

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVIII

1976

№ 2

УДК 541.64:539(2+3)

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ СЕТЧАТЫХ
ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ
В ПРОЦЕССЕ ПЛЕНКООБРАЗОВАНИЯ

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

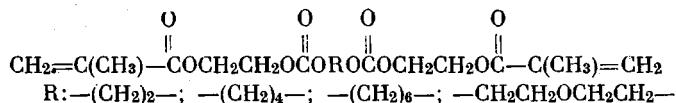
Изучено влияние длины и гибкости олигомерного блока олигоэфираметакрилатов с концевыми реакционноспособными группами и регулярным чередованием полярных групп на кинетику их полимеризации в тонком слое при контакте со стеклянной подложкой, внутренние напряжения и адгезию образующихся сетчатых полимеров. Показано, что реакционная способность и глубина полимеризации олигокарбонатметакрилатов увеличиваются при формировании покрытий из олигомеров с короткими и жесткими блоками, способными на подложке образовывать сетку из упорядоченных анизодиаметрических структурных элементов с высокими адгезионными свойствами в отличие от глобуллярных структур, возникающих при формировании сетки из олигомеров с более гибкими блоками. Наблюдавшиеся закономерности объясняены с позиции предложенного механизма формирования сетки, связывающего морфологию образующихся сетчатых полимеров с гибкостью (конформацией) цепей разветвленного полимера, возникающего на начальной стадии полимеризации и являющегося матрицей формирующихся сетчатых структур.

Представления о микрогетерогенной структуре сетчатых полимеров нашли подтверждение в работах, посвященных исследованию кинетики трехмерной полимеризации олигоэфираметакрилатов и их аналогов [1], изучению механизма формирования пространственно-сетчатых сополимеров каучука и олигоэфираметакрилатов [2], полиуретанов [3, 4], полимеров на основе непредельных олигоэфиров со статистическим расположением двойных связей [5–7]. Наряду с этим было установлено влияние надмолекулярных образований в жидких олигоэфираметакриатах (ОЭА) на скорость трехмерной полимеризации, структуру и свойства сетчатых полимеров на их основе [8].

Однако до настоящего времени остаются недостаточно исследованными особенности полимеризации олигомеров в тонком слое, а также структура и свойства сетчатых полимеров, образующихся в условиях адгезионного контакта. Между тем такая информация крайне необходима для развития представлений о механизме формирования, структуре и свойствах сетчатых полимеров, являющихся основой покрытий, связующих и наполненных пластмасс. В данной работе изучалось влияние структуры олигомерного блока ненасыщенных олигомеров регулярного строения на кинетику их полимеризации в тонком слое при контакте со стеклянной подложкой, на внутренние напряжения, структуру и адгезию образующихся покрытий.

Для решения поставленной задачи было целесообразно применить в качестве объектов исследования молекулярно-однородные полимеризационноспособные олигомеры с концевыми реакционными группами и олигомерным блоком, содержащим

регулярно чередующиеся полярные группы. К таким соединениям относятся недавно описанные олигокарбонатметакрилаты общей формулы [9]



Из числа соединений этого класса нами исследовались: *бис*-(метакрилоксистиленкарбонат) этиленгликоля (ОКЭМ); *бис*-(метакрилоксистиленкарбонат)-1,4-бутиленгликоля (ОКБМ); *бис*-(метакрилоксистиленкарбонат)-1,6-гексаметиленгликоля (ОКГМ); *бис*-(метакрилоксистиленкарбонат) диэтиленгликоля (ОКДМ); для сравнения исследовали также α, ω -диметакрил-(*бис*-этilenгликоль)адипинат (МЭА), являющийся аналогом олигокарбонатметакрилата (ОКБМ) и содержащий в молекуле сложноэфирные группы некарбонатного типа [1].

Синтез олигокарбонатметакрилатов осуществляли методом низкотемпературной конденсационной теломеризации [1] монометакрилового эфира этиленгликоля с бисхлорформиатами гликолов, содержащих различное число метиленовых или этиленоксидных групп. Реакцию неравновесной конденсации проводили в растворе метиленхлорида в присутствии пиридина – акцептора выделяющегося HCl [9].

Строение олигоефиров подтверждало данными элементного и физико-химического анализа, ИК-спектроскопии, гель-проникающей хроматографии. Элементный состав и некоторые физико-химические константы синтезированных соединений, представляющих собой бесцветные жидкости или низкоплавкие кристаллические вещества, приведены в табл. 1. Пленки формировали при 80° в присутствии окиси

Таблица 1

Физико-химические свойства олигоефиров

Олигомер	Элементный состав, %				Средняя ММ		Бромное число, г/100 г		n_{D}^{20}	$\eta(20^{\circ})$, спуск
	найдено		вычислено		найдено	вычислено	найдено	вычислено		
	вычислено	найдено	вычислено	найдено	найдено	вычислено	найдено	вычислено		
ОКЭМ	51,70	51,33	6,08	5,93	382	374,3	84,05	85,39	1,209	1,4650
ОКБМ	53,63	53,73	6,80	6,51	410	402,4	77,20	79,44	1,179	1,4645
ОКГМ	56,00	55,89	7,57	7,00	433	430,4	74,00	74,40	1,100	1,4684
ОКДМ	51,36	51,66	6,84	6,26	427	418,5	73,80	76,36	1,208	1,4654
МЭА	58,00	57,70	6,90	6,90	397	370,4	80,70	86,60	1,1347	1,4684

* Кристаллическое вещество с $T_{пл} = 38^{\circ}$.

тельно-восстановительной системы гидроперекиси кумола и ускорителя В (0,1%-ный раствор V_2O_5 в трибутилфосфате). Пленки определенной толщины получали наливом из пипетки заданного количества олигомера на поверхность подложки из стекла Ф-1. Для предотвращения ингибирующего влияния кислорода воздуха к поверхности олигомерной пленки прикатывался целлофан.

Внутренние напряжения измеряли поляризационно-оптическим методом на приборе с автоматической регистрацией результатов и оценивали по величине двойного лучепреломления в подложке на границе с пленкой [10]. Структуру покрытий исследовали методом электронной микроскопии снятием углеродно-платиновых реплик с поверхности пленок, подвергнутых предварительно кислородному травлению в течение 20 мин. [11]. Адгезию покрытий определяли по величине предельных критических напряжений, вызывающих самопроизвольное отслаивание пленки от подложки [12]. Скорость полимеризации изучали методом ИК-спектроскопии с использованием в качестве внутреннего эталона деформационные колебания метакрилатных $\alpha\text{-CH}_3$ -групп (1460 см^{-1}). ИК-спектры снимали в процессе полимеризации олигомера между двумя пластинками хлористого натрия на спектрофотометре UR-20.

На рис. 1 приведена кинетика нарастания внутренних напряжений при формировании покрытий из олигомеров с различной структурой олигомерного блока. Видно, что наибольшие внутренние напряжения наблюдаются для покрытий, полученных на основе олигоефира МЭА. Покрытия на основе олигокарбонатметакрилатов ОКЭМ, ОКДМ и ОКБМ мало отличаются по значению внутренних напряжений. Время достижения максимальной глубины превращения для олигомеров, содержащих между

карбонатными группами метиленовые или этиленоксидные группы, существенно различно. Так ОКЭМ и ОКБМ отверждаются полностью через 40–60 мин., ОКДМ — через 150 мин. При хранении образцов при $\sim 20^\circ$ имеет место релаксация внутренних напряжений. Наиболее значительно релаксационные процессы протекают в покрытиях, сформированных из МЭА, что, по-видимому, объясняется большей молекулярной подвижностью его олигомерного блока, обуславливающего гибкость межузловых и проходных цепей. Кинетику нарастания внутренних напряжений при формировании покрытий из исследованных олигомеров сопоставляли с кинетикой расхода функциональных групп в процессе полимеризации, определяемой спектрофотометрически (рис. 2). При рассмотрении спектрограмм видно, что в спектрах олигокарбонатметакрилатов в отличие от

α , ω -диметакрил-(бис-этиленгликоль)адипината у полосы поглощения карбонильных групп (1745 см^{-1}) наблюдается плеcho в области частот 1760 – 1770 см^{-1} , характерных для карбонатных групп. Несмотря на одинаковое число и расположение двойных связей, сложноэфирных и метиленовых групп в исходных олигомерах, интенсивность их полос поглощения существенно зависит от величины и гибкости участка цепи олиоэфиров, расположенного между карбонатными группами. По интенсивности полос поглощения в области 1650 см^{-1} , характерной для валентных колебаний двойных $C=C$ -связей, сопряженных с карбонильной группой, и внеплоскостных деформационных колебаний

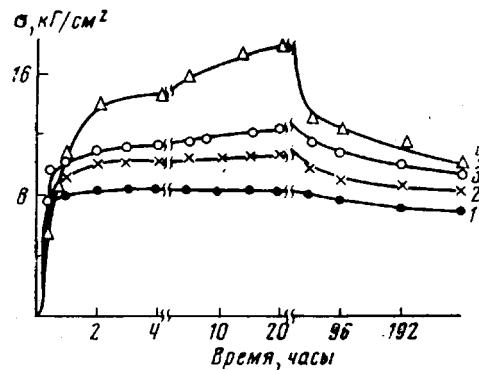


Рис. 1. Кинетика нарастания внутренних напряжений при формировании покрытий на основе ОКЭМ (1), ОКБМ (2), ОКДМ (3), МЭА (4)

атома водорода в CH_2 -группах, исследуемые олигомеры можно расположить в ряд ОКЭМ>ОКБМ>ОКДМ. При одинаковой структуре олигомерного блока на спектрах в области частот колебаний, характерных для эфирных связей и метиленовых групп, наибольшее число полос и их интенсивность обнаруживается для покрытий на основе ОКЭМ и ОКБМ, спектры которых мало отличаются. Эти линии, вероятно, свидетельствуют о большем межмолекулярном взаимодействии, реализующемся в таких системах.

По-видимому, по этой же причине, несмотря на одинаковую природу реакционных групп в олигокарбонатметакрилатах, скорость формирования покрытий на их основе существенно различна. В покрытиях на основе олигокарбонатметакрилатов, несмотря на участие в полимеризации на начальной стадии значительного числа двойных связей, обнаруживаются сравнительно небольшие внутренние напряжения, не превышающие 8 – 12 кГ/см^2 (рис. 1); в тех же условиях внутренние напряжения в покрытиях из МЭА нарастают более медленно и составляют $\sim 16 \text{ кГ/см}^2$. Это свидетельствует о том, что олигокарбонатметакрилаты по сравнению с олиоэфирокрилатаами (МЭА) являются более структурированными системами, в которых до начала процесса полимеризации обнаруживаются более значительные межмолекулярные взаимодействия, чем в олигомерах типа МЭА.

На рис. 3, а приведены данные о расходовании двойных связей при полимеризации олигомеров в процессе их отверждения. Видно, что наиболее быстро расходуются двойные связи в олигомере ОКЭМ; меньшая скорость и глубина отверждения за тот же период времени наблюдается для покрытий из олигомера ОКДМ. Аналогичные закономерности для олигомеров ОКЭМ и ОКДМ обнаруживаются при оценке изменения интенсив-

ности полос поглощения групп, участвующих в межмолекулярном взаимодействии и проявляющихся в области 1180 cm^{-1} , характерной для сложноэфирных групп (рис. 3, б).

Приведенные выше экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что реакционная способность исследуемых олигоэфиров в процессе формирования покрытий и глубина превращения их при полимеризации уменьшаются с увеличением длины и гибкости олигомерного блока, т. е. реализуется закономерность, обратная наблюдаемой при трехмерной полимеризации акриловых олигомеров в массе. Наряду с этим

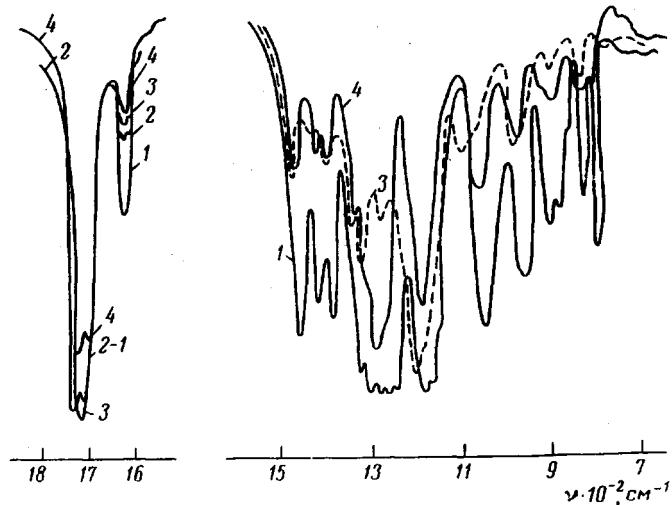


Рис. 2. ИК-спектры исходных олигомеров ОКЭМ (1), ОКБМ (2), МЭА (3), ОКДМ (4)

впервые обнаружено, что в процессе полимеризации симбатно с уменьшением интенсивности полос поглощения полимеризующихся двойных связей уменьшается интенсивность полос поглощения сложноэфирных групп. Обращает на себя внимание также тот факт, что полимеризация исследовавшихся олигоэфиров в тонком слое протекает до сравнительно больших

Таблица 2
Влияние структуры олигомерного блока на физико-механические свойства покрытий

Полимер	Длина олигомерного блока, Å	Адгезия, кГ/см²	Напряжение, кГ/см²	Полимер	Длина олигомерного блока, Å	Адгезия, кГ/см²	Напряжение, кГ/см²
ПОКЭМ	19,4	70	8	ПОКДМ	23,0	14	12
ПОКБМ	21,9	90	10	ПМЭА	20,9	28	16
ПОКГМ	24,5	30	20				

конверсий двойных связей без автоускорения и что гель-эффект обнаруживается лишь для наиболее медленно полимеризующихся олигомеров типа ОКДМ и МЭА.

Представлялось интересным выяснить зависимость адгезии образующихся покрытий от химической природы исходного олигомера (табл. 2). Из данных таблицы видно, что для олигокарбонатметакрилатов зависимость адгезии и напряжений от длины олигомерного блока является немонотонной и обнаруживает экстремум. Покрытия на основе МЭА, отличающегося от ОКБМ наличием сложноэфирных групп вместо карбонатных, обнаруживают значительно меньшую адгезию при примерно одинак-

ковой длине олигоэфирного блока. Наиболее резкое понижение адгезии наблюдается для покрытий на основе ОКДМ, характеризующегося наличием в олигомерном блоке кислородного мостика. Эти результаты указывают на то, что при формировании адгезионного контакта в процессе перехода олигомер — сетчатый полимер наиболее высокое значение адгезии достигается для соединений, образующих сетку из более жестких структурных элементов. Такое заключение на первый взгляд противоречит общепринятым представлениям о положительной роли молекулярной подвижности макромолекул в осуществлении адгезионного взаимодействия [13].

Рис. 4 иллюстрирует микроструктуру покрытий на основе олигокарбонатметакрилатов, различающихся по величине адгезии. Видно, что для

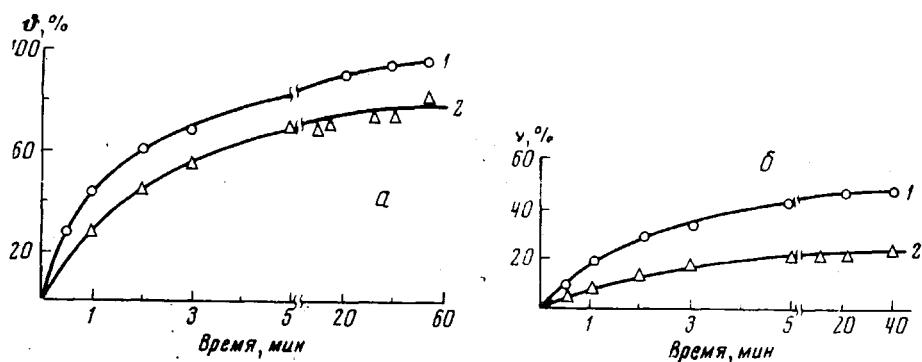


Рис. 3. Глубина превращения двойных связей Φ при полимеризации олигомеров в процессе отверждения покрытий (а) и изменение относительной интенсивности полос поглощения сложноэфирных групп v в процессе полимеризации (б): 1 — ОКЭМ и 2 — ОКДМ

покрытий на основе ОКЭМ и ОКБМ с наиболее коротким и жестким олигомерным блоком характерна упорядоченная структура из анизодиаметрических структурных элементов. С увеличением гибкости олигомерного блока, например введением в молекулу кислородного мостика или увеличением его длины за счет большего числа метиленовых групп в покрытиях на основе олигокарбонатметакрилатов, образуется глобулярная структура, отличающаяся по диаметру глобул и плотности их упаковки. Так, для покрытий на основе ОКГМ средний размер глобул составляет 150–300 Å (рис. 4, в); в покрытиях из ОКДМ обнаруживается структура с диаметром глобул 500–1000 Å (рис. 4, г); структура глобулярного типа формируется также в покрытиях на основе олигомеров, содержащих в молекуле только сложноэфирные группы (МЭА) (рис. 4, д). Эти данные находятся в соответствии с результатами электронно-микроскопических исследований структуры блочных образцов полимеров на основе изученных олиоэфиров [14].

Из анализа полученных результатов изучения адгезии полимерных покрытий на основе исследуемых олигомеров и морфологии их структуры можно предположить, что олигомеры с жесткими блоками небольшой длины образуют анизодиаметрические структуры, обеспечивающие участие наибольшего числа активных групп в адгезионном взаимодействии. Олиоэфиры с относительно гибкими блоками способны образовывать надмолекулярные структуры глобулярного типа, на поверхности которых, по-видимому, содержится сравнительно небольшое количество активных групп, взаимодействующих с подложкой. При этом следует отметить, что покрытия из олигомеров с гибкими олиоэфирными блоками отличаются в ряде случаев по размеру глобулярных элементов, их распределению и плотности упаковки, что обуславливает различие их физико-механических свойств.

В предшествующих работах одним из нас было показано влияние над-

молекулярной организации жидких олигомеров на их физико-химические свойства, а также на структуру и свойства образующихся сетчатых полимеров [15]. Эти результаты были подтверждены и развиты в ряде исследований, в которых было четко показано влияние ассоциативных образований на адсорбцию ряда олигомеров и свойства граничных слоев образуемых ими сетчатых полимеров [16].

Учитывая сказанное, наблюдавшаяся нами специфика полимеризации в тонком слое в контакте со стеклянной подложкой может быть связана

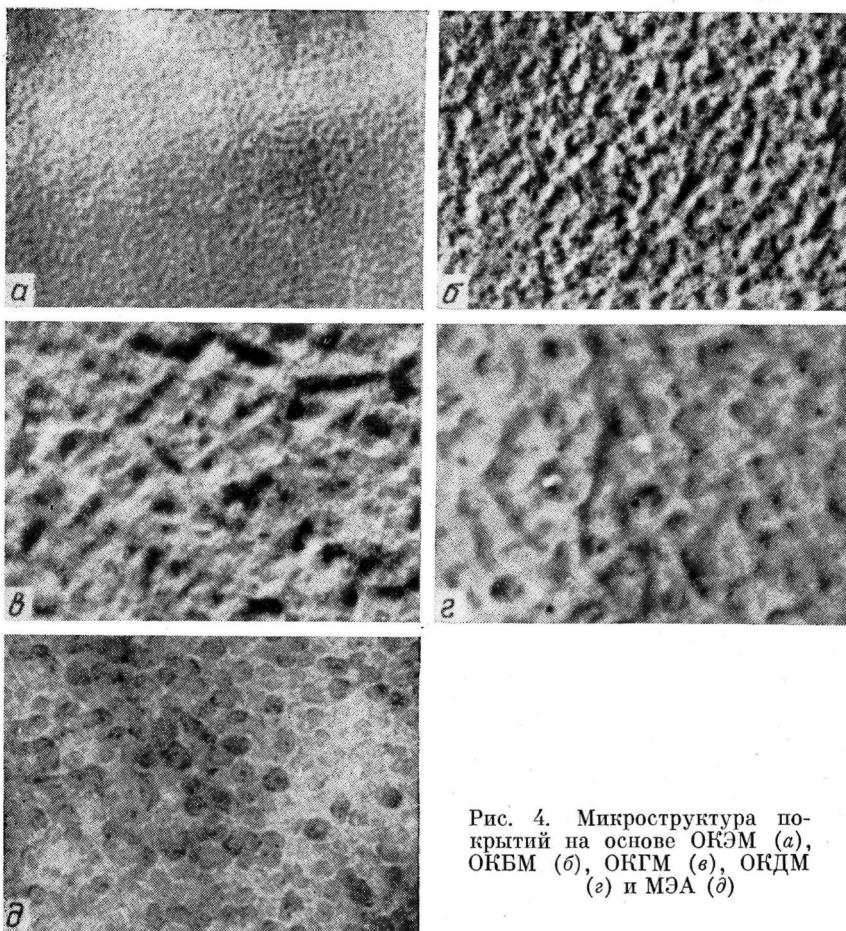


Рис. 4. Микроструктура покрытий на основе ОКЭМ (а), ОКЕБ (б), ОКГМ (в), ОКДМ (г) и МЭА (д)

с различием в структуре адсорбционных слоев более длинноцепочных и более ассоциированных олигокарбонатметакрилатов по сравнению с гомологами меньшей молекулярной массы. Согласно [16], ассоциированные олигомеры взаимодействуют с поверхностью меньшим числом активных групп и сохраняют большую подвижность, а следовательно, менее упорядочены, чем адсорбируемые поверхностью индивидуальные молекулы.

С учетом вышесказанного ясно, что в случае кинетически выгодной ориентации молекул в адсорбционном слое поверхность оказывает благоприятное влияние на скорость полимеризации по сравнению с полимеризацией в объеме. С этих позиций можно уяснить причину отсутствия характерного для трехмерной полимеризации автоускорения [1] при отверждении олигомеров на стеклянной подложке (рис. 3). Наблюдающаяся при этом симбатность в уменьшении интенсивности линий ИК-спектров реагирующих двойных связей и сложноэфирных групп (рис. 2, 3), по-ви-

димому, является следствием перехода от сложноэфирных метакрилатных групп, сопряженных с двойными связями в молекуле олигомера, к несопряженным изобутиратным звеньям образующегося полимера.

Согласно работам [17–19], формирование сетчатых полимеров протекает через стадию образования растворимых разветвленных полимеров (так называемых β -полимеров), определяющих их структуру и свойства. Основываясь на этих представлениях можно прийти к выводу, что увеличение гибкости фрагмента олигомерного блока, расположенного между полимеризующимися группами, и ослабление интермолекулярного взаимодействия блоков обусловляют более свернутую конформацию β -полимера и глобулярную структуру образующихся сетчатых полимеров. С ростом жесткости β -полимера, например за счет жесткости фрагментов олигомерных блоков и высокого интермолекулярного взаимодействия между ними, формируются более упорядоченные анизодиаметрические и болееочно связанные между собой структурные элементы сетки. Очевидно, что в первом случае в большей степени затрудняется контакт функциональных групп с поверхностью, а следовательно, уменьшается адгезия и напряжение в граничном слое.

Высказанными соображениями, по-видимому, следует объяснить несколько неожиданный результат данного исследования, когда более плотные и жесткие сетчатые полимеры характеризуются большей анизодиаметрическостью надмолекулярных образований (из сравнения микроструктуры покрытий на основе ОКЭМ с ОКДМ и МЭА на рис. 4) и более высокими значениями адгезии (табл. 2).

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
7 IV 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 81.
2. А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, С. Н. Аркина, А. Л. Коварский, Д. М. Вассерман, Докл. АН СССР, 187, 1339, 1969.
3. Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Докл. АН СССР, 184, 877, 1969; Высокомолек. соед., A12, 1555, 1970.
4. А. Е. Несторов, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко, Ю. С. Липатов, Высокомолек. соед., A12, 2252, 1970.
5. Л. А. Сухарева, Л. М. Крылова, М. Р. Киселев, П. И. Зубов, Тезисы докладов на 17-й конференции по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.
6. Л. А. Сухарева, Ю. П. Коврижных, П. И. Зубов, Высокомолек. соед., A11, 1888, 1969.
7. П. И. Зубов, М. Р. Киселев, Л. А. Сухарева, Докл. АН СССР, 176, 336, 1967.
8. А. А. Берлин, Высокомолек. соед., A12, 2313, 1970.
9. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Стронгин, Н. Л. Маршавина, Ю. М. Альтшулер, Б. И. Коломазов, А. В. Ефимов и др., Авт. свид. 215497, 1966; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
10. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Вестник АН СССР, 1962, № 3, 49.
11. М. Р. Киселев, Э. И. Евко, В. М. Лукьянович, Заводск. лаб., 32, 201, 1966.
12. П. И. Зубов, Л. А. Лепилкина, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 5, 19.
13. А. А. Берлин, В. Е. Васин, Основы адгезии полимеров, «Химия», 1974.
14. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, С. М. Киреева, М. Р. Киселев, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., B14, 825, 1972.
15. А. А. Берлин, Доклады юбилейной сессии по высокомолекулярным соединениям, ИХФ АН СССР, 1970, стр. 28.
16. Л. М. Сергеева, Диссертация, 1975; Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
17. А. А. Берлин, П. Ф. Богданов, Ж. органич. химии, 17, 1700, 1947.
18. А. А. Берлин, А. К. Добагова, Е. Ф. Родионова, Сб. статей по общей химии, вып. 2, Изд-во АН СССР, 1953, стр. 1960.
19. М. М. Могилевич, Диссертация, 1963.