ОКДМ и увеличивается его глубина превращения на начальной стадии. Эти данные находятся в соответствии с результатами исследований влияния полимерных соединений с системой сопряженных связей на кинетику полимеризации олигоэфиракрилатов в блоке [3].

Для выяснения специфики влияния различных модифицирующих добавок на механические свойства покрытий из олигоэфиров, отличающихся гибкостью олигомерного блока, исследовали их микроструктуру.

Как видно из рис. 3, а–г, введение добавок в ОКЭМ препятствует формированию сетчатой структуры из анизодиаметрических структурных элементов, которая наблюдается в отсутствие добавок и способствует агрегации их в крупные надмолекулярные образования глобуллярного типа.

Иной эффект влияния добавок наблюдается при исследовании характера структурообразования на основе олигомера ОКДМ. В этом случае введение модифицирующих добавок приводит к формированию более упорядоченной структуры из элементов анизодиаметрического типа вместо наблюдавшейся в отсутствие добавок неоднородной глобуллярной структуры с диаметром глобул 500–1000 Å (рис. 3, д–к). На примере покрытий из ОКДМ было установлено также, что при увеличении концентрации добавок ПСС в покрытии до 2% образуются анизодиаметрические структурные элементы значительно большего размера. Можно было ожидать, что различный характер влияния модифицирующих добавок на структурообразование в олигомерных системах, отличающихся гибкостью олигомерного блока, будет оказывать существенное влияние и на другие свойства покрытий, в частности на время их старения под действием УФ-облучения (долговечность).

Таблица 2

Изменение адгезии покрытий на основе ОКМ в зависимости от природы структурирующих добавок

Покрытие из олигоэфира	Адгезия покрытий, кГ/см ²			
	без добавок	в присутствии структурирующих добавок		
		ПФА	ПАФ	ситалла
ОКЭМ	70	28	27	37
ОКДМ	14	30	24	20
ОКБМ	90	36	50	56
МЭА	28	20	20	18

На рис. 4 приведены данные об изменении внутренних напряжений в процессе старения покрытий из исследуемых олигомеров под действием УФ-облучения. Видно, что в отсутствие модифицирующих добавок резкое снижение внутренних напряжений в процессе старения покрытий, связанное, по-видимому, с деструкцией полимера [12], наблюдается вначале для покрытий из ОКДМ (рис. 4, кривая 1). Долговечность этих покрытий в условиях эксперимента не превышает 170 час.

Устойчивость к старению повышается при переходе к покрытиям из олигомеров с более жесткими олигомерными блоками и более упорядоченной микроструктурой (рис. 4, кривые 2, 3). Эти покрытия выдерживают около 450 час. облучения без существенного изменения физико-химических свойств.

Характер влияния добавок на долговечность покрытий из исследуемых олигомеров существенно различен. На рис. 5 приведены данные об изменении внутренних напряжений в процессе старения покрытий из ОКЭМ и ОКДМ в присутствии различных модифицирующих добавок. Видно,

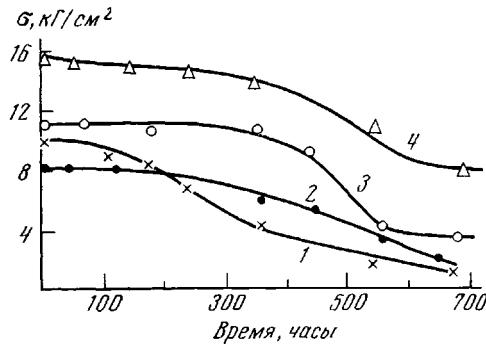


Рис. 4

Рис. 4. Изменение внутренних напряжений в процессе старения покрытий из ОКДМ (1), ОКЭМ (2), ОКБМ (3), МЭА (4)

Рис. 5. Влияние структурирующих добавок на внутренние напряжения в процессе старения покрытий из ОКЭМ (а) и ОКДМ (б) для исходных образцов (1) и с добавками 1% ПАФ (2), ситалла (3) и ПФА (4)

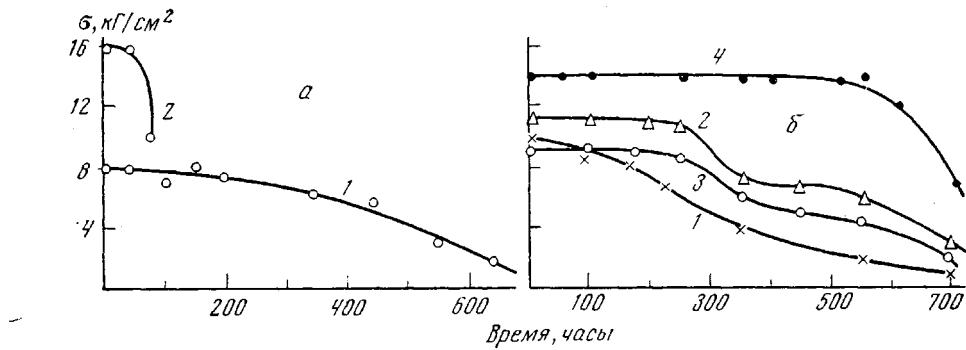


Рис. 5

что введение добавок в ОКЭМ значительно снижает долговечность покрытий на его основе по сравнению с долговечностью покрытий из не модифицированного добавками олигомера. Наблюданная закономерность, по-видимому, связана с уменьшением адгезии покрытий на основе модифицированного олигомера и самопроизвольного отслаивания их в процессе старения.

В противоположность этому явлению введение добавок в ОКДМ повышает долговечность покрытий, особенно в присутствии ПФА, способствующего формированию сетки из упорядоченных структур анизодиаметричного типа.

Для покрытий из олигоэфиров ОКБМ и МЭА, занимающих по гибкости олигомерного блока промежуточное положение между ОКЭМ и ОКДМ, введение добавок способствует повышению долговечности вследствие сравнительно небольшого уменьшения адгезии при одновре-

Таблица 3

Влияние структурирующих добавок на долговечность покрытий

Покрытие из олигоэфира	Долговечность, часы			
	без добавок	в присутствии добавок		
		ПФА	ПАФ	ситалла
ОКБМ	450	450	550	450
МЭА	350	450	550	550

менном уменьшении в системе внутренних напряжений (табл. 3). Однако эффект повышения долговечности в присутствии модифицирующих добавок для этих систем выражен в меньшей степени, чем для покрытий на основе ОКДМ.

Приведенные результаты убедительно показывают, что механизм действия модифицирующих добавок на структуру и свойства покрытий существенно зависит от природы олигомерного блока. Введение добавок в олигоэфиры с короткими и жесткими олигомерными блоками препятствует образованию сетчатого полимера из упорядоченных структур анизодиаметричного типа и способствует формированию глобулярной структуры полимера с низкой адгезией и высокими внутренними напряжениями.

Введение добавок в олигомеры с более гибкими фрагментами олигомерного блока вызывает эффект ориентации молекул олигомера, приводящий к формированию сетки из структур анизодиаметричного типа, обусловливающих повышение адгезии покрытий при небольшом нарастании внутренних напряжений на стадии формирования покрытий и значительной релаксацией их в процессе хранения образцов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
29 III 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Л. М. Крылов, Н. Г. Тараксина, Высокомолек. соед., A18, 432, 1976.
2. А. А. Берлин, Г. М. Стронгин, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Н. В. Кара-Шау, Ю. М. Альтшулер, Б. И. Коломазов, А. А. Водрова, А. Г. Ефимов, Авт. свид. 215497, 1966; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
3. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967.
4. А. А. Берлин, М. И. Черкашин, О. Г. Сельская, В. Е. Лиманов, Высокомолек. соед., I, 1817, 1959.
5. А. А. Берлин, Б. И. Лиогонький, В. П. Парини, Высокомолек. соед., 2, 689, 1960.
6. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A13, 276, 1971.
7. А. А. Берлин, В. Е. Басин, М. И. Черкашин, М. Г. Чадар, В. А. Григоровская, Механика полимеров, 1973, 365.
8. А. А. Берлин, В. Е. Басин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
9. А. А. Берлин, Г. В. Королев, О. Г. Сельская, Л. И. Махонина, Г. В. Белова, Пласт. массы, 1965, № 12, 8.
10. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестник АН СССР, 1962, № 3, 49.
11. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 5, 19.
12. Л. А. Сухарева, В. А. Воронков, П. И. Зубов, Коллоидн. ж., 32, 261, 1970.