

УДК 541(64+15)

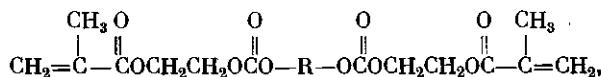
**РАДИАЦИОННОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ
бис-(метакрилоилоксизтиленкарбонат)-
ПРОПАНДИОЛА-1, 3**

*Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М.,
Шашкова В. Т., Кефели Т. Я., Берлин А. А.*

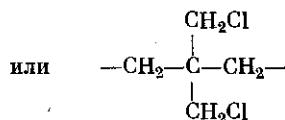
Калориметрическим методом исследована кинетика радиационного отверждения бис-(метакрилоилоксизтиленкарбонат)пропандиола-1,3 (ОКМ-8) как при непосредственном облучении, так и в режиме постэффекта. При глубинах превращения 1–40% и мощностях дозы 0,4–15 рад/сек скорость полимеризации ОКМ-8 пропорциональна мощности дозы в степени 0,9–1,0. В низкотемпературной области энергия активации процесса слабо зависит от глубины превращения ($E_{\text{акт}}=13$ –20 ккал/моль). В высокотемпературной области $E_{\text{акт}}=2$ ккал/моль при 1%-ном превращении, а при 40%-ном превращении $E_{\text{акт}}=14$ ккал/моль. При размораживании сразу же после перехода облученного ОКМ-8 из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние наблюдается интенсивная постполимеризация. Ингибирующее действие кислорода при этом оказывается только при малых дозах предварительного облучения (0,005 Мрад); при дозе $\geq 0,1$ Мрад растворенный кислород не влияет на скорость постэффекта.

В работе [1] отмечены высокие значения радиационно-химических выходов полимеризации одного из представителей олигокарбонатметакрилатов (ОКМ) – нового класса ненасыщенных олигоэфиров регулярного строения [2], а также высказаны предположения о перспективности использования ионизирующих излучений для их отверждения.

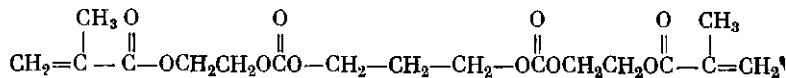
В ходе дальнейших исследований кинетических особенностей радиационной трехмерной полимеризации ОКМ представляет интерес установления влияния строения олигомерного блока олигоэфиров на основные параметры, кинетику и механизм процесса радиационного отверждения. В качестве объектов исследования целесообразно использовать ряд низших представителей олигокарбонатметакрилатов, являющихся молекулально-однородными соединениями, в олигомерные блоки которых включены фрагменты алифатической природы нормального строения, или их аналоги изостроения, или содержащие галоген, например олигомеры общей формулы



где $\text{R}=-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$,



Цель настоящей работы — исследование кинетических особенностей процесса радиационного отверждения бис-(метакрилоилоксистиленкарбонат)пропандиола-1,3 (ОКМ-8), являющегося первым представителем указанного выше ряда и имеющего формулу



Синтез ОКМ-8 осуществляли методом неравновесной низкотемпературной конденсации бис-хлорформиата пропандиола-1,3 с монометакриловым эфирем этиленгликоля в присутствии пиридина в среде хлористого метиlena. Исходные соединения были очищены дистилляцией в вакууме и идентифицированы. Константы их соответствовали литературным данным.

Строение и состав ОКМ-8 подтверждены данными элементного и физико-химического анализов, ИК-спектроскопии и методом тонкослойной хроматографии. Ниже приведены основные физико-химические характеристики олигоэфира (таблица).

Некоторые характеристики ОКМ-8

Элементный состав *, %		M^*	Бромное число, $\varepsilon/100 \text{ г}^*$	Плотность, г/см^3	n_{D}^{20}	η_{20}° , сп.вязы
C	H					
52,39/52,57	5,76/6,20	380/388,4	81,60/82,37	1,1936	1,4648	135

* В числителе — найдено, в знаменателе — вычислено.

Исследуемый олигоэфир не содержал ингибитора.

Полимеризацию инициировали γ -лучами Co^{60} . Для исследования кинетики полимеризации ОКМ-8, а также его фазового состояния использовали хорошо зарекомендовавшую себя калориметрическую методику [3]. Полимеризацию проводили в запаянной стеклянной калориметрической кювете в отсутствие кислорода воздуха.

Для количественного определения степени ненасыщенности в трехмерном полимере на основе ОКМ-8 использовали метод ИК-спектроскопии [4] с применением в качестве внутреннего эталона полосы поглощения метильных групп (1348 см^{-1}). ИК-спектры снимали на спектрофотометре UR-20. Для измерений навеску тщательно измельченного полимера размалывали с очищенным и высушенным бромистымカリем до образования однородной смеси, которую прессовали в специальной вакуумной пресс-форме под давлением $6000-8000 \text{ кг/см}^2$. После прессования образовывалась твердая, прозрачная таблетка с известной концентрацией анализируемого вещества и определенной, легко измеряемой толщиной.

Первоначально было проведено определение удельной теплоты полимеризации ОКМ-8. Для этого измеряли интегральное тепловыделение при отверждении образца ОКМ-8 до глубоких стадий превращения (60–80%). Затем для того же самого образца методом ИК-спектроскопии определяли количество израсходованных двойных связей. Сопоставление этих двух измерений в серии однотипных экспериментов и позволило определить удельную теплоту полимеризации ОКМ-8: она оказалась равной $28 \pm 2 \text{ ккал/моль}$. Данное значение удельной теплоты полимеризации использовали в дальнейшем для расчета скорости полимеризации из калориметрических измерений.

В типичном калориметрическом эксперименте измеряли изменение скорости тепловыделения во времени, связанное с полимеризацией образца ОКМ-8 в поле γ -излучения. На рис. 1 приведена серия кинетических кривых, рассчитанных из калориметрических экспериментов по полимеризации ОКМ-8 при различных температурах и мощностях дозы. Из этого рисунка видно, что для исследованных условий эксперимента доля израсходованных двойных связей не превышает $\sim 70\%$. Однако полностью нерастворимый продукт получается уже при израсходовании всего 20–30% двойных связей ОКМ-8.

Была исследована зависимость скорости радиационной полимеризации ОКМ-8 от мощности дозы (скорости инициирования) при различных глубинах превращения (1–40%). Оказалось, что во всем исследованном диапазоне мощностей дозы от 0,4 до 15 рад/сек независимо от глубины превращения скорость полимеризации пропорциональна мощности дозы в степени 0,9–1,0.

На рис. 2 представлена температурная зависимость скорости радиационной полимеризации ОКМ-8 для разных глубин превращения. При сравнительно небольших глубинах превращения (до ~20%) выделяются две области — низкотемпературная и высокотемпературная. Для низкотемпературной области характерны сравнительно большие значения эффективной энергии активации $E_{\text{eff}} \approx 13-20$ ккал/моль, причем эта величина слабо зависит от глубины превращения. Существенно меньшие значения энергии активации характерны для высокотемпературной области. С ростом глубины превращения двойных связей в этой температурной области величина E_{eff} заметно возрастает (от 2 ккал/моль при 1%-ном превращении до 14 ккал/моль при 40%-ном превращении).

Были проведены также исследования кинетики пострадиационного отверждения ОКМ-8. При глубоком охлаждении образца олигомера он

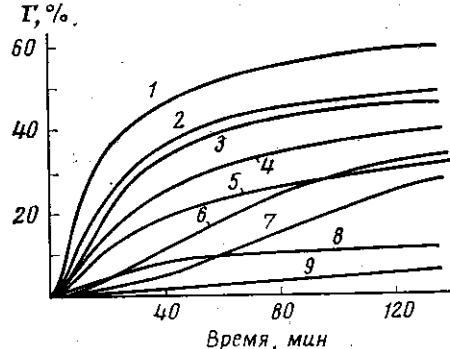


Рис. 1

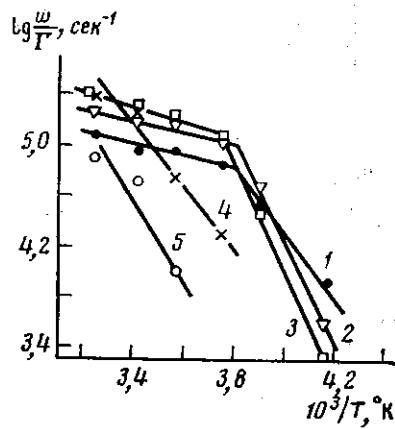


Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые радиационной полимеризации ОКМ-8 при мощности дозы γ -излучения Co^{60} (рад/сек): 1 - 5, 2 - 5, 8, 9 - 1,6; 6 - 0,8, 7 - 0,4. Температура: 1, 3, 6, 7 - 22, 2 - 36, 4 - 8, 5 - 6, 8 - 16, 9 - 33°. Г — глубина превращения

Рис. 2. Температурная зависимость скорости радиационной полимеризации ОКМ-8. Мощность дозы — 1,6 рад/сек; глубина превращения: 1 - 1, 2 - 5, 3 - 10, 4 - 30, 5 - 40%

полностью переходит в стеклообразное состояние, и на калориметрической кривой размораживания такого образца наблюдается характерное изменение теплопемкости («ступенька»), связанное с переходом из стеклообразного состояния в жидкое. При облучении γ -лучами стеклообразных образцов ОКМ-8 полимеризация их практически не происходит. Однако при размораживании в калориметре образца ОКМ-8, облученного в застеклованном состоянии, интенсивная постполимеризация наблюдается сразу же после перехода из стеклообразного состояния в жидкое. Возрастание скорости полимеризации на начальных участках калориметрических кривых постполимеризации хорошо описывается законом Аррениуса. На рис. 3 представлена трансформация начальных участков калориметрических кривых постполимеризации в аррениусовских координатах $\lg w - 1/T$ для различных доз предварительного облучения. Энергия активации, определенная из наклона этих кривых, составляет 20 ± 2 ккал/моль.

Ингибирующее действие растворенного в олигомере кислорода проявляется только при весьма малых дозах предварительного облучения. Уже при дозах предварительного облучения $\sim 0,1$ Мрад растворенный кислород не оказывает ингибирующего действия на кинетику процесса (рис. 3, кривая 3).

О полноте израсходования двойных связей олигомера при постполимеризации можно судить по зависимости от дозы интегрального тепловыделения, измеренного при размораживании облученного образца до 30°.

Эта зависимость представлена на рис. 4. Видно, что даже при весьма больших дозах предварительного облучения (~ 10 Мрад) в отверженном блоке остается до 25% неизрасходованных двойных связей.

Сопоставление интегрального тепловыделения при полимеризации ОКМ-8 с глубиной израсходования двойных связей, определенной методом

ИК-спектроскопии, позволило определить теплоту полимеризации этого олигомера. Принимая во внимание, что в молекуле ОКМ-8 содержится две метакрилатных группы, способных к независимой

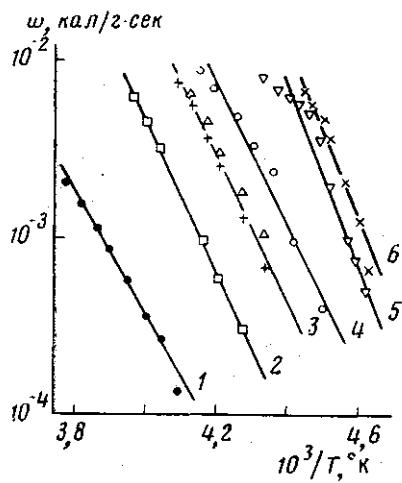


Рис. 3

Рис. 3. Температурная зависимость скорости постполимеризации ОКМ-8. Предварительное облучение при -196° ; доза, Мрад: 1 – 0,001, 2 – 0,009, 3 – 0,1 (крестики – для полимеризации в присутствии растворенного O_2), 4 – 0,37, 5 – 0,92, 6 – 1,0

Рис. 4. Зависимость глубины превращения ОКМ-8 при постполимеризации от дозы предварительного облучения при -196° . Все образцы разморожены до 30°

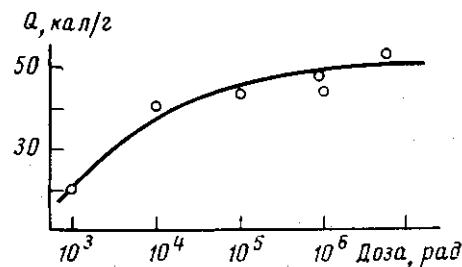


Рис. 4

полимеризации (удельная теплота полимеризации каждой 13,9 ккал/моль [5]), то определенная в настоящей работе теплота полимеризации ОКМ-8 (28 ± 2 ккал/моль) представляет вполне надежной. Использование данной величины позволило с помощью калориметрических измерений рассчитывать изменение концентрации двойных связей. Этот критерий представляется нам наиболее адекватным, поскольку встречающийся в литературе экстракционный метод определения глубины превращения полимеризационноспособных олигомеров дает резко завышенные результаты. Действительно, в образце отверженного ОКМ-8, содержащего после тщательного экстрагирования ацетоном $\sim 98\%$ нерастворимой фракции, оставалось еще 40–50% неиспользованных метакрилатных групп.

Процесс радиационного отверждения ОКМ-8, как и вообще олигомеров этого класса, протекает весьма эффективно и требует малых доз облучения. Радиационный выход полимеризации ОКМ-8 при 20° в начальный период времени составляет $\sim 10^5$ молекул/100 эв, что в 10–20 раз превышает радиационный выход отверждения сходного по вязкости и молекулярной массе олигоэфирметакрилата МБФ-1 [6]. Таким образом, малые дозы, необходимые для радиационного отверждения ОКМ-8, делают его весьма перспективным для использования на практике.

Второй важной особенностью процесса радиационной полимеризации ОКМ-8 является практически линейный рост скорости процесса с возрастанием скорости инициирования. Такой характер зависимости наблюдается уже на ранних стадиях превращения и обусловлен, видимо, пространственной изоляцией растущего активного центра. Однако для сходного класса олигомеров – олигоэфиракрилатов, также образующих трехмерную сетку, на ранних стадиях полимеризации как для химического [7], так и радиационного [8] инициирования характерен бимолекулярный обрыв.

Можно предполагать, что формально мономолекулярный обрыв кинетических цепей при полимеризации олигокарбонатметакрилатов связан с образованием ассоциатов — пачек молекул олигомеров в жидкости, так что полимеризационный процесс протекает внутри каждой изолированной пачки. Однако эта гипотеза требует дополнительной экспериментальной проверки. Следует тем не менее подчеркнуть, что факт возрастания скорости радиационного отверждения ОКМ-8 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-8 имеет сложный характер, связанный с высокой вязкостью системы при низких температурах. При низких температурах из-за высокой вязкости системы вблизи области стеклования обрыва полимерных цепей практически не происходит [9]. Температурная же зависимость скорости в этой области определяется лишь температурной зависимостью константы роста. Естественно, что в столь вязкой среде рост полимерной цепи лимитируется диффузионной подачей мономера к растущему активному центру. Именно с этим и связана сравнительно большая величина E_{eff} (13–20 ккал/моль). Поскольку даже при малых глубинах превращения реакция роста цепи находится в диффузионной области, то величина E_{eff} не будет зависеть от глубины превращения, что и наблюдается экспериментально. При более высоких температурах вязкость среды падает, и это приводит к двум важным последствиям: 1) существенную роль начинают играть процессы обрыва цепи; 2) скорость роста цепи уже не лимитируется диффузией. Оба эти факта и приводят к значительному понижению величины E_{eff} . Однако с ростом глубины превращения вязкость системы быстро возрастает. Это вновь приводит к диффузионным затруднениям роста, т. е. к росту E_{eff} , что и наблюдается на опыте.

Поскольку для ОКМ-8, как и для большинства олигомеров этого класса, характерна относительно высокая вязкость, то естественно, что при глубоком охлаждении он переходит в стеклообразное состояние. Эффективная постполимеризация ОКМ-8 при расстекловывании, как было показано ранее [8, 9], связана с тем, что трансляционная подача мономера к растущему активному центру становится достаточной лишь при переходе в переохлажденное жидкое состояние, где процесс развивается без обрыва по механизму «живых цепей». В этих условиях реакция, естественно, лимитируется диффузией мономера к растущему центру, о чем свидетельствует определенная из калориметрических кривых постполимеризации большая величина энергии активации (~20 ккал/моль) (рис. 3).

Для процесса постполимеризации ОКМ-8, так же как и для радиационной полимеризации, характерен формально мономолекулярный обрыв кинетических цепей. Действительно, из рис. 3, где представлена серия кривых температурной зависимости скорости постполимеризации, полученных для различных доз предварительного облучения, видно, что с ростом дозы процесс начинается при все более низких температурах, однако наклон прямых в аррениусовых координатах сохраняется постоянным. Рассекая семейство этих кривых при какой-либо постоянной температуре, можно получить зависимость начальной скорости процесса от дозы предварительного облучения. Оказалось, что скорость постполимеризации ОКМ-8 возрастает практически линейно с дозой предварительного облучения до доз ~1 Mrad.

Ингибирующее действие кислорода в постполимеризации сказывается только при весьма малых дозах предварительного облучения (~0,005 Mrad). При более высоких дозах ($\geq 0,1$ Mrad) растворенный кислород не влияет на скорость процесса. Этот эффект вызван возрастанием скорости инициирования, поскольку скорость инициирования в режиме

постэффекта, как показано выше, возрастает пропорционально дозе предварительного облучения.

Отделение Института
химической физики АН СССР

Поступила в редакцию
21 III 1977

Литература

1. И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунхес, А. А. Радугина, Докл. АН СССР, 222, 1357, 1975.
2. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Стронгин, Н. Л. Маршавина, Н. В. КараГиаур, А. Н. Бодрова, Ю. М. Альтшулер, Б. И. Коломазов, А. В. Ефимов, Авт. свид. 245497, 1966; Бюлл. изобретений, 1971, № 32.
3. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Химия высоких энергий, 3, 460, 1969.
4. М. М. Могилевич, Кандидатская диссертация, Иваново, ИХТИ, 1963.
5. S. Ekegren, O. Öhrn, K. Granath, P. Kinell, Acta chem. scand., 4, 126, 1950.
6. В. И. Гольданский, И. Г. Гусаковская, Е. В. Егоров, Г. В. Королев, В. Б. Рапопорт, Радиационная химия полимеров, «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. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, 205, 397, 1972.
9. Г. С. Георгиев, А. М. Каплан, В. П. Зубов, И. М. Баркалов, В. Н. Гольданский, В. А. Кабанов, Высокомолек. соед., A14, 177, 1972.

RADIATION CURING OF *bis*-(METHACRYLOYLOXYETHYLENE CARBONATE)-PROPANEDIOL-1,3

*Kim I. P., Kiryukhin D. P., Barkalov I. M., Shashkova V. T.,
Kefeli T. Ya., Berlin A. A.*

Summary

The kinetics of the radiation curing of *bis*-(methacryloyloxyethylene carbonate)-propanediol-1,3 (OCM-8) under the direct and post-irradiation and the posteffect was studied by the calorimetric technique. At conversion range 1–40% and various dose rates (0,4–15 rad/sec) the rate of OCM-8 polymerization is proportional to the dose rate in the power 0,9–1,0. The activation energy of the process is poorly dependent on the conversion in the low temperature range and $E_{eff}=13\text{--}20$ kcal/mole. At the elevated temperature $E_{eff}=2$ kcal/mole at 1% conversion and 14 kcal/mole at 40% conversion. The intensive postpolymerization when sample of the irradiated OCM-8 is passing from glass into the liquid state is observed. The inhibiting action of the oxygen takes place at low dose of preirradiation (0,005 mrad), while oxygen soluble in the system doesn't influence on the posteffect rate at the dose $\geqslant 0,1$ mrad.
