

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1980

УДК 541(64+14)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОТООТВЕРЖДЕНИЯ ИЗОЦИАНАТСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОМЕРОВ

**Матюшова В. Г., Шевчук А. В., Доценко В. П.,  
Мельникова С. Л.**

Методами ЭПР, ИК-спектроскопии и ГЖХ исследована фотополимеризация композитов из смесей олигомеров, содержащих свободные изоцианатные группы, и виниловых мономеров. Показано, что в процессе облучения изоцианаты инициируют гомополимеризацию виниловых мономеров, входя при этом в полимерную цепь и выполняя роль теломера. На примере олигомерного дизоцианата и ряда эфиров акриловой и метакриловой кислот получены пленочные материалы, исследованы их физико-механические свойства.

В фотоотверждаемых композиционных материалах, используемых для получения покрытий, лаков, красок, рельефных изделий и др., широко применяются уретановые олигомеры, содержащие в своей структуре свободные изоцианатные группы [1, 2]. После отверждения таких олигомер-мономерных составов образуются материалы, характеризующиеся высокими физико-механическими показателями, однако процесс их отверждения изучен недостаточно полно.

Цель настоящей работы — исследование процесса фотополимеризации композитов из смеси олигомеров, содержащих свободные изоцианатные группы, и виниловых мономеров.

В ряде работ [3, 4] было показано, что дизоцианаты даже при комнатной температуре сополимеризуются с виниловыми мономерами в присутствии таких катализаторов, как триэтиламин, триэтаноламин, 1,4-диазобицикло-2,2,2-октан и др. В литературе нет сведений относительно того, проходят ли подобные реакции при облучении УФ-светом в отсутствие катализаторов. Для исследования возможности взаимодействия ароматических изоцианатов с виниловыми мономерами при облучении УФ-светом мы изучили модельную систему стирол : фенилизоцианат.

Исследования проводили в присутствии фотоинициатора метилового эфира бензона (МЭБ), очищенного многократным переосаждением из этилового спирта. Чистоту МЭБ контролировали по УФ-спектрам, которые регистрировали на приборе СФ-4А в диапазоне 220—400 нм.

Фенилизоцианат (ФИ) и стирол очищали многократной перегонкой в вакууме (для ФИ т. кип. 162°,  $n_D^{20}$  1,5360; для стирола т. кип. 144°,  $n_D^{20}$  1,5469). Макродизоцианат (МДИ), представляющий собой продукт взаимодействия олигодиэтиленгликольадипината молекулярной массы 800 и смеси изомеров 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианата, получен по методике, описанной в работе [5]. В качестве ненасыщенной компоненты фотополимеризующейся композиции использовали метилметакрилат,  $\alpha,\omega$ -диметакрилаттриэтиленгликоля (ТГМ-3) и триакрилат trimethylolpropана (ТАТМП), полученного конденсацией 1 моля trimethylolpropана с 3 молями акриловой кислоты в присутствии 0,01 моля серной кислоты (выделяющуюся воду отгоняли азеотропной отгонкой с бензолом).

Кинетику образования парамагнитных частиц в процессе облучения изучали на приборе JES-ME-3X фирмы «Jeol» при использовании в качестве стандарта  $Mn^{2+}$ . Для этого исследуемые вещества ФИ + стирол в отсутствие и в присутствии МЭБ при концентрации 0,036 M помещали в ампулы и на высоковакуумной установке путем многократного замораживания и размораживания откачивали воздух до оста-

точного давления  $10^{-5}$  tor. Запись спектров проводили при  $-140^\circ$ . Образцы облучали непосредственно в резонаторе прибора фильтрованным УФ-светом (365 нм) лампы ДРШ-1000 с системой собирающих линз. Величину дозы определяли экспозиметром КАЭ-1. Полосу с длиной волны 365 нм выделяли комбинацией фильтров УФС-8 и ЗС-3 [6]. Относительную концентрацию парамагнитных частиц определяли из соотношения

$$I_{\text{отн}} = \frac{I}{I_c} \cdot 100\%,$$

где  $I$  — интенсивность сигнала ЭПР исследуемого вещества, м.м.;  $I_c$  — интенсивность сигнала ЭПР стандарта  $\text{Mn}^{+2}$ , м.м.

ИК-спектры полимеров записывали на спектрофотометре UR-20 в виде таблеток с КВг в диапазоне  $700$ — $3300$  см $^{-1}$ .

Для исследования полимера, полученного в ходе УФ-облучения, смесь ФИ со стиролом помещали в эквимольном соотношении в ампулу, откачивали воздух на высоковакуумной установке, как и в случае записи ЭПР-спектров, и облучали нефильтрованным светом лампы ДРШ-1000 на расстоянии 50 см в течение 50 час. Концентрация МЭБ во всех случаях составляла 0,036 М. Во избежание нагревания ампулы охлаждали потоком воздуха. Полученный полимер многократно пересаживали петролейным эфиром из раствора в бензоле, предварительно осущенном и свежеперегнанном.

Для приготовления фотополимеризующейся композиции на основе МДИ последний совмещали с одним из мономеров (олигомеров) и перемешивали до полного взаимного растворения с последующим вакуумированием. Полученную прозрачную жидкость заливали в кассету из двух плоскопараллельных стекол и облучали с двух сторон в течение 10 мин люминесцентными лампами ЛУФ-80 на расстоянии 10 см. Величина энергетической экспозиции составляла при этом 1400 дж/см $^2$ . Прозрачные пленки толщиной 0,8 м.м испытывали спустя 10 суток после облучения. Прочностные характеристики материалов определяли на разрывной машине МРС-500 при скорости растяжения 60 м.м/мин. Образцы для эксперимента имели форму полосок с длиной рабочего участка 40 и шириной 4 м.м. Содержание гель-фракций с определяли экстракцией измельченных образцов ацетоном в течение 7 час, а плотность  $\rho$  — методом гидростатического взвешивания.

Хроматограммы записывали на хроматографе «Хром-4» с пламенно-ионизационным детектором. Для улавливания летучих продуктов перед хроматографической колонкой устанавливалась форколонка — специальный вкладыш в устройство для ввода пробы, на  $2/3$  заполненный стекловатой. Для анализа использовали 36%-ный бензольный раствор продукта, образующегося при УФ-облучении смеси стирола и ФИ в присутствии МЭБ (I), а также золь-фракции продукта взаимодействия ММА и МДИ (II). Разделение и количественный анализ летучих компонентов продукта I осуществляли на колонке с полифениловым эфиром при  $120^\circ$ , а II — на колонке с триэтиленгликолем при  $60^\circ$ . Температура дозатора в обоих случаях составляла  $200^\circ$ . Параметры хроматографических колонок  $2,5 \text{ м} \times 3 \text{ м.м}$ . В качестве твердого носителя использовали хромосорб G зернением 30—60 меш; газ-носитель — аргон, скорость которого составляла 40 м.м/мин. Для количественной оценки содержания мономеров в анализируемых системах использовали метод абсолютной калибровки [7]. Искусственные смеси для хроматографии готовили разбавлением исходных веществ бензолом. Объем вводимых проб во всех случаях составлял 1—2 мл.

Как показал эксперимент, при облучении стирола и ФИ УФ-светом длиной волны 365 нм сигнал ЭПР не наблюдается, так как в указанной области эти вещества оптически прозрачны. Максимум поглощения стирола находится при 280—320 нм, а ФИ — при 250—280 нм. Однако введение в систему МЭБ, который в области 310—370 нм имеет плато поглощения низкой интенсивности, приводит к тому, что при облучении образуются парамагнитные частицы, кинетика накопления которых приведена на рис. 1. Количество парамагнитных частиц возрастает по мере увеличения времени облучения, скорость образования их в системе ФИ+МЭБ значительно выше (кривая 1), чем в системе стирол+МЭБ (кривая 2). При облучении в течение 30 мин (величина поглощенной энергии составляет 3000 дж/см $^2$ ) относительное содержание парамагнитных частиц в первой системе 8, а во второй  $\sim 1\%$ . Аналогичная зависимость наблюдается и при облучении нефильтрованным светом, но интенсивность сигналов выше в 6—8 раз.

При облучении МЭБ как фильтрованным, так и нефильтрованным светом образуются свободные радикалы, суммарный сигнал ЭПР которых имеет форму широкого синглета. Аналогичный сигнал был получен и при

облучении системы стирол+МЭБ. Сигнал же смеси ФИ+МЭБ представляет собой несимметричный триплет (рис. 2).

Можно предположить, что при облучении ФИ УФ-светом в присутствии МЭБ образуются свободные радикалы, или же ФИ, поглощая квант энергии, переходит в возбужденное состояние, которое фиксируется на спектрах ЭПР в виде несимметричного триплета. Необходимо отметить,

Рис. 1. Кинетика образования парамагнитных частиц при облучении систем: 1 — ФИ+МЭБ, 2 — стирол + + МЭБ

Рис. 2. Сигнал ЭПР системы ФИ + + МЭБ, полученный при УФ-облучении

Рис. 3. Хроматограмма смеси ФИ + + стирол + МЭБ: 1 — ФИ, 2 — стирол, 3 — бензол

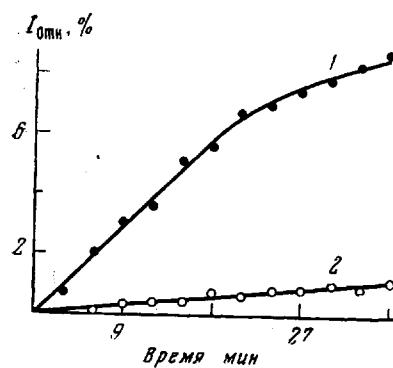


Рис. 1

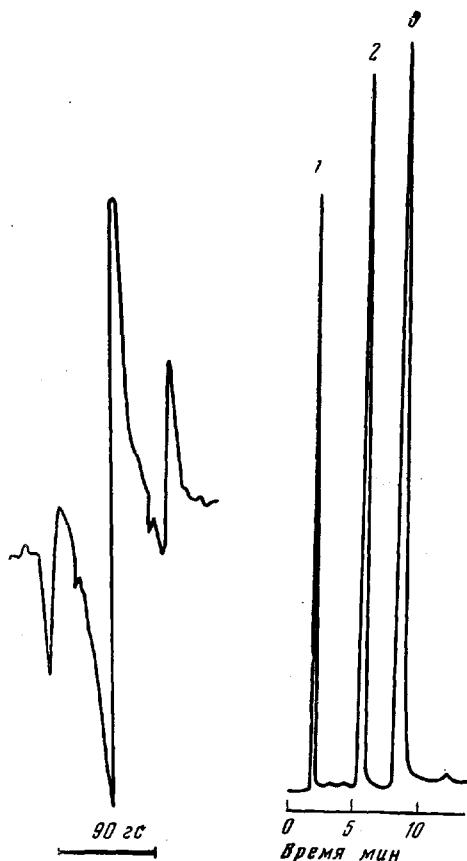


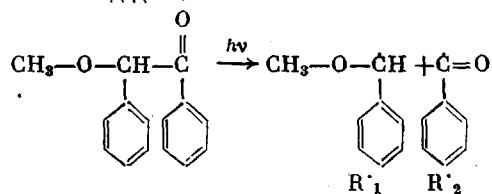
Рис. 2

Рис. 3

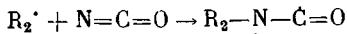
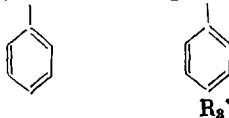
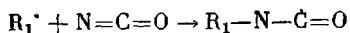
что парамагнитные частицы, обнаруженные в процессе облучения МЭБ, а также систем стирол+МЭБ и ФИ+МЭБ, обладают высокой интенсивностью, так как при 20° ни в одном из случаев определить их не удалось.

В случае, если при облучении ФИ образуются свободные радикалы, получение их, по-видимому, происходит за счет взаимодействия радикалов МЭБ с молекулами ФИ, который при этом сохраняет свою свободную валентность. Исходя из структуры ФИ, можно предположить, что при этом происходит раскрытие двойной связи N=C в изоцианатной группе. Схему образования свободных радикалов в присутствии МЭБ можно представить следующим образом.

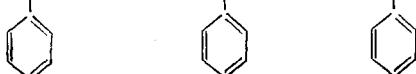
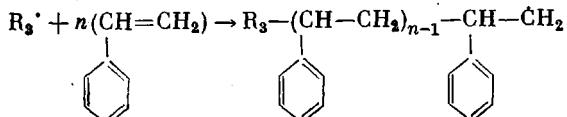
#### 4. Диссоциация МЭБ под действием УФ-света



## 2. Взаимодействие свободных радикалов МЭБ с ФИ



Активные радикалы  $R_3 \cdot$  и  $R_4 \cdot$  способны инициировать гомополимеризацию стирола



При этом обрыв растущей цепи может происходить либо за счет реакции диспропорционирования радикалов стирола, либо за счет взаимодействия их с активным радикалом ФИ. В последнем случае ФИ является агентом передачи цепи, выступая в роли телогена. Вот почему при облучении смеси стирола и ФИ не образуется гомополимер стирола высокой молекулярной массы с большим выходом.

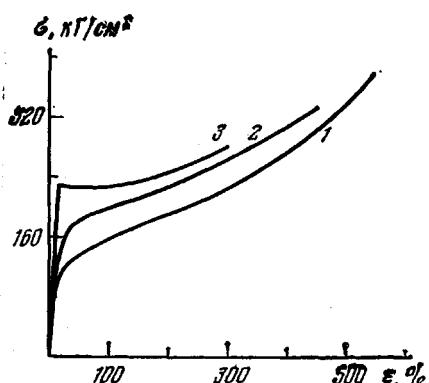


Рис. 4. Диаграмма растяжения свободных пленок, полученных на основе МДИ и различном содержании ММА:  
1 - 50, 2 - 60, 3 - 80 %

систем, в которых один продукт способен по механизму, другой — по ионному [8].

Этим можно объяснить и довольно низкую степень превращения ФИ по сравнению со стиролом, определенную методом ГЖХ. На рис. 3 приведена хроматограмма реакционной смеси ФИ+стирол+МЭБ после облучения. Рассчитанное содержание компонентов по площадям пиков с введением поправочных коэффициентов, полученных при анализе искусственных смесей, показало, что в процессе облучения на каждые 15 молей стирола израсходовалось лишь 2 моля ФИ. Несколько заниженный выход полимера, определенный весовым методом (около 20%), по сравнению с ГЖХ (25%) свидетельствует о том, что часть низкомолекулярных продуктов реакции вымывается при переосаждении полимера.

На примере фотополимеризующейся композиции, состоящей из МДИ и ММА, методом ГЖХ было показано, что полученные пленки после УФ-облучения не содержат остаточного ММА, что свидетельствует о его полном превращении в процессе облучения. ИК-спектры высажденной из рас-

твора золь-фракции в дихлорэтане показали, что в пленке содержится только гомополимер ММА, распределенный в сетчатом полимере. Наличие гель-фракции (50–60%) является подтверждением предположения о том, что часть ММА при отверждении принимает участие в образовании сетчатой структуры путем обрыва растущей цепи ПММА на МДИ. Кроме того, сетчатый полимер может частично образоваться за счет поверхностного контакта с влагой воздуха, а также при диффузии влаги воздуха при хранении образца. Высокие выходы гель-фракции (95–96%) материалов,

**Зависимость физико-механических и физико-химических свойств отверженных материалов от состава фотополимеризующихся композиций**

Мономер или олигомер	Содержание мономера или олигомера, %	<i>E</i>	$\sigma_p$	$\varepsilon_p$ , %	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>	$c$ , %
		$\kappa\Gamma/\text{см}^2$				
ММА	50	1320	380	550	1,24	61
	60	1550	340	450	1,23	57
	80	1630	280	300	1,23	51
ТГМ-3	50	1080	360	200	1,26	95
	80	1840	320	90	1,26	95
	100	2710	290	70	1,26	92
ТАТМП	50	1900	290	80	1,26	96
	80	2020	240	40	1,26	95
	100	2500	230	20	1,26	95

содержащих в составе ТГМ-3 или ТАТМП, связаны со способностью их образовывать сетчатую структуру.

На рис. 4 приведена диаграмма растяжения пленок, полученных при различном содержании ММА. Общим для всех кривых является наличие начального крутого участка и пологой части кривой. По мере роста деформации образцов наблюдается образование «шейки» и ее «посеребрение», вызванное, по-видимому, наличием в зоне высокой ориентации большого количества мелких трещин [9]. Высокие значения модулей упругости, определенные из кривых растяжения, а также большие разрывные удлинения свидетельствуют о том, что при деформировании для них характерно появление вынужденноэластической деформации. Это и подтверждает тот факт, что ранее деформированные образцы принимают первоначальные размеры после нагревания или длительного хранения. Низкий выход гель-фракции и пониженная плотность материалов в случае использования в качестве непредельного мономера ММА по сравнению с пленками, в состав которых входят ТГМ-3 и ТАТМП, свидетельствуют о значительной рыхлости структуры.

Необходимо отметить, что диаграммы растяжения пленок, полученных из фотополимеризующихся композиций, в состав которых введен ТГМ-3 или ТАТМП, имеют вид, аналогичный диаграммам растяжения материалов с ММА. Положение кривых растяжения показывает, что во всех случаях изменение содержания ненасыщенной составляющей в составе такой композиции приводит к закономерному изменению физико-механических показателей (таблица).

Как видно из таблицы, для всех материалов увеличение содержания ненасыщенного мономера (олигомера) приводит к уменьшению относительного удлинения при разрыве и повышению модуля упругости. Это влияние в большей мере сказывается в случае использования ТГМ-3 и ТАТМП, так как они обладают более высокой степенью сшивки. Некоторое уменьшение разрывной прочности во всех случаях объясняется образованием более дефектной сетки в процессе отверждения.

Полученные пленочные материалы на основе олигомерного диизоцианата обладают хорошими физико-механическими показателями, что позволит использовать их в различных отраслях народного хозяйства.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского института комплексных проблем полиграфии

Поступила в редакцию  
2 IV 1979

#### ЛИТЕРАТУРА

1. L. Kovacs, V. L. Faruk, B. M. Ovari, Defazet, 28, 412, 1974.
2. B. Г. Матюшова, А. В. Шевчук, В. М. Тремут, Лакокрасочные материалы и их применение, 1976, № 5, стр. 41.
3. B. Н. Николаев, М. К. Сайкина, Л. И. Николаева, М. М. Ижеева, Ж. общ. химии, 43, 1894, 1973.
4. М. М. Ижеева, Л. И. Николаева, Сб. Фосфороганические соединения и полимеры, 1976, вып. 2, стр. 74.
5. В. Г. Матюшова, А. З. Шевчук, В. Ф. Матюшов, В. М. Тремут, Пласт. массы, 1977, № 6, стр. 13.
6. А. Н. Зайдель, Т. В. Островская, Ю. И. Островский, Техника и практика спектроскопии, «Наука», 1976, стр. 231.
7. В. Г. Березкин, В. Р. Алишоев, И. Б. Немировская, Газовая хроматография в химии полимеров, «Наука», 1972, стр. 42.
8. M. Szwarc, Makromolek. Chem., 35, 132, 1960.
9. В. Е. Гуль, Прочность полимеров, «Химия», 1964, стр. 116.

#### STUDY OF PHOTO-CURING IN ISOCYANATE-CONTAINING OLYGOMERS

*Matyushova V. G., Shevchuk A. V., Dotsenko V. P., Mel'nikova S. L.*

#### Summary

The photo-polymerization of composites consisting of olygomere mixtures (containing free isocyanate groups) and vinyl monomers using ESR, IR-spectroscopy and Gel-Liquid Chromatography methods has been studied. It was shown that during the IR radiation, the isocyanates initiate the homopolymerization of vinyl monomers entering at the same time into the polymeric chain and performing the role of a telomer. On example of olygmeric diisocyanate and a number of esters of acrylic and methacrylic acids the film materials were produced and their physicomechanical properties were studied.