

УДК 541(64+15):547.422.31

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ И ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ОТВЕРЖДЕНИЕ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ α -ОКИСЕЙ

*Вишес Ю. В., Фурман Е. Г., Мелешевич А. П.,
Кузнецова В. М., Валатина О. А.*

Проведено сравнение процессов структурирования композиций на основе α -окисей при радиационно-химическом и термохимическом отверждении в тонком слое. Показано, что радиационно-химическое отверждение тонкого полимерного слоя идет за счет полимеризации по двойным связям, а термохимическое отверждение происходит в результате реакций между карбоксильными, аминными и эпоксидными группами. Различие в химизме радиационного и термохимического отверждения приводит к образованию различных структур в полимерной пленке. Как показали исследования с помощью метода парамагнитного зонда, более жесткая структура реализуется при радиационно-химическом формировании полимера.

Процессы полимеризации, протекающие в тонких слоях мономер-олигомерных смесей, имеют ряд специфических особенностей [1]. Так, например, при радиационно-химической и термической полимеризации эпоксидно-диановых смол в блоке и при их контакте с дисперсными металлами наблюдали различные механизмы реакций [2, 3], разные структуры полимера [4] и т. п. Подобные процессы описаны в литературе крайне мало.

Специфичность полимеризации гетерогенных систем и структуры образующихся продуктов обусловливается также способами инициирования реакций.

Настоящая работа посвящена исследованию структурирования композиции как радиационно-химическим, так и термохимическим способами в тонком (до 200 мкм) слое, а также выявлению и изучению особенностей образовавшихся структур при применении первого и второго способа отверждения.

Изучаемая композиция состояла из эпоксидно-диановой смолы ЭД-20 с эпоксидным числом 19,8, акриловой кислоты (ТУ 6-09-4131-75), метилакрилата (ТУ 8п-145-68), низкомолекулярного полиамида Л-20 с аминным числом ~350, пластикатора МГФ-9 или ТГМ-3. Весовое соотношение компонентов составляло 100 : 15 : 75 : 160 : 45 соответственно. Отверждение мономер-олигомерной композиции проводили на пластинах из стали или алюминия. Использовали режимы отверждения, позволяющие получать покрытия с удовлетворительными свойствами [5]. Радиационно-химическое структурирование осуществляли облучением на воздухе на ускорителе электронов УЭ-0,4М при токе пучка 3 мА электронами с энергией 330 кэВ. Экспозиционная доза за пребывание составляла 20 кГр. Завершалось радиационно-химическое структурирование прогреванием образца при 120° в течение 15 мин.

Термохимическое отверждение осуществляли по режиму: 1 ч при 60°, 1 ч при 80°, 1 ч при 100°, 2 ч при 120° и 2 ч при 140°.

Этапы этих процессов исследовали методами ИК-спектроскопии, парамагнитного зонда и гель-фракции. ИК-спектры снимали по методу отражения. Композицию наносили тонким слоем (12–15 мкм) на полированные пластины из стали или дюраалюминия. В качестве зондов использовали стабильные иминоксильные радикалы 2,2,6,6-тетраметил-пиридин-1-оксил (I) и 2,2,6,6-тетраметил-4-оксо-пиридин-1-оксил (II). Радикал вводили после завершения исследуемого этапа формирования полимерного слоя диффузией из паров (I) или из водного раствора (II). Концентрация радикалов в образцах составляла ~10¹⁷ спинов/г. Запись спектров ЭПР осуществляли непосредственно на алюминиевых подложках или же пленки отделяли от подложки и переносили в ампулы. Расчет времени корреляции τ_k выполнялся по методу [6].

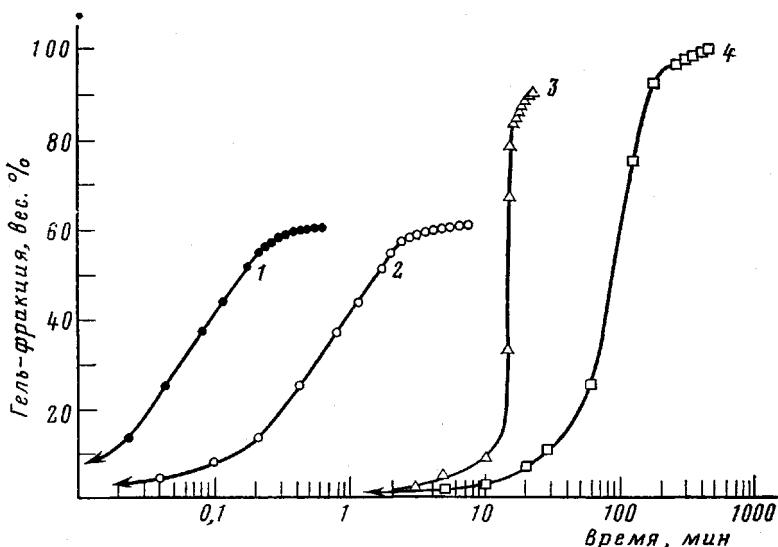


Рис. 1. Зависимость выхода гель-фракции от времени структурирования: 1–3 – радиационно-химическое отверждение при непрерывном облучении (1), при прерывном отверждении и транспортере (2) и с дополнительной термообработкой в течение 15 мин при 120° (3); 4 – термохимическое отверждение

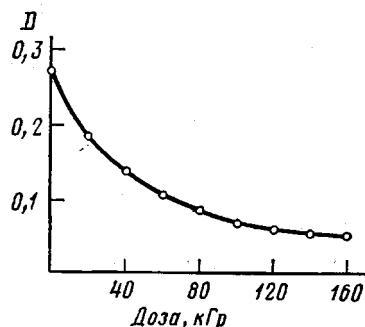


Рис. 2

Рис. 2. Изменение оптической плотности полосы двойных связей (840 см^{-1}) композиции в зависимости от экспозиционной дозы

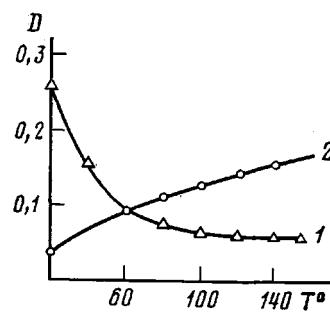


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость оптической плотности эпоксидных (915 см^{-1}) (1) и амидных ($3190\text{--}3260 \text{ см}^{-1}$) (2) групп от температуры при термическом отверждении

Одним из преимуществ радиационно-химического отверждения является высокая скорость процесса по сравнению с термическим отверждением системы. На рис. 1 показана зависимость выхода гель-фракции от времени структурирования. Как следует из рисунка, для достижения величины гель-фракции 60% термохимическим способом требуется в 170 раз больше времени, чем радиационно-химическим. Даже если образец подвергается дополнительной термообработке (кривая 3), то и тогда время радиационно-химического формирования покрытия в 10 раз меньше времени термохимического формирования.

Исследование химизма структурирования показало, что радиационно-химическое отверждение идет в основном за счет полимеризации по двойным связям (рис. 2). Как видно из рисунка, двойные связи (840 см^{-1}) быстро расходуются на начальной стадии отверждения, и при 120 кГр изменение концентрации двойных связей сильно замедляется. Согласно данным ИК-спектроскопии, расход эпоксидных, аминных и карбоксильных групп при радиационно-химическом структурировании невелик. Однако при дополнительном прогревании в результате реакций между этими группами содержание гель-фракции увеличивается на 30–35 вес.% и достигает величины 95 вес.% (рис. 1, кривая 3), т. е. наблюдается дополнительное структурирование композиции в результате термохимического отверждения.

В отличие от радиационно-химического отверждения термохимическое структурирование происходит в результате взаимодействия эпоксидных, аминных и карбоксильных групп мономеров и олигомеров, входящих в состав композиции. На рис. 3 показано изменение концентрации эпоксидных и амидных групп в результате прогревания композиции до 140°. Как видно из рисунка, быстрый расход эпоксидных групп (915 см^{-1}) наблюдается до 80–100°, однако и после резкого понижения скорости их расхода скорость накопления амидных групп (3190 – 3620 см^{-1}) (рис. 3, кривая 2) не изменяется, т. е. в образовании амидных групп участвуют и другие функциональные группы. Расходование эпоксидных групп может вызываться как реакцией с карбоксильными группами акриловой кислоты, так и реакцией с аминогруппами смолы Л-20. В дальнейшем, когда концентрация эпоксидных групп в системе практически стабилизируется и появляется пространственная полимерная сетка, основной реакцией является, вероятно, взаимодействие карбоксильных и аминных групп. При термохимическом отверждении в соответствии с данными ИК-спектроскопии содержание двойных связей в системе (вплоть до завершения цикла отверждения) сохраняется без существенного изменения, а небольшое понижение интенсивности полос 840 см^{-1} вызвано в основном потерей легколетучего метилакрилата.

Недостатком радиационно-химического отверждения на воздухе является липкость верхнего слоя покрытия. Известно, что кислород ингибирует свободнорадикальную полимеризацию винильных мономеров. Ранее с помощью метода парамагнитного зонда (при введении иминоксильных радикалов в исходную композицию) нами было показано [7], что в поверхностном слое при облучении на воздухе ускоренными электронами образуются кислородцентрированные радикалы, которые тормозят полимеризацию и в результате время корреляции τ_k вращения радикала-зонда в верхнем слое остается постоянным независимо от поглощения дозы. Липкость верхнего слоя исчезает после дополнительной термической обработки.

При термическом отверждении отлив на поверхности полимерного покрытия не наблюдается уже на ранних стадиях при 80–100°.

Существенные отличия в химизме радиационного и термического отверждения ведут к образованию различных структур в тонком полимерном слое. Для исследования структурных особенностей образующихся полимеров был использован метод парамагнитного зонда.

При радиационно-химическом отверждении молекулярная подвижность компонентов композиции уменьшается, что выражается в увеличении значения τ_k (рис. 4). Исследование изменения τ_k в зависимости от величины экспозиционной дозы показало, что небольшие дозы (до 80 кГр) значительно увеличивают время корреляции (рис. 4, кривая 1).

После облучения происходит дальнейшее структурирование системы, что выражается в увеличении значения τ_k независимо от дозы (рис. 4, кривая 2). Дополнительное прогревание резко понижает молекулярную подвижность системы, поэтому измерения τ_k проводили при более высокой температуре. Как видно из рис. 4 (кривая 3), характер зависимости τ_k от дозы и в этом случае сохраняется.

Спектр ЭПР радикала-зонда II в интервале температур 40–60° для покрытий, сформированных как радиационно-химическим, так и термохимическим отверждением, представляет собой суперпозицию минимум двух сигналов с различными τ_k . Следовательно, в полученных полимерах имеются области с разной молекулярной подвижностью, и сформированные покрытия можно считать микрогетерогенными.

В случае покрытий, термохимическое отверждение которых прекращено при 100 и 120°, а также покрытий, сформированных радиационным способом, дополнительное термическое воздействие приводит к изменению соотношения фаз в сторону увеличения содержания фазы с меньшей молекулярной подвижностью. На рис. 5 показана зависимость $\ln 1/\tau_k$ от обратной температуры для покрытий, полученных термохимическим способом. Как видно из рисунка, после дополнительного прогревания образца

значение τ_k повышается. Следовательно, в покрытиях произошло дальнейшее структурирование. Для покрытий, прошедших стадию формирования при 140° , таких структурных изменений не происходит, что указывает на завершение формирования полимерного покрытия.

По температурной зависимости τ_k в интервале $70-120^\circ$ были определены значения эффективной энергии активации E_{eff} вращения радикала-зонда II в полимерных матрицах, полученных при экспозиционных дозах от 60 до 300 кГр (рис. 6). Эффективная энергия активации вращения радикала-зонда определяется энергией активации вращения сегментов полимера и зависит от его структуры, жесткости и наличия поперечных

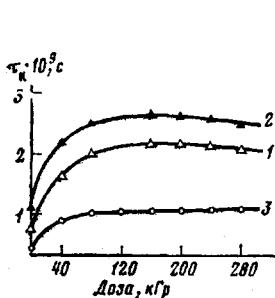


Рис. 4

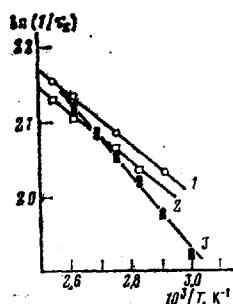


Рис. 5

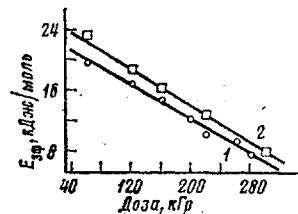


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость τ_k от дозы облучения: 1 – сразу после облучения (радикал I, температура записи 25°); 2 – через 15 ч после облучения (25°) (радикал I, температура записи 25°); 3 – после дополнительной термообработки в течение 15 мин при 120° (радикал II, температура записи 100°)

Рис. 5. Зависимость $\ln 1/\tau_k$ от обратной температуры: 1 – покрытие, полученное термическим отверждением при 100° ; 2 – после дополнительной термообработки при 120° в течение 2 ч; 3 – покрытие, полученное термическим отверждением при 140° (кружки) и после дополнительной термообработки при 140° в течение 1 ч (квадраты)

Рис. 6. Зависимость E_{eff} вращения радикала II от дозы: 1 – композиция с пластикатором МГФ-9, 2 – с ТГМ-3

спивок между макромолекулами [8]. Как видно из рис. 6, E_{eff} для радиационно-сформированных покрытий невысоки и лежат в пределах 8,5–21,0 кДж/моль, что характеризует полученные полимеры как жесткоцепные. Уменьшение значения E_{eff} с увеличением дозы облучения свидетельствует о возрастании жесткости системы при радиационном отверждении.

Результаты расчета эффективной энергии активации вращения радикала-зона II для термически сформированных покрытий приведены ниже.

T°	100	120	120	140	140	140
Время, ч	1	1	2	1	1,33	1,67
E_{eff} , кДж/м	28,72	33,45	31,82	31,82	30,98	30,98

Как видно, значения E_{eff} находятся примерно на одном уровне и составляют 29,0–33,0 кДж/моль. Это в 2–3 раза выше, чем для радиационно-сформированных покрытий. Отсюда следует вывод, что полимерная матрица, сформированная термохимическим способом, более эластична.

Одной из причин такого различия может служить появление при действии ионизирующего излучения дополнительных поперечных спивок между компонентами композиции за счет образования между участками макромолекул, не содержащих функциональных групп, связей C–C, являющихся химически активными при термическом структурировании. Количество таких спивок может быть соизмеримо с количеством спивок по функциональным группам. В пользу этого предположения свидетельствует также линейное понижение E_{eff} с увеличением дозы облучения.

Таким образом показано, что процессы радиационно-химического и термохимического формирования покрытий идут по разным механизмам и сформированные покрытия отличаются по своим свойствам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мелешевич А. П. В кн.: Тез. докл. на II Всес. совещ. «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы». Кемерово, 1979, с. 41.
2. Химченко Ю. И., Мелешевич А. П., Ульберг З. Р., Натансон Э. М. В кн.: Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем. Киев: Наукова думка, 1968, с. 230.
3. Вишев Ю. В., Мелешевич А. П., Файнерман А. Е., Кузнецова В. М., Михайловича Н. Н. Химическая технология, 1978, № 4, с. 41.
4. Клочков В. П., Шпигун А. А., Ульберг З. Р., Приходько Г. П., Иванова Е. П., Кабакчи А. М., Мелешевич А. П., Натансон Э. М. Укр. химич. ж., 1966, № 4, с. 366.
5. Кузнецова В. М., Подгорная Л. Ф., Мелешевич А. П., Вишев Ю. В., Булинов Н. И. Пласт. массы, 1979, № 7, с. 55.
6. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977. 160 с.
7. Фурман Е. Г., Мелешевич А. П., Подгорная Л. Ф., Кузнецова В. М. В кн.: Тез. докл. на XIII Укр. республ. конф. по физ. химии. Ч. 3. Одесса, 1980, с. 549.
8. Бучаченко А. Л., Коварский А. А., Вассерман А. М. В кн.: Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия, 1973, с. 31.

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР

Поступила в редакцию
12.XI.1981

RADIATION-CHEMICAL AND THERMOCHEMICAL CURE OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF α -OXIDES

*Vishnev Yu. V., Furman Ye. G., Meleshovich A. P., Kuznetsova V. M.,
Valatina O. A.*

Summary

The structurization processes in compositions on the basis of α -oxides have been compared for radiation-chemical and thermal cure in the thin layer. Radiation-chemical cure of the thin polymer layer is shown to proceed as a result of polymerization via double bonds, while thermal cure is a result of reactions between carboxyl, amine and epoxide groups. The difference in mechanism of these processes results in the formation of different structures in the polymer film. The studies with the aid of paramagnetic probe show the formation of more rigid structure in the process of radiation-chemical cure.