

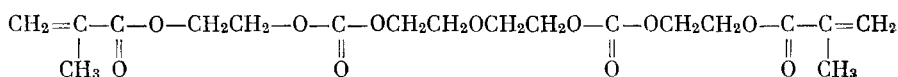
И. М. БАРКАЛОВ, А. А. БРИКЕНШТЕЙН,
член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ, Д. П. КИРЮХИН,
В. М. МУНИХЕС, А. А. РАДУГИНА

**РАДИАЦИОННОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ
ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ.
БИС-(МЕТАКРИЛОКСИЭТИЛЕНКАРБОНАТ)-
ДИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ (ОКМ-2)**

Одним из перспективных направлений прикладной радиационной химии в настоящее время является разработка процессов производства композиционных материалов и покрытий с использованием радиационно-отверждаемых полимеризационноспособных олигомеров. Существенными преимуществами радиационного отверждения являются его достаточно высокие скорости, для достижения которых не требуется повышения температуры. Интенсивные технологические исследования в этой области уже привели к созданию ряда процессов с использованием радиационного отверждения (см., например, ^(1, 2)). Важнейшим параметром, определяющим экономическую эффективность радиационного отверждения полимеризационноспособных олигомеров, является доза облучения, необходимая для обеспечения требуемой глубины отверждения. В этой связи понятны интенсивные поиски олигомеров, требующих минимальной дозы для своего отверждения.

Целью настоящей работы было исследование процесса радиационного отверждения нового класса полимеризационноспособных олигомеров — олигокарбонатметакрилатов, характеризующихся, как будет видно из дальнейшего, высокими скоростями радиационного отверждения.

Методика эксперимента. Для исследования был выбран бис-(метакрилоксиэтиленкарбонат)-диэтиленгликоля, отвечающий следующей формуле:



Мономер был синтезирован по методике ⁽³⁾ и характеризовался следующими параметрами: бромное число 67,5, удельный вес 1,21 г/см³, связанный хлор 0,1%, вязкость 270—330 спз, содержание ингибитора [бис-(3-трет.бутил-5-метил-2-оксифенил)-метана] 0,03%. Отверждение ОКМ-2 инициировали гамма-лучами ⁶⁰Со. За кинетикой радиационного отверждения ОКМ-2 следили по тепловыделению с помощью калориметрической методики ⁽⁴⁾. Навеску ОКМ-2 помещали в стеклянную калориметрическую кювету, продували ее в течение часа азотом и запаивали в атмосфере азота.

В опытах по определению теплоты полимеризации ОКМ-2 глубину превращения метакрилатных связей измеряли методом гравиметрического титрования ⁽⁵⁾.

Результаты экспериментов и их обсуждение. Для получения кинетической информации из калориметрических измерений была определена теплота, выделяющаяся при вступлении в полимеризацию всех метакрилатных связей ОКМ-2. В серии экспериментов были одновременно измерены интегральная теплота, выделившаяся при отверждении (Q), и глубина превращения метакрилатных связей ОКМ-2 (Г), измеренная

после вскрытия калориметрической кюветы. Результаты этих экспериментов приведены в табл. 1. Теплота, выделившаяся при израсходовании 100% метакрилатных связей ОКМ-2 $q=Q/\Gamma$ оказалась равной 84 ± 3 кал/г. Это значение q и использовалось в дальнейшем для получения кинетической информации калориметрических измерений.

Типичная кривая тепловыделения в процессе облучения ОКМ-2 представлена на рис. 1. Кинетические кривые, приведенные на рис. 2, рассчитывались из таких калориметрических измерений с использованием величины q и учетом инерционности калориметра ($\tau \approx 100$ сек.). При использованных дозах облучения (до $\sim 0,7$ м/рад) не удается ввести в полиме-

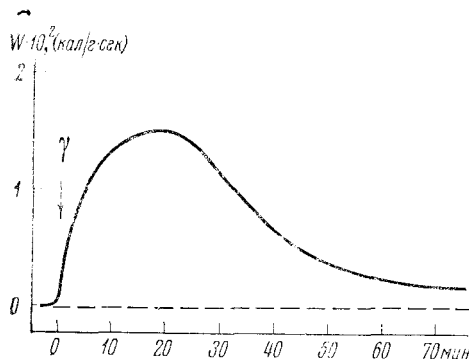


Рис. 1

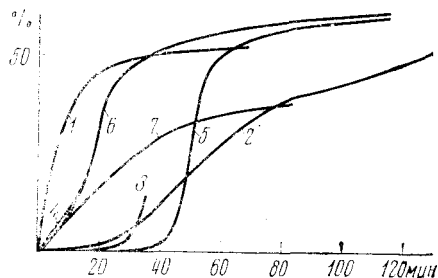


Рис. 2

Рис. 1. Калориметрическая кривая радиационного отверждения ОКМ-2. Интенсивность излучения 2 рад/сек, температура 22° С

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ОКМ-2. Интенсивность излучения: 10 рад/сек (1-4); 45 рад/сек (5, 6); 2 рад/сек (7). 1, 2, 5-7 — образцы, содержащие ингибитор; 3, 4 — без ингибитора; 2, 4, 6 — образцы, откачанные при комнатной температуре; 3, 5 — не вакуумированные; 1, 7 — барботаж N_2 ; температура 22-23° С

ризацию больше $\sim 80\%$ имеющихся в ОКМ-2 метакрилатных связей (см. табл. 1). Однако в полностью нерастворимый твердый продукт ОКМ-2 переходит уже при облучении меньшими дозами.

Присутствие кислорода воздуха при радиационном отверждении сильно ингибирует процесс и приводит к появлению индукционного периода (рис. 2, кривые 4 и 3). Ингибирующее действие 0,03% бис-(3-трет.бутил-5-метил-2-фенил)-метана, введенного в ОКМ-2 для его стабилизации после синтеза, в отсутствие кислорода сказывается слабо (ср. кривые 5 и 6 рис. 2).

Таблица 1

Условия опыта			Q, кал/г	Γ , %	$q=Q/\Gamma$, кал/г
T, °С	I, рад/сек	D · 10 ⁻³ , рад			
22	45	320	52,5	63	83
35	45	360	56,5	71	80
31	100	720	65,5	74	88
22	5	100	37,8	44	80
23	10	38	44,7	52	86
23	10	31	45,3	53	85
25	5	32	42,5	53	80
22	2	9,3	35	38	91

Наиболее воспроизводимые результаты, а также практическое отсутствие индукционного периода достигались при отверждении ОКМ-2, содержащего 0,03% ингибитора, из которого воздух удален часовым барботированием сухого азота (см. кривая 1).

Радиационный выход полимеризации ОКМ-2 в начальный период времени составляет $\sim 2 \cdot 10^5$ молек/100 эв. Это значение в 20 раз превышает радиационный выход, например, для отверждения сходного по вязкости и молекулярному весу полиэфиракрилата МБФ-1 (6). Такие высокие радиационные выходы отверждения ОКМ-2 делают его весьма перспективным для практических приложений.

Была получена зависимость скорости радиационного отверждения ОКМ-2 от интенсивности гамма-излучения для различных глубин превращения. Результаты этих измерений приведены на рис. 3. Видно, что скорость полимеризации пропорциональна интенсивности излучения в степени

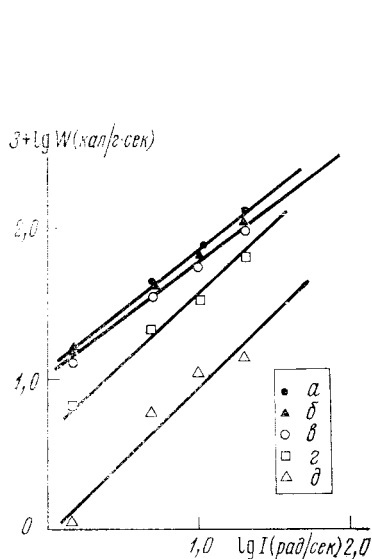


Рис. 3

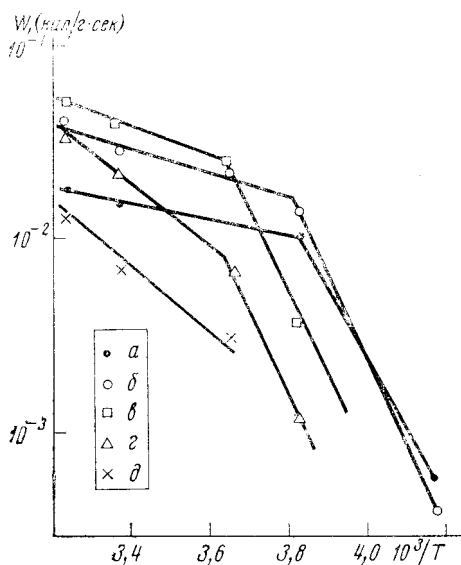


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости радиационной полимеризации ОКМ-2 от интенсивности γ -излучения при различных глубинах превращения: а — 10%; б — 20%; в — 30%; г — 40%; д — 50%

Рис. 4. Температурная зависимость скорости радиационной полимеризации ОКМ-2. Степень превращения: а — 1%; б — 2,5%; в — 30%; г — 40%; д — 50%

0,8—1,0. Важно подчеркнуть, что показатель степени мало изменяется с глубиной превращения (рис. 3). Такой характер зависимости свидетельствует о преобладании мономолекулярного обрыва кинетических цепей уже на ранних ступенях отверждения ОКМ-2, что может быть связано с пространственной изоляцией растущего активного центра. Отметим, что как для химически инициированного (7), так и для радиационного (6) отверждения полиэфиракрилатов на ранних стадиях характерен бимолекулярный обрыв.

Тот факт, что скорость радиационного отверждения ОКМ-2 возрастает пропорционально интенсивности излучения, выгоден с точки зрения возможных практических приложений, так как позволяет существенно ускорить процесс, используя ускорители электронов большой мощности.

Температурная зависимость скорости радиационной полимеризации ОКМ-2 для разных глубин превращения представлена на рис. 4. Эта зависимость получена из серии кинетических кривых, измеренных при разных температурах. Видно, что для низкотемпературной области характерно сравнительно большое значение эффективной энергии активации $E_{эф} \approx 18-20$ ккал/моль, причем это значение практически не зависит от глубины превращения. Для высокотемпературной области характерно уже существенно меньшее значение энергии активации, причем с ростом глу-

бины отверждения $E_{эф}$ возрастает (от $E_{эф} \approx 2$ ккал/моль при глубине полимеризации 1% до $E_{эф} \approx 8$ ккал/моль при 50% превращения (см. рис. 4)). Такой сложный характер температурной зависимости скорости полимеризации может быть качественно объяснен, исходя из следующих предположений. При низких температурах вследствие высокой вязкости системы обрыва полимерных цепей практически не происходит (^{8, 9}) и процесс развивается по механизму «живых» цепей. Температурная зависимость скорости полимеризации в этой области определяется температурной зависимостью константы роста. Сравнительно большая величина $E_{эф} \approx 18-20$ ккал/моль связана с диффузионным характером роста цепи.

При повышении температуры (переход в высокотемпературную область) вязкость среды падает и это приводит к двум важным следствиям: 1) существенную роль начинают играть процессы обрыва цепи и 2) скорость роста уже перестает лимитироваться диффузией. Эти факты и приводят к значительному снижению величины $E_{эф}$. Однако в этой температурной области в ходе полимеризации с ростом глубины превращения существенно возрастает вязкость среды. Это приводит к диффузионным затруднениям роста цепи и, следовательно, возрастает $E_{эф}$, что и наблюдалось на опыте (см. рис. 4).

Таким образом, наблюдавшиеся весьма высокие значения радиационных выходов позволяют рекомендовать класс олигокарбонатметакрилатов для создания композиционных материалов и покрытий с использованием радиационного отверждения, а полученные кинетические закономерности позволяют выбрать оптимальные режимы радиационного отверждения и перейти к количественным оценкам эффективности процесса.

Отделение Института химической физики
Академии наук СССР
Черноголовка Московск. обл.

Поступило
14 II 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ E. J. Aronoff, S. S. Labana, U.S.Pat., № 3 586 526; 3 586 527 и др., Оф. бюлл. США, С, 887, № 4 (1971). ² O. B. Johnson, S. S. Labana, U.S.Pat., № 3 660 144, Изобретения за рубежом, гр. 16, № 11, 68 (1972). ³ А. А. Берлин, Т. Я. Кефели и др., Авт. свид. № 215497, 1966; Бюлл. изобр., № 32 (1971). ⁴ А. А. Каплан, Д. П. Кирюхин и др., Хим. высоких энергий, т. 3, 460 (1969). ⁵ А. И. Малахов, Канд. дисс. ОИХФ, Черноголовка, 1972. ⁶ В. И. Гольданский, И. Г. Гусаковская и др., Радиационная химия полимеров, М., «Наука», 1966, стр. 98. ⁷ А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полиэфиракрилаты, «Наука», 1967. ⁸ А. И. Большаков, А. И. Михайлов и др., ДАН, т. 205, 397 (1972). ⁹ Г. С. Георгиев, А. И. Каплан и др., Высокомолек. соедин., т. 14 (А), 177 (1972).