

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1980

УДК 541(15+64)

РАДИАЦИОННОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ И ОЛИГОКАРБОНАТМЕТАКРИЛАТОВ

Прищепа Н. Д., Хоромская В. А., Ширяева Г. В.,

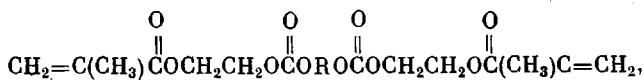
Кефели Т. Я., Берлин А. А.

С целью понижения дозы облучения на источниках ^{60}Co и ускорителе электронов в композициях с олигоэфирметакрилатами (МДФ) использовали олигокарбонатметакрилаты (ОКМ). Как показали результаты исследований, решающим фактором, влияющим на скорость полимеризации композиций, является размер олигомерного блока ОКМ, а также его концентрация. При определенных количествах МДФ в композициях с олигокарбонатметакрилатом показатель микротвердости покрытий превышает соответствующий показатель пленок на основе ОКМ.

Поскольку радиационно-химический способ отверждения лакокрасочных покрытий находит все большее применение в промышленности [1, 2], внимание исследователей направлено на разработку новых композиций, учитывающих специфику отверждения этим способом. Важнейшим параметром, определяющим экономическую эффективность радиационного отверждения олигомеров, является доза облучения, необходимая для обеспечения требуемой глубины отверждения. В этой связи понятны поиски олигомеров и их композиций, требующих минимальной дозы для их отверждения.

Наше внимание привлекли олигокарбонатметакрилаты (ОКМ) – вещества, отверждающиеся при незначительных дозах [3]. Использовали их в композициях с производимыми в промышленном масштабе α, ω -метакрилоил-(бис-диэтиленгликоля)фталатом (МДФ-1) и его более высокомолекулярным аналогом МДФ-2. Эти олигоефиракрилаты, как будет видно дальше, требуют для отверждения значительно больших доз облучения и, кроме того, характеризуются невысокими значениями предельной величины содержания гель-фракции.

Исследованные ОКМ имеют общую формулу



где R = $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ (бис-(метакрилоилоксиэтиленкарбонат) этиленгликоля (ОКМ-1)), $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (бис-(метакрилоилоксиэтиленкарбонат) диэтиленгликоля (ОКМ-2)), $-(-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ (бис-(метакрилоилоксиэтиленкарбонат) тетраэтиленгликоля (ОКМ-4)).

Синтез ОКМ и их основные свойства описаны ранее [4, 5]. Вязкость ОКМ-1, ОКМ-2 и ОКМ-4 равна соответственно 270, 310, 300 сст. МДФ-1 использовали из заводской партии, МДФ-2 синтезировали в лаборатории [6].

Полимеризацию систем осуществляли с помощью γ -лучей на источнике ^{60}Co (в блоке) или при действии ускоренными электронами на покрытия в атмосфере инертного газа. В случае отверждения на источнике ^{60}Co измеряли электропроводность композиций. О скорости отверждения каждой системы судили по наклону кривых зависимости логарифма удельного сопротивления $\lg \rho_v$ от дозы облучения на участках максимального изменения [7]. О кинетике отверждения покрытий на ускорителя электронов судили по изменению их гель-фракции, определяемой с по-

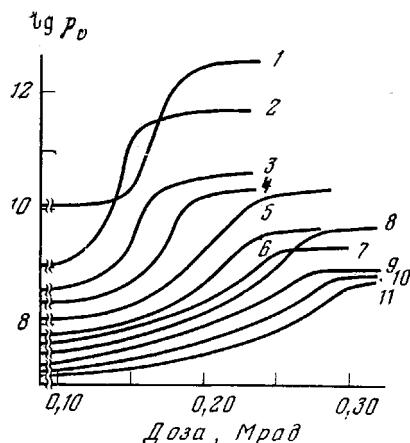


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость логарифма удельного объемного сопротивления от дозы облучения для системы МДФ-1 — ОКМ-1

Содержание МДФ-1 в композиции, вес.%: 1 — 0, 2 — 10, 3 — 20, 4 — 30, 5 — 40, 6 — 50, 7 — 60, 8 — 70, 9 — 80, 10 — 90, 11 — 100. Интенсивность излучения 56 р/с; 30°

Рис. 2. Зависимость твердости покрытий от дозы облучения, полученных на основе систем МДФ-1 — ОКМ-2 (а), МДФ-2 — ОКМ-1 (б) и МДФ-2 — ОКМ-2 (в) на ускорителе электронов

а: содержание МДФ-1 в композиции, вес.%: 1 — 100, 2 — 90, 3 — 80, 4 — 60, 5 — 40, 6 — 20, 7 — 0; б: содержание МДФ-2, вес.%: 1 — 100, 2 — 80, 3 — 40, 4 — 20, 5 — 0; в: содержание МДФ-2, вес.%: 1 — 100, 2 — 80, 3 — 60, 4 — 40, 5 — 20, 6 — 0. Интенсивность излучения 9,8 Мрад/мин; толщина покрытия 200 мкм

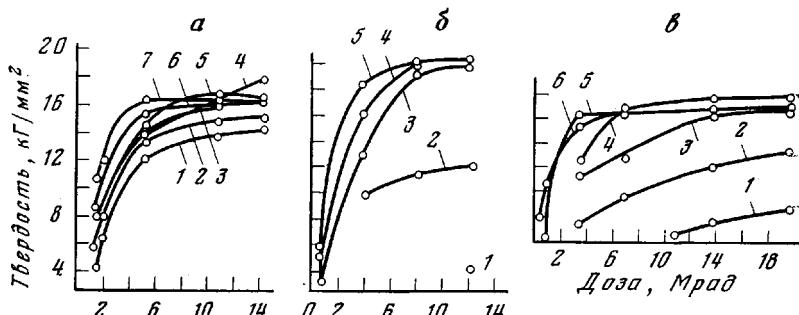


Рис. 2

мощью исчерпывающей экстракции ацетоном в аппарате Сокслетта, а также величине объемной микротвердости, измеряемой на приборе ПМТ-3 [8]. Относительная погрешность измерения составляла 5%.

Исходя из зависимостей $\lg \rho_0$ от дозы облучения (рис. 1), для каждой композиции рассчитывалась величина $\lg \rho_0$: доза, характеризующая скорость ее отверждения. Поскольку целью работы являлось увеличение скорости отверждения олигомеров МДФ при добавлении к ним олигокарбонатметакрилатов, значения $\lg \rho_0$: доза для каждой композиции были отнесены к соответствующему значению, установленному для олигомера МДФ. Полученная таким образом величина α означает, во сколько раз скорость отверждения композиции на основе МДФ и ОКМ превышает скорость отверждения олигомера МДФ.

В таблице приведены значения α для системы МДФ-1 и ОКМ.

Как видно из таблицы, введение даже 60 вес.% ОКМ-1 не приводит к увеличению скорости отверждения композиций с МДФ-1. Лишь при содержании ОКМ-1 80—90 вес.% величина α становится равной 3,0 и 5,5 соответственно.

Скорость отверждения композиций МДФ-1 и ОКМ-2 возрастает в 1,7 раза (по сравнению с МДФ-1) при уже гораздо меньшем содержании ОКМ-2 (20 вес.%). При дальнейшем повышении концентрации ОКМ-2 до 90 вес.% величина α также возрастает и становится равной 5,7.

Самый значительный эффект достигается в случае применения в качестве второго компонента в композиции с МДФ-1 ОКМ-4. При введении лишь 10 вес.% ОКМ-4 скорость отверждения композиции возрастает в 2 раза. При содержании 50 и 90 вес.% ОКМ-4 величина α становится равной 6 и 10 соответственно.

Решающим фактором, влияющим таким образом на скорость отверждения композиций МДФ-1 с ОКМ-1, ОКМ-2 и ОКМ-4, является не скорость отверждения каждого отдельного олигокарбонатметакрилата. Если бы это было так, значения α , относящиеся к композициям с ОКМ-2, превышали бы соответствующие значения, относящиеся к композициям с ОКМ-4 ($\alpha_{OKM-2} = 23 > \alpha_{OKM-4} = 20$). По-видимому, увеличение длины олигомерного блока каждого последующего члена ряда (для ОКМ-1, ОКМ-2 и ОКМ-4 эти величины равны соответственно 19,4; 23,0; 30,2 Å) приводит, как это было установлено и для олигоэфираметакрилатов [6], к увеличению гибкости моле-

Значения α для систем МДФ-1 – ОКМ

Олиго-карбонат-метакрилат	Содержание ОКМ в композиции с МДФ-1, вес. %	α	Олиго-карбонат-метакрилат	Содержание ОКМ в композиции с МДФ-1, вес. %	α	Олиго-карбонат-метакрилат	Содержание ОКМ в композиции с МДФ-1, вес. %	α
OKM-1	10	1,0	OKM-2	10	1,0	OKM-4	10	2,0
	20	1,0		20	1,7		20	2,0
	30	1,0		30	1,7		30	1,7
	40	1,0		40	2,0		40	3,0
	50	1,0		50	2,0		50	6,0
	60	1,0		60	2,4		70	6,5
	80	3,0		70	3,5		80	6,0
	90	5,5		80	3,6		90	10,0
	100	13,0		90	5,7		100	20,0
				100	23,0			

кул и эластичности полимерной сетки и в конечном итоге к росту реакционной способности на глубоких стадиях отверждения.

Следует отметить высокую скорость отверждения олигокарбонатметакрилатов. Введение в них 10 вес. % МДФ-1 приводит к уменьшению скорости отверждения в 2–4 раза (таблица). Это еще раз свидетельствует о том, что ОКМ являются структурированными системами с значительным межмолекулярным взаимодействием [5]. По-видимому, введение олигомера МДФ-1 в исследуемые ОКМ приводит к нарушению надмолекулярной структуры и кинетически выгодного расположения ненасыщенных групп в олигокарбонатметакрилатах, что обусловливает снижение их скорости полимеризации.

На ускорителе электронов отверждались композиции на основе МДФ-1 и ОКМ-2. Толщина покрытий составляла 200 мкм. Увеличение содержания ОКМ-2 в системе приводит к возрастанию показателя предельной величины гель-фракции. Для случая отверждения олигомера ОКМ-2 эта величина равна 99–100% и достигается при дозе 2–3 Мрад. Устойчивое плато по твердости достигается лишь при 5 Мрад (рис. 2, а). Запаздывание в возрастании этого показателя от изменения величины гель-фракции, вероятнее всего, объясняется дальнейшей полимеризацией по двойным связям метакрилатных групп, уже включенных в трехмерную сетку.

Данные рис. 2, а позволяют прийти к заключению, что наименьшими значениями показателя твердости в пределах доз облучения опыта (до 14 Мрад) обладают покрытия на основе МДФ-1, а наибольшими — покрытия на основе ОКМ-2. Значения твердости покрытий на основе смесей МДФ-1 и ОКМ-2 до определенной дозы находятся между соответствующими значениями показателей для МДФ-1 и ОКМ-2. При опытных дозах облучения (до 14 Мрад) предельной твердости покрытий на основе МДФ-1 и его композиции с 10–40 вес. % ОКМ-2 достигнуто не было. Начиная с 7–8 Мрад происходит медленное, но все же возрастание показателя твердости, причем он до определенной дозы для всех композиций не превышает показателя твердости покрытий ОКМ-2.

Несколько неожиданным является тот факт, что при определенной дозе облучения величины твердости покрытий на основе композиций МДФ-1 с 40–60 вес.% ОКМ-2 становятся большими, чем у покрытий на основе такой высокоструктурированной системы, как ОКМ-2. Эта разница в показателях твердости не исчезает и при прогревании образцов в течение 3 час при 80°. Твердость покрытий на основе олигомера МДФ-1, композиции, содержащей 40 вес.% ОКМ-2 и 60 вес.% МДФ-1, и олигомера ОКМ-2 до и после прогревания составляла соответственно 14,5 и 17,6; 18,3 и 18,9; 16,1 и 17,4 кГ/мм².

Обращает на себя внимание и тот факт, что доструктурированию при прогревании меньше всего подвергается отверженное покрытие на основе композиции 40 вес.% ОКМ-2 и 60 вес.% МДФ-1 и больше всего — на основе олигомера МДФ-1.

На основании данных, полученных при отверждении покрытий на ускорителе электронов, можно сделать следующие выводы.

Для образования максимально сплошной трехмерной структуры МДФ-1 необходима значительная доза облучения.

Для образования трехмерного полимера ОКМ-2 необходима небольшая доза облучения. Однако благодаря регулярности в расположении молекул олигомера, образуется жесткая трехмерная сетка, в которой могут оставаться непрореагировавшие функциональные группы. В этом случае увеличение дозы облучения не приводит к желаемому результату. Частичное доструктурирование происходит только при прогревании образца.

Добавление к МДФ-1 олигомера ОКМ-2, по-видимому, приводит к увеличению количества прореагировавших функциональных групп. До определенного содержания ОКМ-2 в композиции это будет выражаться в увеличении твердости образовавшихся покрытий. Однако при дальнейшем возрастании содержания ОКМ-2 твердость покрытий вновь уменьшается до величины твердости покрытий на основе одного ОКМ-2.

При отверждении на источнике ⁶⁰Со систем на основе МДФ-2 и олигокарбонатметакрилатов оказалось, что ОКМ-1 не влияет на скорость отверждения композиций во всем диапазоне концентраций. Применение же ОКМ-2 в количестве 10–40 вес.% приводит к возрастанию скорости отверждения систем ($\alpha=1,5$). При значительном содержании ОКМ-2 (80 вес.%) $\alpha=3,2$. Таким образом, и в этом случае можно констатировать, что увеличение длины олигомерного блока у ОКМ приводит к возрастанию скорости отверждения композиций с олигозифирокрилатами.

Зависимости глубины отверждения покрытий на основе композиций МДФ-2 с ОКМ-1 и ОКМ-2, полученные при их облучении на ускорителе электронов, аналогичны выше приведенным для систем МДФ-1 и ОКМ-2: с возрастанием содержания ОКМ в композиции увеличивается предельная глубина отверждения.

Если в случае системы МДФ-1 и ОКМ-2 длина олигомерных блоков практически одинакова у обоих компонентов, то при использовании олигомеров МДФ-2 и ОКМ-1 разница в этих величинах составляет 16,2 Å, а в случае системы МДФ-2 и ОКМ-2 — 12,6 Å. Введение в олигокарбонатметакрилаты МДФ-2 с гораздо более длинным и гибким олигомерным блоком должно было бы привести при отверждении к образованию более рыхлой структуры, а это в свою очередь — к уменьшению твердости. Однако, как можно видеть из рис. 2, б и в, и при использовании этих систем покрытия, содержащие в своем составе 20, 40, 60 вес.% МДФ-2, облученные определенной дозой (12–14 Мрад), приобретают твердость, одинаковую или даже превышающую твердость покрытий на основе олигомеров ОКМ-1 или ОКМ-2.

Из приведенных данных следует, что при некоторых оптимальных соотношениях исследуемых олигомеров и достаточно высокой степени спшивания их при сополимеризации создаются благоприятные условия для формирования пространственно-сетчатой структуры сополимеров, в которой реа-

лизуются одинаковые или более высокие прочностные свойства (в данном случае твердость) по сравнению со значениями твердости для гомополимера ОКМ-2, отверждённого в тех же условиях.

Установленная закономерность несомненно представляет практический интерес.

Таким образом, показано, что олигокарбонатметакрилаты ОКМ-1 и ОКМ-2 при отверждении в исследуемых условиях образуют достаточно жесткую полимерную матрицу, в которой могут содержаться непрореагировавшие функциональные группы. Введение некоторых типов олигоэфиров из класса олигоэфиракрилатов в исследуемые ОКМ приводит, по-видимому, к изменению надструктурных образований последних и в результате — к уменьшению скорости отверждения системы, но в то же время обеспечивает более высокую степень превращения реакционноспособных групп и модификацию структуры полимера.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
16 XI 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. D. E. Harmer, D. S. Ballantine, Chem. Engng., 78, 91, 1971.
2. K. G. McLaren, Proc. Roy. Austral. Chem. Inst., 37, 340, 1970.
3. И. М. Баркалов, А. А. Брикенштейн, В. И. Гольданский, Д. П. Кирюхин, В. М. Мунхес, А. А. Радугина, Докл. АН СССР, 222, 1357, 1975.
4. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. М. Стронгин, Н. Л. Маршавина, Ю. М. Альтшуллер, Б. И. Коломазов, А. В. Ефимов, Н. В. Карапиця, А. Н. Бодрова, Авт. свид. 215497, 1966; Бюлл. изобретений, 1971, № 32, 209.
5. А. А. Берлин, Л. А. Сухарева, Т. Я. Кефели, Н. Л. Маршавина, Л. М. Крылова, Н. Г. Тараскина, Высокомолек. соед., A18, 432, 1976.
6. А. А. Берлин, Т. Я. Кефели, Г. В. Королев, Полизифиракрилаты, «Наука», 1967, стр. 72.
7. R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., 37, 305, 1959.
8. М. И. Калякина, Лабораторный практикум по испытанию лакокрасочных материалов и покрытий, «Химия», 1977, стр. 65.

RADIATION HARDENING OF OLIGOETHERACRYLATES AND OLIGOCARBONATE METHACRYLATES COMPOSITIONS

*Prtshchepa N.D., Khoromskaya V.A., Shirayayeva G.V.,
Kefeli T.Ya., Berlin A.A.*

Summary

To decrease the irradiation dose from ^{60}Co sources and electrons accelerator in the process of hardening of oligoethermethacrylates (MDF) oligocarbonate methacrylates (OCM) have been used. It has been shown that the main factor affecting the rate of polymerization in compositions is the length of oligomer block of OCM and its concentration. At a certain content of MDF in compositions with OCM the microhardness index of coatings is higher than the corresponding index of OCM films.