

УДК 541.64:539.199:543.422.4

ИЗУЧЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ В ПОЛИМЕР-ОЛИГОМЕРНЫХ СИСТЕМАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

© 2002 г. Н. В. Ломоносова

Государственный научный центр Российской Федерации
“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова” Обнинский филиал
249020 Обнинск Калужской обл.

Поступила в редакцию 16.07.2001 г.
Принята в печать 11.04.2002 г.

Методом ИК-спектроскопии изучено изменение молекулярной ориентации при термовытяжке и электронном облучении смешанных систем на основе высокомолекулярного ПС и ненасыщенных олигомеров, отличающихся степенью термодинамической совместимости с полимером и радиационной чувствительностью. С ростом степени вытяжки степень дифференциальной ориентации полимерной матрицы увеличивается, тогда как ориентация олигомеров с достаточно длинными и гибкими молекулами практически завершается после достижения четырех-шестикратной степени вытяжки. Ухудшение степени термодинамической совместимости компонентов смесей приводит к уменьшению степени дифференциальной ориентации полимерного компонента. При электронном облучении предварительно вытянутых образцов смесей степень ориентации компонентов увеличивается с ростом поглощенной дозы в интервале 0–100 кГр, что обусловлено межмолекулярным сшиванием полимерных цепей молекулами олигомера.

Радиационное модифицирование линейных полимеров радиационноспособными олигомерами в изотропном состоянии сопровождается заметным улучшением термомеханических свойств, но к существенному повышению характеристик механических свойств не приводит [1]. В то же время хорошо известно что ориентационная вытяжка позволяет значительно повысить прочность и модуль упругости линейных полимеров. Совместное применение методов ориентационной вытяжки и радиационного сшивания полимер-олигомерных систем приводит к получению ориентированных полимерных сеток с улучшенными физико-механическими свойствами. Но для успешного практического использования этого способа необходимо знать, как изменяется степень молекулярной ориентации при электронном облучении предварительно ориентированных пленок.

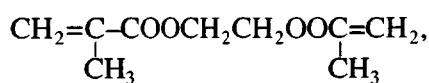
В настоящей работе для изучения этого вопроса использовали метод ИК-спектроскопии, позволяющий следить за изменением дифференциальной ориентации полимерного и олигомерного компонентов системы.

E-mail: FCI@meteo.ru (Ломоносова Нина Васильевна).

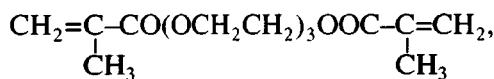
МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектами исследования служили полимер-олигомерные системы на основе высокомолекулярного ПС с $M = 4 \times 10^6$ ($M_w/M_n = 1.1$) и 50 мас. % олигомеров радиационного отверждения. ПС получали методом радиационно-инициированной эмульсионной постполимеризации [2]. Используемые в качестве сшивающих агентов олигомеры различаются по степени термодинамической совместимости с полимерной матрицей и радиационной чувствительности. Олигомеры подвергали очистке по методике [3] и анализировали хроматографически. Содержание основного продукта в очищенных олигомерах составляло 98–100%. В работе использовали следующие олигомеры:

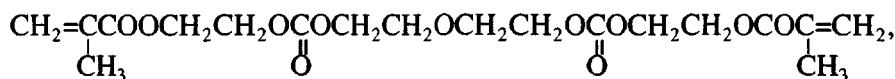
оксиэтилендиметакрилат (ДМЭГ) с $M = 198$



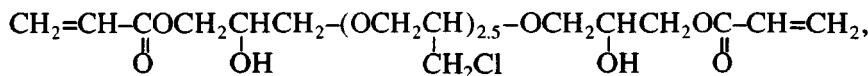
триоксиэтилендиметакрилат (ТГМ-3) с $M = 286$



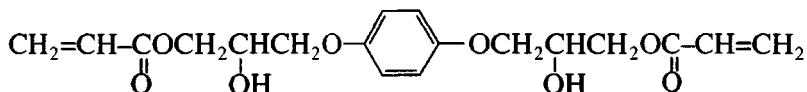
α,ω -бис-(метакрилоилоксиэтиленоксикарбонилоксиэтилен)-оксиэтилен (OKM-2) с $M = 440$



алифатический эпоксиакрилат (ЭАС-655) с $M = 440$



ароматический эпоксиакрилат (ЭАС-671) с $M = 366$



О степени термодинамической совместимости компонентов систем ПС–оксиэтилендиметакрилаты (ДМЭГ, ТГМ-3) судили по изменению параметра взаимодействия Флори–Хаггинса, вычисленного из параметров растворимости ПС и олигомеров [4]. Для исследуемых смесей ПС + 50 мас. % олигомеров ДМЭГ и ТГМ-3 вычисленные значения параметра взаимодействия равны соответственно 0.108 и 0.294. Увеличение параметра взаимодействия с ростом ММ олигомера указывает на понижение его термодинамической совместимости с ПС данной ММ в соответствии с теорией микрофазового разделения в блок-сополимерах и смесях полимеров [5]. Смеси ПС с олигокарбонатметакрилатом OKM-2 и эпоксиакриловыми олигомерами ЭАС-655 и ЭАС-671 являются ограниченно совместимыми, что косвенно подтверждается появлением мутности в полученных пленках. Согласно литературным данным [6, 7], олигокарбонатметакрилаты и эпоксиакрилаты обладают большей радиационной чувствительностью по сравнению со сходными по вязкости, строению и ММ олигоефиракрилатами. Все исследования выполняли на пленках, полученных методом полива из раствора компонентов в общем растворителе (толуоле). Пленки толщиной 100 мкм сушили до постоянной массы при 333 К и подвергали “зонной” вытяжке [8] при 373 К. После вытягивания толщина пленок составляла 5–20 мкм в зависимости от степени вытяжки. Облучение предварительно вынутых пленок проводили в инертной атмосфере потоком ускоренных электронов (ток в пучке 1 мА, энергия 600 кэВ) в интервале поглощенных доз 0–200 кГр.

Степень молекулярной ориентации в исследуемых системах оценивали по величине дихроичного отношения $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$ характеристических полос поглощения в поляризационных ИК-спектрах [9]. Для измерения степени ориентации полимерного компонента использовали те же полосы поглощения, что и в чистом ПС: 2850 и 2924 cm^{-1} (симметричные и асимметричные колебания групп CH_2 основной цепи, σ -поляризация, $R < 1$), 906 и 545 cm^{-1} (колебания бензольного кольца, π -поляризация, $R > 1$).

Ориентацию олигоефиракрилатного компонента (ДМЭГ, ТГМ-3 и OKM-2) в смеси оценивали по полосе 820 cm^{-1} , соответствующей колебаниям метакрилатных групп в олигомере [10]. Наиболее структурно-чувствительной в алифатическом эпоксиакриловом олигомере ЭАС-655 является полоса 845 cm^{-1} , а в ароматическом олигомере ЭАС-671 – полоса 1035 cm^{-1} , соответствующая колебаниям алифатических эфирных групп [10]. Спектроскопические измерения выполняли на приборе “Specord M-80”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В поляризационных ИК-спектрах большинства исследованных полимер-олигомерных систем полосы поглощения наблюдаются при тех же значениях волновых чисел, что и в индивидуальных веществах, как показано на рис. 1 для ориентированной пленки состава ПС + 50 мас. % ТГМ-3. Это свидетельствует о том, что один из компонентов смеси (олигомер) как дисперсная фаза внедрен в непрерывную фазу или матрицу другого (полимерного) компонента. В некоторых случаях ИК-спектры ориентированных бинарных смесей отличаются

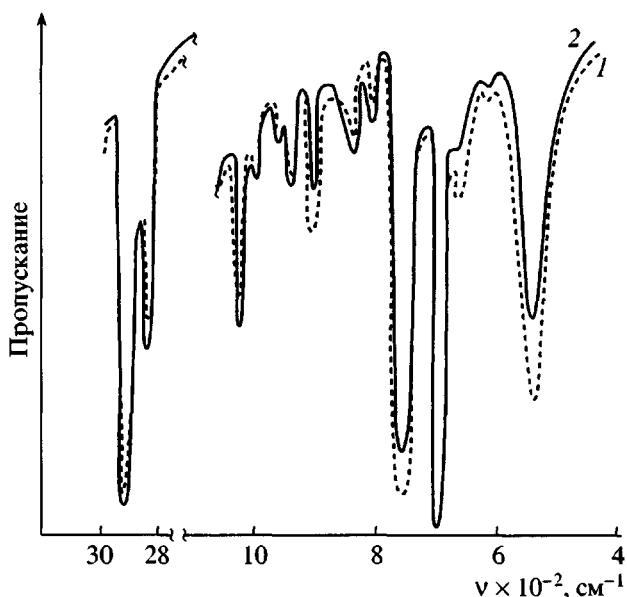


Рис. 1. ИК-спектр ориентированной ($\lambda = 8$) пленки состава ПС + 50 мас. % ТГМ-3. Электрический вектор параллелен (1) и перпендикулярен (2) оси вытяжки.

от ИК-спектров составляющих смесь компонентов. Это наблюдается в смесях высокомолекулярного ПС с олигомерами, имеющими большую длину и достаточно высокую гибкость олигомерного блока (ОКМ-2, ЭАС-655). При изучении степени ориентации в системе ПС + ОКМ-2 было обнаружено отсутствие поглощения в области 2850 cm^{-1} и расщепление полосы 1640 cm^{-1} , связанной с валентными колебаниями двойной связи C=C, на два пика 1625 и 1655 cm^{-1} . Очень слабое разрешение и отсутствие дихроизма полос поглощения 2850 и 2924 cm^{-1} , соответствующих валентным колебаниям групп CH₂ основной цепи ПС-матрицы, наблюдается также в смеси полимера с алифатическим эпоксиакрилатом ЭАС-655. Ослабление интенсивности полос поглощения, характеризующих колебания групп CH₂ скелета полимерной матрицы, может быть обусловлено как особенностями фазового состояния систем, так и особенностями ориентирования ПС в присутствии олигомеров с длинными и гибкими молекулами.

На рис. 2 представлены экспериментальные зависимости степени дифференциальной ориентации полимерного и олигомерного компонентов исходных (до облучения) смесей от степени предвари-

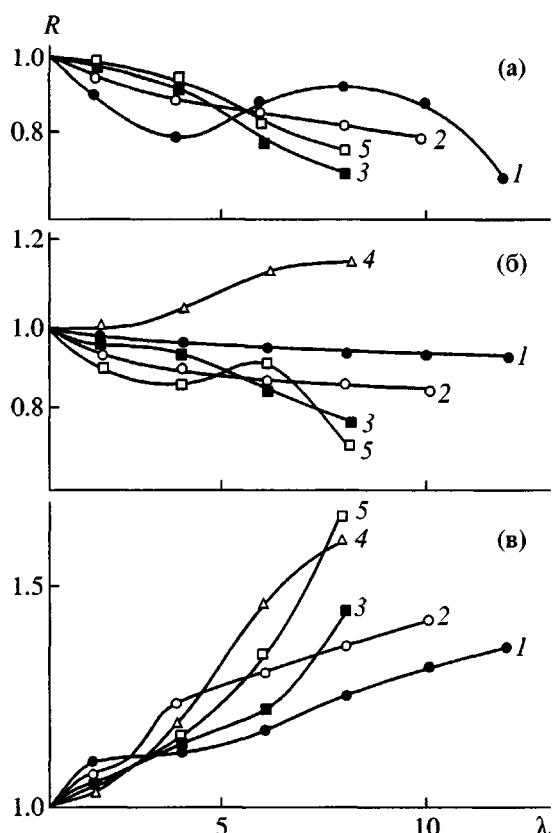


Рис. 2. Зависимость от степени вытяжки ИК-дихроичного отношения полос, характеризующих ориентацию полимерной матрицы (а, в) и ориентацию олигомерного компонента (б). $R = D_{||}/D_{\perp}$. Исходные смеси ПС с олигомерами: 1 – ОКМ-2, 2 – ТГМ-3, 3 – ДМЭГ, 4 – ЭАС-655, 5 – ЭАС-671. Здесь и на рис. 4: полосы 2850 и 2924 cm^{-1} (а); 820 , 845 и 1036 cm^{-1} (б); 545 cm^{-1} (в).

тельной вытяжки. Как видно, в ориентационном поведении исследуемых систем можно выделить две стадии. При вытяжке ПС в присутствии оксиэтилендиметакрилатов (ДМЭГ, ТГМ-3) и эпоксиакрилатов (ЭАС-655 и ЭАС-671) степень дифференциальной ориентации компонентов смеси в области малых степеней вытяжки ($\lambda < 4$, первая стадия) медленно увеличивается с ростом λ и практически совпадает по величине. Следовательно, на первой стадии вытяжки эти смеси ориентируются как одно целое, а именно, как пластифицированный полимер. В области малых степеней вытяжки степень дифференциальной ориентации полимерной матрицы очень слабо зависит от химической природы второго олигомерного компонента. Исключение составляет олигомер ОКМ-2. Система

ПС + 50 мас. % ОКМ-2 в исходном состоянии является ограниченно совместимой. Когда растягиваются ограниченно совместимые смеси, компонент, составляющий непрерывную фазу, всегда ориентируется в большей степени, чем компонент в дисперсной фазе. Сравнение дифференциальной ориентации компонентов смеси позволяет определить как степень фазового разделения, так и непрерывную фазу [11]. В области малых степеней вытяжки $\lambda < 4$ степень ориентации полимерной матрицы в системе ПС + ОКМ-2 существенно превышает степень ориентации молекул олигомера; это свидетельствует о том, что непрерывной фазой является полимер. При дальнейшем росте степени вытяжки степень ориентации полимерного компонента уменьшается до некоторого значения и остается на этом уровне до достижения $\lambda = 8-10$, после чего снова возрастает.

Степень дифференциальной ориентации олигомера ОКМ-2 в интервале $6 < \lambda < 10$ практически не зависит от λ и по величине сравнима со степенью ориентации полимерной матрицы. Следовательно, в системе ПС + ОКМ-2 ориентирование смеси как пластифицированного полимера происходит при более высоких степенях вытяжки.

Аналогичная зависимость с насыщением при больших степенях вытяжки ($\lambda > 4$) также наблюдается для степени ориентации олигомерного компонента в смесях ПС с олигомерами ТГМ-3 и ЭАС-655 (рис. 2б, кривые 2 и 4).

Зависимость степени ориентации молекул олигомера от степени вытяжки в смесях ПС с эпоксиакрилатом ЭАС-671 носит экстремальный характер с минимумом значений при $\lambda = 6$. Микроскопические наблюдения показывают, что шестикратно вытянутые образцы состава ПС + 50 мас. % ЭАС-671 характеризуются довольно протяженным межфазным слоем, возникновение которого приводит к уменьшению степени ориентации в этих образцах.

На рис. 2в представлены зависимости от степени вытяжки величины дихроичного отношения полосы поглощения 545 cm^{-1} , связанной с поворотом бензольного кольца около связи, присоединяющей его к основной цепи ПС. С увеличением степени вытяжки величина дихроичного отношения возрастает, но в разной степени в области ма-

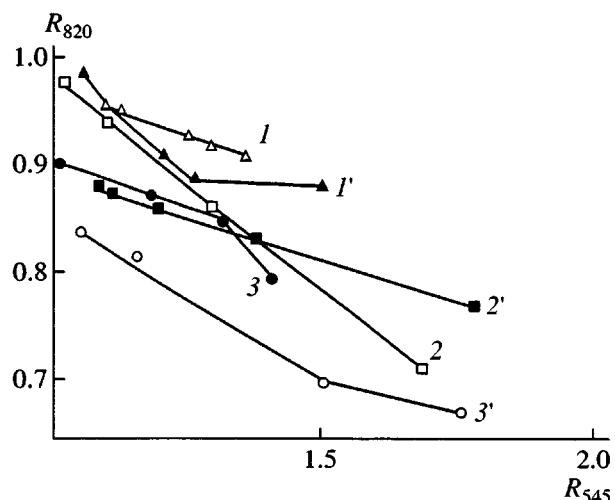


Рис. 3. Зависимость степени дифференциальной ориентации олигомерного компонента R_{820} от степени ориентации полимерной матрицы R_{545} в смесях ПС + ОКМ-2 (1, 1'), ПС + ДМЭГ (2, 2'), и ПС + ТГМ-3 (3, 3') до (1-3) и после облучения (1'-3').

лых и больших степеней вытяжки. В области малых $\lambda < 4$ изменение R_{545} практически не зависит от типа олигомера, тогда как в области больших степеней вытяжки резкое увеличение дихроичного отношения полосы 545 cm^{-1} наблюдается в смесях ПС с эпоксиакриловыми олигомерами (рис. 2в, кривые 4 и 5). В сильно вытянутых образцах необлученных смесей ПС с ОЭА (ДМЭГ, ТГМ-3 и ОКМ-2) величина R_{545} уменьшается с ростом длины и гибкости блока олигомерного компонента. Увеличение R_{545} с повышением λ свидетельствует об улучшении компланарности бензольных колец, что может привести к усилиению межмолекулярного взаимодействия в ориентированных пленках.

На рис. 3 показано, как влияет улучшение в расположении бензольных колец при вытяжке полимер-олигомерных смесей на дифференциальную ориентацию олигомерного компонента. С ростом величины дихроичного отношения полосы поглощения 545 cm^{-1} повышается степень ориентации молекул олигоэфиракрилатного компонента. При этом видно, что чем меньше длина олигомерной молекулы и параметр термодинамического взаимодействия полимер-олигомер, тем легче моле-

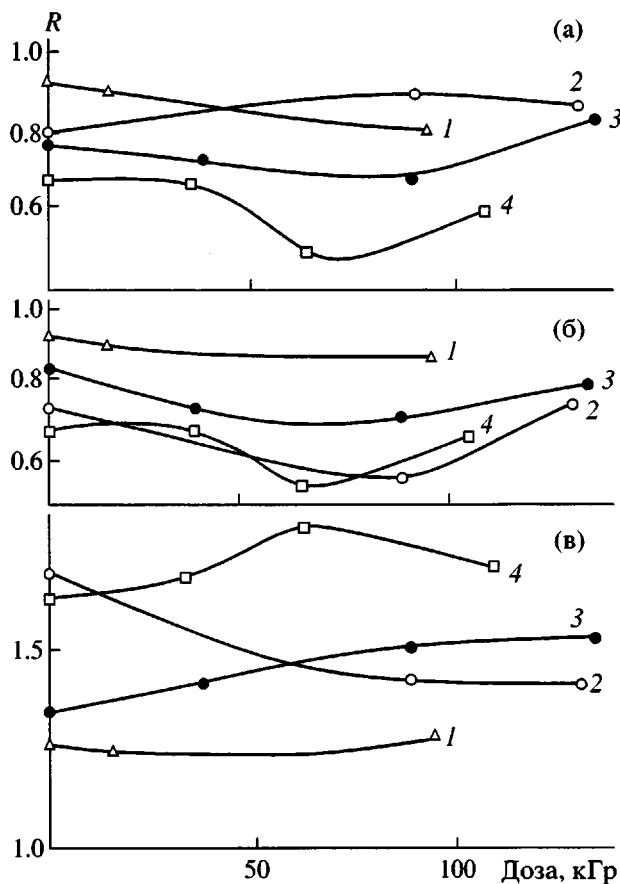


Рис. 4. Зависимость от поглощенной дозы ИК-дихроичного отношения полос, характеризующих ориентацию олигомера (б) и полимерной матрицы (а, в). $R = D_{\parallel}/D_{\perp}$. Образцы смесей ПС + ОКМ-2 (1), ПС + ДМЭГ (2), ПС + ТГМ-3 (3) и ПС + ЭАС-671 (4), ориентированные до $\lambda = 8$.

кулы олигомера увлекаются полимерными цепями при растяжении смеси и тем выше их степень ориентации при одинаковом значении R_{545} . С помощью метода ИК-спектроскопии нами было показано [12], что при ориентационной термовытяжке высокомолекулярного ПС в присутствии ненасыщенных олигомеров протекает механостимулированная реакция раскрытия двойной связи с последующей прививкой молекул олигомера к цепям ПС и сшиванием полимерных цепей.

В результате этой реакции повышается эффективная жесткость полимерных цепей, увеличивается число межцепных контактов и, следовательно, возрастает межмолекулярное взаимодействие в области больших степеней вытяжки. С повышением степени вытяжки (или величины

приложенного механического напряжения) концентрация двойных связей в исследуемых системах уменьшается, а по мере увеличения степени расходования двойных связей растет степень молекулярной ориентации. Интенсивность, с которой происходит исчезновение двойных связей олигомера при растяжении смесей, уменьшается при увеличении длины олигомерного блока в гомологическом ряду оксиэтилендиметакрилатов. Это объясняет особенности ориентационной вытяжки ПС в присутствии ненасыщенных олигомеров различного химического строения.

При электронном облучении предварительно вытянутых полимер-олигомерных систем образуется сшитая структура, которая представляет собой частично проникающие сетки, формирующиеся при радиационной полимеризации олигомера и сшивании ПС молекулами олигомера. При радиационной полимеризации олигомера в полимерной матрице остается значительное количество (30–10%) “подвешенных” двойных связей, способных к взаимодействию с полимерным макрорадикалом с образованием межмолекулярных сшивок. Процессы сшивания и радиационной деструкции могут влиять на изменение молекулярной ориентации в предварительно вытянутых (до облучения) пленках.

На рис. 4 показаны зависимости дихроичного отношения характеристических полос поглощения от поглощенной дозы на примере сильно вытянутых ($\lambda = 8$) пленок исследуемых смесей. В интервале поглощенных доз 0–100 кГр степень дифференциальной ориентации олигомерного компонента (рис. 4а) увеличивается с ростом поглощенной дозы, что обусловлено появлением сегментальной ориентации фрагментов цепей, примыкающих к узлу образующейся химической сетки. Этим также обусловлены более высокие значения степени ориентации олигомерного компонента в облученных образцах по сравнению с исходными (до облучения) пленками с одинаковой степенью ориентации полимерной матрицы R_{545} (рис. 3). Возможность сегментальной ориентации в трехмерных полимерных сетках теоретически и экспериментально показана в работах [13, 14]. Изменение ориентации олигомерного компонента при облучении исследуемых систем хорошо коррелирует с изменением степени конверсии, т.е. плотностью образующейся химической сетки. При этом более высокие степени ориентации молекул олиго-

Физико-механические свойства и концентрация узлов N_c изотропных и ориентированных сеток на основе ПС и 50 мас. % ненасыщенных олигомеров

Олиго-мер	Доза, кГр	λ	$N_c \times 10^{22}$, см ⁻³	σ_p , МПа	E , ГПа
ДМЭГ	90	1	14.1	25	2.4
		8	23.7	123	2.9
ТГМ-3	62	1	23.4	38	3.1
		8	60.9	320	7.7
ОКМ-2	62	1	8.4	23	1.2
		8	18.1	118	3.3
ЭАС-655	40	1	7.2	22	0.9
		8	11.5	86	1.5
ЭАС-671	40	1	6.8	19	0.9
		8	13.7	96	1.7

мера наблюдаются в облученных смесях ПС с олигомерами ДМЭГ и ЭАС-671, где степень превращения олигомера уже при малых дозах облучения достигает 90–95%.

В этом же диапазоне поглощенных доз для большинства изученных систем с ростом поглощенной дозы наблюдается увеличение степени дифференциальной ориентации полимерной матрицы, определяемой по величине дихроичного отношения полос поглощения 2850, 2924 и 545 см⁻¹. Причиной этого является повышение жесткости всей системы в результате отверждения ориентированной олигомерной фазы и образования межмолекулярных сшивок, стабилизирующих ориентацию цепей полимерной матрицы.

При дальнейшем повышении поглощенной дозы степени дифференциальной ориентации компонентов исследуемых систем уменьшаются, что может быть вызвано пластифицирующим влиянием продуктов радиационной деструкции олигомеров. Однако значения степени ориентации компонентов смесей, облученных дозами выше 100 кГр, поникаются только до уровня, соответствующего необлученным образцам, либо незначительно превышающего его.

В таблице приведены сравнительные характеристики механических свойств изотропных и ориентированных сеток на основе ПС и ненасыщен-

ных олигомеров. Видно, что прочность и модуль упругости ориентированных полимерных сеток в несколько раз превосходят соответствующие характеристики изотропных сеток. Наблюдаемое повышение механических свойств ориентированных сеток обусловлено увеличением дифференциальной ориентации компонентов систем при облучении и образованием сетчатой структуры, фиксирующей ориентацию полимерных цепей матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Ломоносова Н.В., Файзи Н.Х., Чикин Ю.А. // Пласт. массы. 1984. № 12. С. 17.
- Луховицкий В.И., Поликарпов В.В., Лебедева А.М., Лагучева Р.М., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 17. № 4. С. 835.
- А. с. 857107 СССР. // Б.И. 1981. № 31. С. 111.
- Чалых А.Е., Авдеев Н.Н., Межиковский С. М. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 6. С. 464.
- Leibler L. // Macromolecules. 1980. V.13. № 6. P.1602.
- Мунихес В.М., Кузина С.И., Кирюхин Д.П., Михайлов А.И., Баркалов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 4. С. 810.
- Задонцев Б.Г. // Реакционноспособные олигомеры, полимеры и материалы на их основе. М.: НИИТЭХим, 1981. С. 35.
- Лайус Л.А., Бессонов М.И., Адррова Н.А., Котон М.М. // Пласт. массы. 1965. № 8. С. 34.
- Эллиот А. // Инфракрасные спектры и структура полимеров. М.: Мир, 1972.
- Семенова Г.Г., Храмова Т.С. // Справочник по физикохимии полимеров. Киев: Наукова думка, 1985. Т. 3.
- Wang L.M., Porter P.S. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 9. P. 1815.
- Ломоносова Н.В., Файзи Н.Х., Плотников В.Г. // Докл. РАН. 1993. Т. 328. № 3. С. 342.
- Erman B., Flory P. // Brit. Polym. J. 1985. V. 17. № 12. P. 140.
- Erman B., Monnerie L. // Macromolecules. 1985. V. 18. № 10. P. 1985.

An IR Study of Orientation in Polymer–Oligomer Systems**N. V. Lomonosova***Karpov Institute of Physical Chemistry (Obninsk Branch), Russian Federal Research Center,
Obninsk, Kaluga oblast, 249020 Russia*

Abstract—Changes in molecular orientation by hot drawing and electron-beam irradiation of blended systems based on high-molecular-mass polystyrene and unsaturated oligomers with different degrees of thermodynamic compatibility with PS and different radiation sensitivities were studied. As the draw ratio increased, the extent of differential orientation of the polymer matrix increased, whereas the orientation of the oligomers with sufficiently long and flexible molecules was almost completed after attaining a draw ratio of four to six. A decline in the thermodynamic compatibility of the components of blends led to a decrease in the degree of differential orientation of the polymeric component. Upon electron irradiation of preliminarily drawn specimens of the blends, the degree of orientation increased with increasing absorbed dose in the range 0–100 kGy, which is due to intermolecular crosslinking of polymer chains by oligomer molecules.