

УДК 541.64:539.2

И. К. Глушко, Л. И. Губина, В. И. Дубровицкий, Ф. М. Смехов,
Н. М. Кабанов, А. К. Дадиванян

**ОРИЕНТАЦИОННЫЙ ПОРЯДОК НА ПОВЕРХНОСТИ РАЗДЕЛА
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ДИАНОВЫХ ОЛИГОМЕРОВ
С ДРУГИМИ ФАЗАМИ**

Методами спонтанного ДЛП и ИК-спектроскопии исследован гомологический ряд диановых полиоксиэфиров. При $M_n \geq 1500$ в пленках возникает ориентационный порядок относительно сферической и плоской поверхности раздела с твердым телом и газом. Толщина ориентированного слоя и фактор ориентации увеличиваются с ростом M_n . Толщина ориентированного слоя возрастает с увеличением радиуса кривизны ориентирующей поверхности и достигает насыщения для плоскости. Увеличение M_n приводит к снижению относительной доли связанных гидроксильных групп. Повышение ориентационного порядка с увеличением M_n объясняено уменьшением пластифицирующего действия низкомолекулярных фракций, а также изменением взаимодействия концевых эпоксидных групп с боковыми гидроксильными.

В поверхностных слоях стеклообразных полимеров на границе раздела с другими фазами возникает спонтанное ДЛП, обусловленное ориентационным порядком [1–3], в то время как в низкомолекулярных соединениях оно не наблюдается. В связи с этим представляет интерес выяснить, начиная с какой ММ олигомеров взаимодействия между их молекулами способны привести к возникновению в системе дальнего ориентационного порядка.

В работе исследовано ДЛП, возникающее на границе раздела олигомеров со сферическими стеклянными частицами диаметром 10–120 мкм, плоской поверхностью стекла и сферическими пузырьками воздуха. Величины, характеризующие ориентационный порядок на плоской поверхности раздела фаз, были определены по исследованию зависимости спонтанного ДЛП от угла падения света и толщины образца [2], а на сферической – по исследованию радиальной зависимости спонтанного ДЛП [4].

Изучение спонтанного ДЛП проводили на модифицированном нами поляризационном микроскопе МБИ-6. Между поляризатором и анализатором был установлен на лимбе поворотный эллиптический компенсатор с максимальной разностью фаз $\delta_0 = 0,036$. На поворотный столик было установлено устройство, позволяющее менять угол падения светового луча на исследуемый образец. Величину разности фаз определяли по соотношению

$$\delta = \delta_0 \sin 2\Delta\phi,$$

где $\Delta\phi$ – угол между азимутами компенсатора, соответствующий максимальному затемнению в присутствии и в отсутствие образца.

Исследовали гомологический ряд диановых полиоксиэфиров (ПОЭ) с $M_n = (1–26) \cdot 10^3$. Образцы, за исключением олигомера с $M_n = 26 \cdot 10^3$, синтезировали методом гетерофазной поликонденсации дифенилолпропана и эпихлоргидрина [5], образец с $M_n = 26 \cdot 10^3$ получали переосаждением гептаном из раствора ПОЭ в циклогексаноне. Значения M_n определяли методом ГПХ на хроматографе фирмы «Уотерс».

Образцы для исследования ДЛП получали выпариванием на поверхности стекла 20–30% циклогексаноновых растворов ПОЭ при 150° в течение 4 ч с последующим медленным охлаждением.

Показатель преломления n определяли для низкомолекулярных жидких гомологов ПОЭ на рефрактометре ИТР-2, а для высокомолекулярного ПОЭ с $M_n = 6,3 \cdot 10^3$ – экстраполяцией на 100% ПОЭ величины n растворов различной концентрации ПОЭ

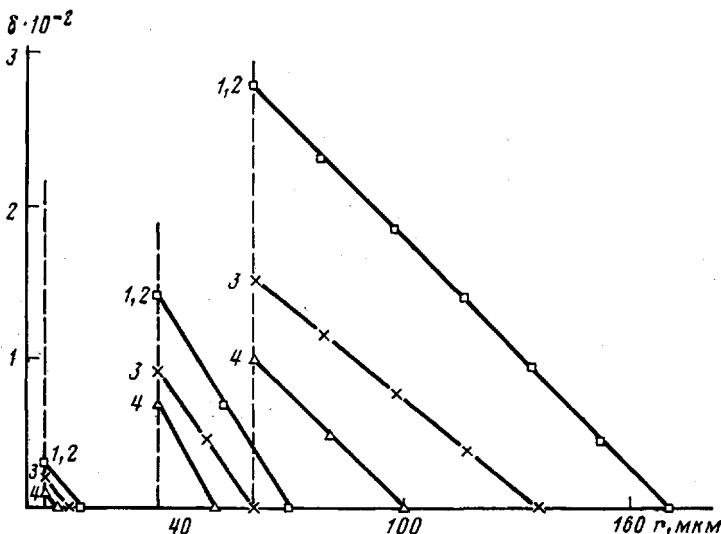


Рис. 1. Зависимость разности фаз от расстояния от исследуемого луча до центра сферической поверхности наполнителя для ПОЭ различных \bar{M}_n . Здесь и на рис. 2, 5 и 6 $\bar{M}_n \cdot 10^{-3} = 26$ (1); 6,3 (2); 2,5 (3) и 1,5 (4)

в циклогексаноне и нитробензоле. Значение n для ПОЭ различных \bar{M}_n составило 1,58. ИК-спектры поглощения ПОЭ изучали на спектрофотометре «Specord IR-75». Все измерения проводили при комнатной температуре.

На рис. 1 представлены зависимости разности фаз δ от расстояния r между исследуемым лучом и центром сферической частицы наполнителя. Видно, что с увеличением r , величина δ убывает. Значение $r=r_0$, при котором δ становится равным нулю, определяет толщину ориентированного слоя $\Delta r=r_0-r_{\text{наполнителя}}$. Видно, что с понижением \bar{M}_n ориентирующее действие поверхности раздела ослабевает. Для ПОЭ с $\bar{M}_n=1 \cdot 10^3$ спонтанное ДЛП не обнаружено.

Разность фаз, обусловленная ДЛП света в ориентированном сферическом слое, определяется [4] выражением

$$\delta = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda} (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^2 \times \\ \times S \cos 2\chi r_0 \left(1 - \frac{\frac{r}{r_0} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2}}{\arccos \frac{r}{r_0}} \right) \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0} \right)^2},$$

где N — количество анизотропных элементов в единице объема; n — средний показатель преломления образца; λ — длина волны падающего на образец света; $\alpha_1 - \alpha_2$ — разность главных поляризумостей анизотропного элемента; S — фактор ориентации, равный $S = \frac{3 \cos^2 \theta - 1}{2}$; θ — угол

между нормалью к ориентирующей поверхности и осью симметрии анизотропного элемента; χ — угол между плоскостью поляризации света и направлением r ; r — расстояние от центра сферы до исследуемого луча; r_0 — расстояние от центра сферы до места, где величина разности фаз обращается в нуль, т. е. ДЛП исчезает.

Здесь следует отметить неопределенность выбора ориентирующихся элементов. В различных работах этими элементами считались мономерные звенья, статистические сегменты и макромолекулярные клубки [2, 4]. Информацию о величине указанных элементов можно получить из исследования зависимости δ от ММ олигомера.

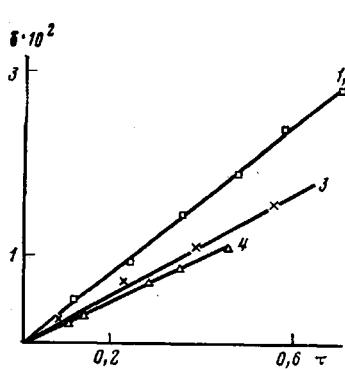


Рис. 2

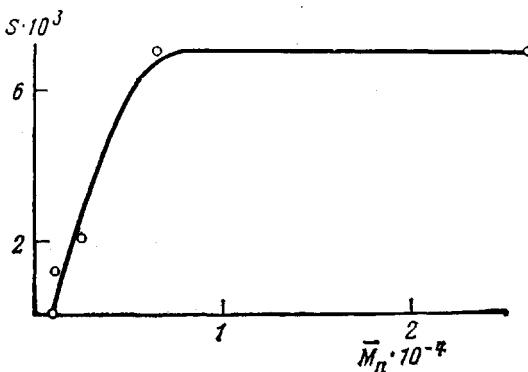


Рис. 3

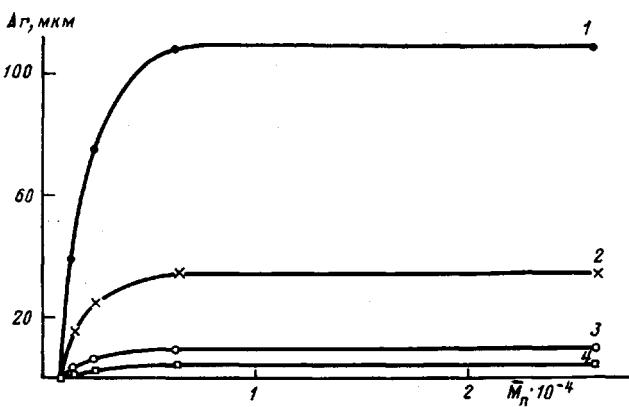


Рис. 4

Рис. 2. Зависимость разности фаз от параметра

$$\tau = \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2} \left(1 - \frac{\frac{r}{r_0} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}}{\arccos \frac{r}{r_0}} \right)$$

для ПОЭ различных ММ. Диаметр наполнителя 120 мкм

Рис. 3. Зависимость фактора ориентации от \bar{M}_n ПОЭ

Рис. 4. Зависимость толщины ориентированного слоя от молекулярной массы ПОЭ для наполнителей диаметра 120 (1), 70 (2), 20 (3) и 10 мкм (4)

Если размеры анизотропных элементов значительно меньше размеров макромолекул (звенья, сегменты), то величина δ не должна зависеть от ММ. Если размеры анизотропных элементов сравнимы с размерами макромолекул, тогда можно ожидать зависимости δ от ММ.

Как видно из рис. 1, величина δ возрастает с увеличением \bar{M}_n и достигает насыщения при $\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$ (прямые для $\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$ и $\bar{M}_n = 26 \cdot 10^3$ совпадают). Это означает, что степень корреляции ориентаций отдельных макромолекул возрастает до $\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$, а далее с повышением \bar{M}_n не изменяется. Сравнение с ММ мономерного звена и величиной статистического сегмента [6] показывает, что при этом значении \bar{M}_n в цепь входит 20–25 мономерных звеньев или пять–шесть статистических сегментов. Таким образом, можно считать, что начиная с макромолекул, содержащих пять–шесть статистических сегментов, степень корреляции ориентаций не зависит от длины цепи, т. е. в данном случае анизотропными ориентирующими элементами можно считать участки

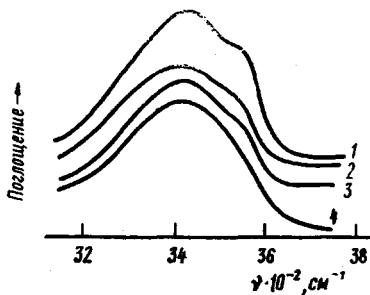


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры ПОЭ различных ММ

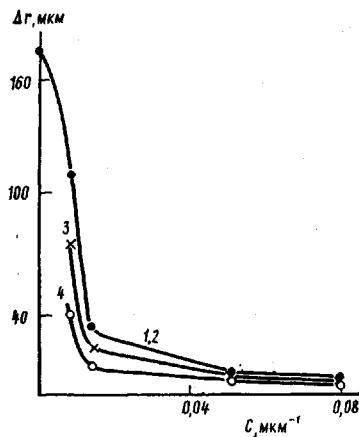


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость толщины ориентированного слоя от кривизны поверхности для ПОЭ различных ММ

полимерных цепей с $M_c=6 \cdot 10^3$. Если же $\bar{M}_n < 6 \cdot 10^3$, то анизотропными элементами являются отдельные молекулы олигомеров.

Полагая, что анизотропные элементы ПОЭ имеют форму статистического клубка, оптическая анизотропия которого равна $\frac{3}{5}$ оптической анизотропии сегмента, можно оценить фактор ориентации S . Величина сегментной анизотропии ПОЭ составляет $100 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$ [7], что приводит к значению $\alpha_1 - \alpha_2 = 60 \cdot 10^{-25} \text{ см}^3$.

Для определения величины фактора ориентации относительно сферической поверхности раздела были построены зависимости δ от величины

$$\tau = \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2} \quad \left(\frac{\frac{r}{r_0} \sqrt{1 - \left(\frac{r}{r_0}\right)^2}}{\arccos \frac{r}{r_0}} \right)$$

На рис. 2 приведены эти зависимости для олигомеров с различной ММ. Как видно, экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, проходящие через начало координат. Наклон прямой определяется величиной

$$k = \frac{\delta}{\tau} = \frac{4\pi^2 N}{n\lambda} S (\alpha_1 - \alpha_2) \left(\frac{n^2 + 2}{3} \right)^3 r_0,$$

по которой можно рассчитать величину фактора ориентации S .

Зависимость величины S от \bar{M}_n ПОЭ приведена на рис. 3. Видно, что с увеличением \bar{M}_n величина S монотонно возрастает и достигает насыщения при $\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$. При этом оказалось, что фактор ориентации практически не зависит от кривизны ориентирующей поверхности.

Важной характеристикой ориентации ПОЭ является величина толщины ориентированного слоя Δr . Зависимость толщины ориентированного слоя от ММ олигомера приведена на рис. 4. Видно, что при увеличении \bar{M}_n до $6,3 \cdot 10^3$ наблюдается возрастание Δr , а с дальнейшим повышением ММ толщина ориентированного слоя не изменяется. Видимо, зависимости Δr от \bar{M}_n можно объяснить пластифицирующим влиянием низкомолекулярных фракций. В образцах с $\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$ содержание низкомолекулярных фракций становится, вероятно, настолько малым, что их влияние на ориентацию практически не наблюдается.

Для подтверждения этого предположения были проведены сравнительные исследования образцов с одинаковой $\bar{M}_n = 2,5 \cdot 10^3$, но различным ММР. Один образец представлял собой смесь ПОЭ с $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^3$ и ПОЭ с

$\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$, вторым был исходный ПОЭ с $\bar{M}_n = 2,5 \cdot 10^3$. Было установлено, что увеличение количества низкомолекулярных фракций в смеси привело к уменьшению ориентационного порядка, например, на микросфере диаметром 120 мкм величина Δr уменьшилась от 75 мкм для исходного ПОЭ с $\bar{M}_n = 2,5 \cdot 10^3$ до 35–40 мкм для смеси ПОЭ с $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^3$ и $\bar{M}_n = 6,3 \cdot 10^3$.

Факт образования надмолекулярных структур ПОЭ при $M > 1 \cdot 10^3$ коррелирует с результатами исследования ПОЭ методом электронной микроскопии, проведенного в работе [8] при использовании различных методов препарирования (травление в плазме О₂, низкотемпературный скол). Установлено, что для образцов с $\bar{M}_n = 1 \cdot 10^3$ не удается выявить микроструктуру пленок, тогда как при $\bar{M}_n > 2000$ четко выявляется гибкая структура, мало меняющаяся с ростом длины макроцепей до $\bar{M}_n = 21 \cdot 10^3$. При этом плотность упаковки цепей увеличивается.

Проведенное нами спектральное исследование пленок ПОЭ показало (рис. 5), что с ростом \bar{M}_n в спектре возникает плечо в области 3500–3600 см⁻¹, обусловленное [9] поглощением слабо связанных гидроксильных групп. Следовательно, в ряду линейных ПОЭ с увеличением \bar{M}_n возрастает доля слабо связанных гидроксильных групп за счет уменьшения доли сильно связанных групп. Можно полагать, что большой вклад в связывание групп OH вносит взаимодействие с концевыми эпоксидными группами, объемное содержание которых при увеличении \bar{M}_n сильно снижается. Эпоксидные группы макромолекул, как и другие α -окиси, обладают сильными протон-акцепторными свойствами и потому могут образовывать с группами OH прочные водородные связи, что и приводит к снижению плотности упаковки цепей из-за ограничения их подвижности при низких молекулярных массах ПОЭ.

Таким образом, возрастание ориентационного порядка в ряду линейных ПОЭ с увеличением \bar{M}_n может быть связано как с ослаблением пластифицирующего действия низкомолекулярных фракций, так и с уменьшением взаимодействия концевых групп с боковыми гидроксильными.

Аналогичные зависимости получены при изучении ориентации ПОЭ относительно сферических пузырьков воздуха.

Представляло интерес изучить зависимость толщины ориентированного слоя ПОЭ Δr от кривизны ориентирующей поверхности раздела C. Графики этих зависимостей для ПОЭ различных \bar{M}_n , приведены на рис. 6. Как видно, размеры ориентированных областей ПОЭ значительно (в 10⁴–10⁵ раз) превышают размеры макромолекул ПОЭ и сильно увеличиваются с уменьшением кривизны поверхности раздела C, стремясь к величине, полученной для плоской поверхности (для плоских образцов получено значение 350 мкм, поэтому на каждую ориентирующую поверхность приходится слой толщиной 175 мкм). Можно предположить, что наблюдаемая зависимость Δr от кривизны поверхности частиц наполнителя связана с различной плотностью упаковки ориентирующихся элементов на сферах разного диаметра и соответственно с различной степенью дальнодействующего влияния поверхности раздела на ориентацию полимера.

Авторы выражают признательность В. И. Лущику за определение молекулярных масс ПОЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Малинский Ю. М. // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 8. С. 1511.
2. Черкасов А. Н., Витовская М. Г., Бушин С. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 7. С. 1628.
3. Саркисян В. А., Айрапетян Т. А., Дадиванян А. К. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 11. С. 860.
4. Саркисян В. А., Асратян М. Г., Мхитарян А. А., Карагджян К. Х., Дадиванян А. К. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 6. С. 1331.
5. Благонравова А. А., Непомнящий А. И. Лаковые эпоксидные смолы. М., 1970. С. 22.
6. Маркевич М. А., Кузнецов А. И., Сахоненко Л. С., Владимиров Л. В., Пекарский В. А., Брусиловский М. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 3. С. 615.

7. Богданова Л. М., Грищенко А. Е., Иржак В. И., Николаев В. Я., Розенберг Б. А., Турлов С. В. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 8. С. 1588.
8. Чалых А. Е., Сmekhov Ф. М., Санжаровский А. Т., Якубович С. В. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 8. С. 1748.
9. Bellami L. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. М., 1971. С. 318, 262.

Государственный научно-исследовательский и проектный институт лакокрасочной промышленности
НПО «Спектр» Поступила в редакцию 10.05.88

Московский институт повышения квалификации
Минхимпрома СССР

I. K. Glushko, L. N. Gubina, V. I. Dubrovitskii, F. M. Smekhov,
N. M. Kabanov, A. K. Dadivanyan

**ORIENTATIONAL ORDER ON GLASSY DIANE
OLIGOMERS —
OTHER PHASES INTERFACE**

S u m m a r y

Homological range of diane polyoxyesters has been studied by spontaneous birefringence and IR-spectroscopy methods. For $\bar{M}_n \geq 1500$ the orientational order in films relatively to spheric and plane interface with solid and gas is shown to arise. The thickness of the oriented layer and the orientational factor increase with increase of \bar{M}_n . The thickness of the oriented layer grows with increase of the curvature radius being maximal for the plane. An increase of \bar{M}_n results in decrease of the relative fraction of bound hydroxyl groups. Enhancing of the orientational order with increase of \bar{M}_n is explained by decrease of the plasticizing action of low-molecular fractions and by the change of interaction of the end epoxide groups with side hydroxyl ones.