

УДК 541(64+15)

**РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКОЕ ФОРМИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ
СЕТОК В СИСТЕМАХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — АЛЛИЛОВЫЕ
ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ**

Дакин В. И., Данченко А. В., Карпов В. Л.

Изучены особенности полимеризации аллиловых полифункциональных мономеров при облучении в системе с ПВХ. Показано постадийное формирование сетчатого продукта полимеризации полифункциональных мономеров и влияние структуры образующегося полимеризата на эффективность сшивания ПВХ. Полученные результаты сопоставлены с данными по трехмерной полимеризации олигоэфиракрилатов.

Облучение ПВХ в системах с аллиловыми полифункциональными мономерами (ПФМ) позволяет получать материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками [1]. Сшивающие связи (химические узлы сетки) в облученных системах на основе ПВХ и ПФМ образуются в области цепей, соединяющих исходные физические узлы, т. е. плотноупакованные области полимера [2], в результате протекания процессов привитой и гомополимеризации ПФМ [3, 4]. Известны детальные и обширные исследования трехмерной полимеризации полифункциональных олигомеров (олигоэфиракрилатов) в индивидуальном состоянии, обобщенные в работах [5, 6], в которых, в частности, обоснован важный вывод о микрогетерогенности процесса.

Цель настоящей работы — изучение особенностей полимеризации аллиловых ПФМ при облучении в матрице основного полимера (ПВХ) в связи с формированием трехмерной сетки ПВХ.

Использовали суспензионный ПВХ ($\bar{M}_n=52\,000$, $d^{25} 1,42 \text{ г}/\text{см}^3$, зольность менее 0,01%) и хроматографически чистые ПФМ — триаллилизоцианурат (ТАИЦ) (т. пл. 23°, $d^{30} 1,17 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{25} 1,51$) и диаллилсебацинат (ДАС) (т. пл. 3°, $d^{20} 0,98 \text{ г}/\text{см}^3$, $n_D^{20} 1,46$). Методики приготовления смесей, прессования и облучения образцов приведены в работе [2].

Содержание двойных связей определяли методом ИК-спектроскопии на спектрометре UR-10 по поглощению при 3090 см^{-1} , внутренним стандартом служили полосы 2817 и 765 см^{-1} (в случае ТАИЦ).

Определение концентрации свободных молекул ПФМ в системе ПВХ — ПФМ проводили методом ГЖХ на хроматографе «Цвет-3» по калибровочным кривым (после перехода ПФМ в раствор экстрагированием образцов гексаном или растворением образцов в циклогексаноне с последующим осаждением ПВХ гексаном). Использовали колонку: 30% силиконовой смазки + 3% капроната калия на целине при 250°, температура испарителя 300°, детектора (катарометр) 270°, скорость газа-носителя (газа) 20 мл/мин.

Индекс сшивания, т. е. число спищих звеньев на среднечисленную макромолекулу, определяли по формуле $\gamma = (\bar{M}_n/\bar{M}_c) + 1$ (в области медленного изменения величины гель-фракции с дозой), где \bar{M}_n — исходная среднечисленная молекулярная масса ПВХ, \bar{M}_c — молекулярная масса цепей ПВХ между сшивающими связями (определяли по работе [7]). Использовали также формулу $\gamma = [(1-g) + \sqrt{1-g} - (G_d/G_c)]^{-1}$ (в области быстрого изменения величины гель-фракции g с дозой). Отношение радиационно-химических выходов деструкции и сшивания G_d/G_c рассчитывали по формуле (7) работы [8]. Для расчета выхода сшивания (на 100 эВ поглощенной энергии), усредненного в интервале доз от R' до R'' , использовали формулу (3) работы [9]. При расчете мгновенной или текущей величины выхода сшивания при определенной величине дозы R , равной $1/2(R'+R'')$, величина разности $R''-R'$ была минимальной ($<10 \text{ кГр}$).

По изменению содержания двойных связей и концентрации свободных молекул ПФМ в интервале доз R' и R'' рассчитывали расход двойных связей и свободных молекул ПФМ на 100 эВ поглощенной энергии излучения при дозе R ($R=(R'+R'')/2$ при минимальной разности $R''-R'$).

Отношение расхода двойных связей ПФМ (на 100 эВ) к расходу свободных молекул ПФМ (на 100 эВ) равно текущему расходу аллильных групп (при дозе R) на одну реагирующую, т. е. присоединяющуюся к сетке, молекулу ПФМ (параметр n) и характеризует строение (разветвленность) цепей поли-ПФМ (ППФМ), формирующихся при дозе R или при степени конверсии α ПФМ по двойным связям, соответствующей дозе R . Отношение расхода свободных молекул ПФМ (на 100 эВ) к выходу сшивания ПВХ в системе с ПФМ равно текущему расходу молекул ПФМ на образование одного сшитого звена ПВХ (параметр m) и симбатно средней степени полимеризации цепей ППФМ, формирующихся при дозе R .

Расход двойных связей ПФМ при облучении систем ПВХ–ПФМ

| Система | Диапазон доз, МГр | G_{dc}^* связей/100 эВ |
|--------------|-------------------|--------------------------|
| ПВХ–15% ТАИЦ | 0–0,05 | 115 |
| | 0,05–0,1 | 58 |
| | 0,1–0,25 | 20 |
| ПВХ–30% ТАИЦ | 0–0,05 | 218 |
| | 0,05–0,1 | 64 |
| | 0,1–0,25 | 30 |
| ПВХ–15% ДАС | 0–0,05 | 90 |
| | 0,05–0,1 | 25 |

* Среднее значение в указанном интервале доз.

Были исследованы процессы формирования трехмерных сеток в системах ПВХ – ПФМ с концентрациями ПФМ (15 и 30% от массы ПВХ), превышающими критическую величину концентрации ПФМ ($\sim 10\%$), необходимую для полного сольватирования всех участков макромолекул ПВХ, доступных молекулам ПФМ. Использование концентрации ПФМ соответствует, по работе [10], образованию включений (скоплений) молекул ПФМ. В результате облучения систем протекают процессы полимеризации ПФМ (таблица), причем расход двойных связей ПФМ в среде ПВХ в 2–4 раза превышает начальный расход двойных связей при облучении

ПФМ в индивидуальном состоянии ($G_{dc}^{DAS}=25\pm 5$; $G_{dc}^{TAIC}=30\pm 5$) вследствие более эффективного инициирования полимеризации ПФМ радикальными продуктами радиолиза ПВХ, т. е., по-видимому, атомами хлора и макрорадикалами ПВХ [3]. Выход радикалов, инициирующих полимеризацию ПФМ в матрице ПВХ, составляет, согласно работе [3], при 295 К величину 10–11 радикалов/100 эВ, т. е. в 3–4 раза выше, чем в индивидуальных ПФМ [11].

При полимеризации ПФМ в среде ПВХ предельная степень конверсии ПФМ по двойным связям при дозах $\sim 0,5$ МГр достигает 0,8–0,9, при этом структура полимера ПФМ соответствует привитому сетчатому полимеру и гомополимеру; последний проявляет себя по отношению к макромолекулам ПВХ как полузаимопроникающая сетка второго рода. Доля гомополимера повышается с увеличением исходной концентрации ПФМ в системе.

Однако эффективная трехмерная сетка формируется в системах ПВХ – ПФМ уже в начальной области доз (рис. 1). Критерием «уровня развития» формируемых сеток служит величина индекса сшивания γ . Так, соотношение $\gamma < k^{-1}$ (k – коэффициент полидисперсности полимера (для использованного ПВХ $k \approx 2$)) соответствует образованию разветвленных растворимых молекул полимера. Величина $\gamma = k^{-1}$ соответствует гель-точке. При $\gamma > 3$ формируется непрерывная система эластически активных (при $T > T_c$ линейного полимера) цепей сетки, участвующих в процессе перераспределения поля механических напряжений при деформации полимера и ответственных за физико-механические свойства сшитых полимеров, в частности прочность. Развитая трехмерная сетка в системах ПВХ – ПФМ с

$\gamma > 3$ формируется уже при 0,05–0,1 МГр (рис. 1), т. е. при степени конверсии ПФМ по двойным связям всего лишь 0,3–0,6. При облучении ПВХ (без ПФМ) в этой области доз сетка находится на самой начальной стадии развития ($\gamma < 0,5$).

Расход двойных связей ПФМ при дозах $< 0,1$ МГр соответствует первому порядку реакции (рис. 2), что коррелирует с закономерностями гомогенного радикального полимеризационного процесса. При дозах $\sim 0,1$ МГр и выше кинетический порядок реакции двойных связей изменяется и соответствует уравнению Аврами $\alpha = 1 - \exp(1 - kt^{n'})$ [12], где α — степень завершенности реакции; t — время; k и n' — константы ($n' \neq 1$).

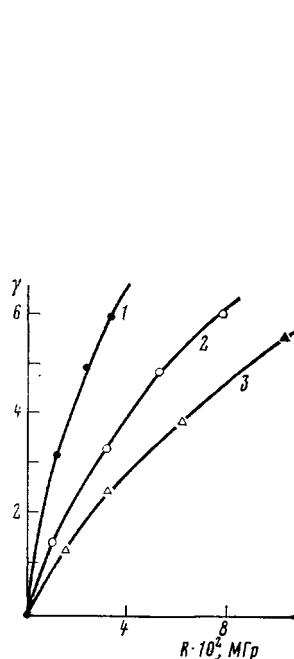


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость индекса спшивания систем ПВХ – 30% ТАИЦ (1), ПВХ – 15% ТАИЦ (2) и ПВХ – 15% ДАС (3) от дозы

Рис. 2. Линейные анаморфозы в координатах кинетического уравнения первого порядка (1–3) и уравнения Аврами (1'–3') для облученных систем ПВХ – 15% ТАИЦ (1,1'), ПВХ – 30% ТАИЦ (2,2') и ПВХ – 15% ДАС (3,3') (t — время (экспозиция) облучения при мощности дозы 5 Гр/с)

Используя параметры, соответствующие рассматриваемому случаю, можно записать $c/c_0 = \exp[1 - k(R/I)^{n'}]$, где c_0 — начальная концентрация двойных связей ПФМ; c — концентрация двойных связей при дозе R ; I — мощность поглощенной дозы излучения. Соответствие процесса расходования двойных связей ПФМ уравнению Аврами, по-видимому, указывает на микрогетерогенный механизм формирования сеток в системах ПВХ – ПФМ только на глубоких стадиях превращения ПФМ при степенях конверсии 0,6–0,9 в отличие от олигоэфиракрилатов, у которых микрогетерогенный механизм процесса трехмерной полимеризации проявляется уже на ранних стадиях [6].

В связи с тем что при облучении систем ПВХ – ПФМ развитые трехмерные сетки формируются уже в начальной области поглощенных доз (ниже 0,1 МГр), были изучены особенности формирования этих сеток в указанной области доз путем сопоставления мгновенных (текущих) значений параметров n , m и G_c в зависимости от поглощенной дозы излучения и степени конверсии ПФМ по двойным связям. Полученные закономерности для системы ПВХ – 30% ТАИЦ приведены на рис. 3.

В соответствии с физическим смыслом параметров n , m и G_c можно сделать вывод о том, что при малых степенях конверсии ($\sim 0,1$) образу-

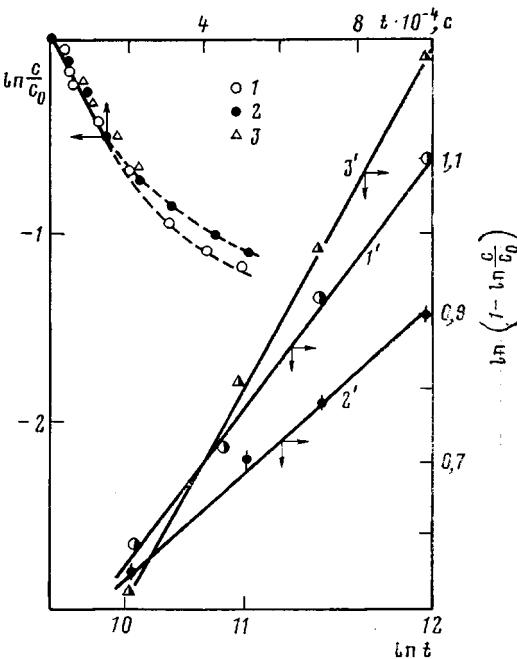


Рис. 2

ются линейные или слаборазветвленные привитые к ПВХ цепи продукта полимеризации ПФМ с «подвешенными» аллильными группами ($n \approx 1$), причем выход сшивания относительно невелик (~5); эта стадия соответствует образованию β -полимеров [13] и характеризуется фиксированием физических узлов сетки ПВХ цепями ППФМ, привитыми к участкам макромолекул ПВХ на периферии областей, выполняющих функцию физических узлов ПВХ. Фиксирование физических узлов приводит к некоторому увеличению доли ПВХ в геле в начальном диапазоне доз, хотя доля непрореагировавших молекул ПФМ монотонно уменьшается (рис. 4; [4]). Именно на этой стадии начинает формироваться непрерывная система эластически активных цепей сетки (рис. 1) с $\gamma > 3$, хотя концентрация химических узлов сетки в области цепей, соединяющих исходные физические узлы, в начальном диапазоне доз относительно мала [2].

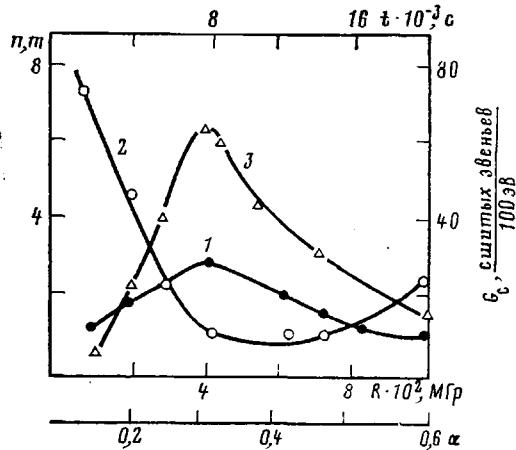


Рис. 3

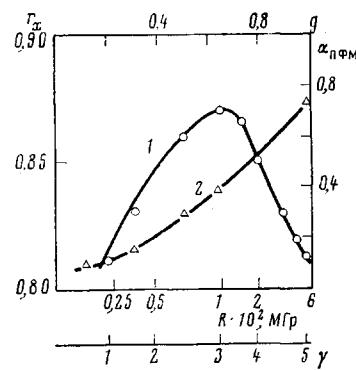


Рис. 4

Рис. 3. Мгновенные значения параметров n (1), m (2) и G_c (3), характеризующих формирование сетки в системе ПВХ – 30% ТАИЦ, в зависимости от степени конверсии аллильных групп ТАИЦ α и от поглощенной дозы излучения (t – время (экспозиция) облучения при мощности дозы 5 Гр/с)

Рис. 4. Доля ПВХ в геле r_x (1) и доля молекул ПФМ, присоединенных к сетке, $\alpha_{\text{ПФМ}}$ (2) в зависимости от дозы облучения системы ПВХ – 30% ТАИЦ (g – доля гель-фракции в облученной системе)

С увеличением поглощенной дозы излучения и степени конверсии ПФМ по двойным связям параметр n увеличивается (рис. 3), что свидетельствует о формировании разветвленной структуры цепей; в общем случае при $n > 1$ присоединение молекул ПФМ происходит либо по n двойным связям непрореагировавших молекул, либо по $(n-p)$ двойным связям непрореагировавших молекул ПФМ и p «подвешенным» группам с двойными связями, причем $n > p$. Максимум G_c ПВХ в облученной системе ПВХ – ПФМ соответствует максимуму параметра n и минимальным значениям параметра m (рис. 3) вследствие уменьшения степени полимеризации цепей ППФМ. При дальнейшем увеличении дозы до ~0,1 МГр вновь образующиеся цепи ППФМ характеризуются меньшей степенью разветвленности (n уменьшается), и, по-видимому, процесс сводится к формированию одиночных цепей ППФМ, связывающих первоначально образованные сетчатые фрагменты, а кинетика процесса начинает описываться уравнением Аврами.

Аналогичные закономерности были получены и для облученных систем ПВХ – 15% ТАИЦ и ПВХ – 15% ДАС (рис. 5). Однако максимумы значений G_c и n в системе ПВХ – 15% ТАИЦ смещены в начальную область доз и степеней конверсии α , а в системе ПВХ – 15% ДАС – в сторону больших значений α , причем $n > 2$ свидетельствует о протекании реакции молекул ДАС с «подвешенными» группами привитых цепей.

Установленные закономерности можно качественно объяснить сле-

дующим образом. Величина G_c ПВХ симбатна скорости полимеризации ПФМ v (таблица; [2, 4]). $v = v_{\text{и}}^{1/2} (k_p/k_0^{1/2}) [M]$, где скорость инициирования $v_{\text{и}} = \text{const}$ [3], отношение скоростей роста и обрыва цепей резко возрастает в начальной области доз (до доз при $G_c^{\text{макс}}$) вследствие уменьшения k_0 при увеличении вязкости системы (коэффициент диффузии ПФМ уменьшается более чем на порядок), т. е. проявляется гель-эффект [12], так как k_p сначала мало изменяется. Однако вязкость системы с увеличением дозы выше величин, соответствующих $G_c^{\text{макс}}$, продолжает увеличиваться, концентрация двойных связей уменьшается (примерно вдвое), а концентрация непрореагировавших молекул ПФМ уменьшается в 5–10 раз. Это может приводить к уменьшению k_p и $[M]$ и, следовательно,

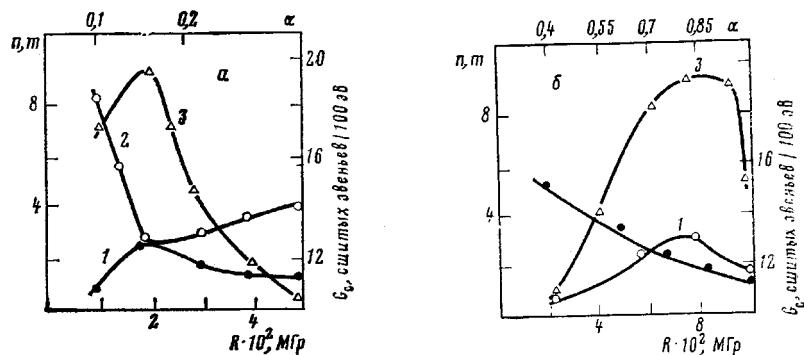


Рис. 5. Параметры n (1), m (2) и G_c (3) системы ПВХ – 15% ТАИЧ (а) и ПВХ – 15% ДАС (б) в зависимости от степени конверсии α аллильных групп ТАИЧ и ДАС и от поглощенной дозы излучения

значения $(k_p/k_0^{1/2})$ [M], v , а также G_c уменьшаются. При меньшей концентрации ПФМ (15% ТАИЧ) это уменьшение величины k_p проявляется при меньших дозах.

При небольшой концентрации ПФМ, когда образованием полузаимопроникающей сетки при облучении системы ПВХ – ПФМ можно пре-небречь, например в системах ПВХ – 15% ТАИЧ, степень полимеризации привитых цепей равна удвоенной величине параметра m , который в указанной системе уменьшается от 8 до 2 в области доз, соответствующих $G_c^{\text{макс}}$. Среднечисленная степень полимеризации привитых цепей ПФМ $n_{\text{пп}} = 2m \approx 12$ в начальной области доз ($< 0,02$ МГр), что совпадает с величиной $n_{\text{пп}}$, рассчитанной по величине радиационно-химического выхода убыли двойных связей (таблица) и величине выхода инициирующих радикалов [3].

Короткоцепной характер привитой сополимеризации ПФМ с ПВХ подтверждается слабой зависимостью величины выхода сшивания ПВХ в системе с ПФМ от мощности поглощенной дозы излучения: при изменении мощности дозы более чем в 20 раз (от 0,3 до 7 Гр/с) величина G_c ПВХ в системе с 15% ТАИЧ уменьшается в 1,2 раза, а в системе с 15% ДАС – в 1,6 раза.

Таким образом, длина цепей продуктов полимеризации аллиловых ПФМ при облучении в среде ПВХ значительно меньше, чем при трехмерной полимеризации олигоэфирокрилатов, для которых степень полимеризации составляет 10^2 – 10^4 [6]. Существенным фактором, приводящим к уменьшению длины цепей ППФМ, является эффективная передача кинетической цепи через мономер [14], причем накапливаются малоэффективные аллильные радикалы $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$, как было показано методом ЭПР [3].

ЛИТЕРАТУРА

1. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1977, № 5, с. 54.
2. Егорова З. С., Дакин В. И., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 9, с. 2117.
3. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Химия высоких энергий, 1977, т. 11, № 4, с. 378.
4. Дакин В. И., Николаев В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1975, № 9, с. 17.
5. Берлин А. А., Кефели Т. Я., Королев Г. В. Полиэфиракрилаты. М.: Наука, 1967, 372 с.
6. Берлин А. А., Королев Г. В., Кефели Т. Я., Сивергин Ю. М. Акриловые олигомеры и материалы на их основе. М.: Химия, 1983. 232 с.
7. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Заводск. лаб., 1979, т. 45, № 4, с. 342.
8. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 170, 171.
9. Дакин В. И., Егорова З. С., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2727.
10. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 234.
11. Дакин В. И., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1970, т. 12, № 2, с. 409.
12. Йржак В. И., Розенберг Б. А., Ениколопян Н. С. Сетчатые полимеры. М.: Наука, 1979. 248 с.
13. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 483.
14. Володина В. И., Тарасов А. И., Спасский С. С. Успехи химии, 1970, т. 39, № 1, с. 276.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
27.V.1983

RADIATION-CHEMICAL FORMATION OF THREE-DIMENSIONAL NETWORKS IN POLYVINYL CHLORIDE — ALLYL POLYFUNCTIONAL MONOMERS SYSTEMS

Dakin V. I., Danchenko A. V., Karpov V. L.

Summary

Features of polymerization of allyl polyfunctional monomers under irradiation in the system with PVC have been studied. Stepwise formation of the network product of polymerization of polyfunctional monomers and influence of the structure of formed polymerizate on efficiency of crosslinking of PVC are shown. The results are compared with data on three-dimensional polymerization of oligoesteracrylates.