

УДК 541(64+15)

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
 α, ω -ДИМЕТАКРИЛАТА ТРИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Дублот В. Р., Клиншпонт Э. Р., Чикун Ю. А.

Калориметрическим методом исследована кинетика пострадиационной полимеризации α, ω -диметакрилата триэтиленгликоля. Методом ЭПР исследован низкотемпературный радиолиз. Определен радиационно-химический выход радикалов 6 ± 1 1/100 эВ. Преобразование спектра радикалов в спектр растущих макрорадикалов происходит при 140 К. После перехода из стеклообразного состояния в жидкое ($T_g \approx 193$ К) происходит интенсивная постполимеризация. Во время полимеризации наблюдается гибель радикалов. Для низкотемпературной области определена эффективная энергия активации процесса полимеризации $E_{\text{акт}} = 50,7 \pm 0,8$ кДж/моль.

Радиационная полимеризация ненасыщенных полиэфиров в настоящее время применяется в промышленности для радиационного отверждения лакокрасочных покрытий, получения композиционных материалов и пр. [1–5]. α, ω -Диметакрилат триэтиленгликоля ТГМ-3 входит в значительное количество композиций, на основе которых получают лакокрасочные покрытия, стеклопластики и другие материалы. Однако полной ясности о механизме и кинетике радиационной полимеризации не достигнуто.

В данной работе исследовали промышленно выпускаемый ТГМ-3, очищенный вакуумной ректификацией в присутствии хлорного железа [6]. Элементный состав ТГМ-3, %: найдено С 58,22, Н 7,65, вычислено С 58,73, Н 7,74; ММ: найдено 284, вычислено 286; бромное число, кг Br/100 кг: найдено 111,8, вычислено 112,0; плотность при 295,5 К 1,0777; вязкость $9,44 \cdot 10^{-2}$ м²/с; n_D^{20} 1,4620.

Эти данные и жидкостная хроматография показали, что мы работали с индивидуальным веществом. Исследуемый олигомер не содержал ингибитора.

За кинетикой радиационной полимеризации и его фазовым состоянием следили с помощью дифференциального дигитермического калориметра [7]. Навеску олигомера помещали в стеклянную калориметрическую ампулу, трехкратно дегазировали и отпаявали. Полимеризацию инициировали γ -лучами ^{60}Co . Для количественного определения степени ненасыщенности в трехмерном продукте использовали методику бромирования [8]. В серии экспериментов были одновременно измерены интегральная теплота, выделяющаяся при полимеризации, и глубина превращения метакрилатных связей, определенная после вскрытия калориметрической кюветы и измельчения образца. При сравнении конверсии двойных связей и суммарной теплоты реакции полимеризации была определена удельная теплота полимеризации диметакрилаттриэтиленгликоля, оказавшаяся равной 107 ± 4 кДж/моль. Это значение, совпадающее с литературным для метилметакрилата [9], использовали в дальнейшем при получении кинетических кривых полимеризации.

Спектры ЭПР облученных образцов регистрировали на радиоспектрометре «Рубин» в температурном диапазоне 77–350 К. Использовали обычную методику определения концентрации радикалов [10].

При анализе спектров ЭПР путем вычитания спектров известных радикалов использовали комплекс приборов, состоящий из анализатора NTA-512B, электронной цифровой развертки магнитного поля и устройств сопряжения [11].

При низкотемпературном радиолизе большинства виниловых мономеров свободные радикалы образуются в результате отрыва атома водорода от молекулы и присоединения его по кратным связям [12]. Спектр ЭПР (рис. 1, а) γ -облученного при 77 К образца ТГМ-3 представляет собой суперпозицию трех спектров: триплета, септета и ионета. Триплет с расщеплением 1,55 мТл (рис. 1, б) принадлежит радикалам $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)$, образующимся при отрыве атома водорода от гликольной части молекулы. Семилинейный спектр с соотношением интенсивностей, близким к бино-

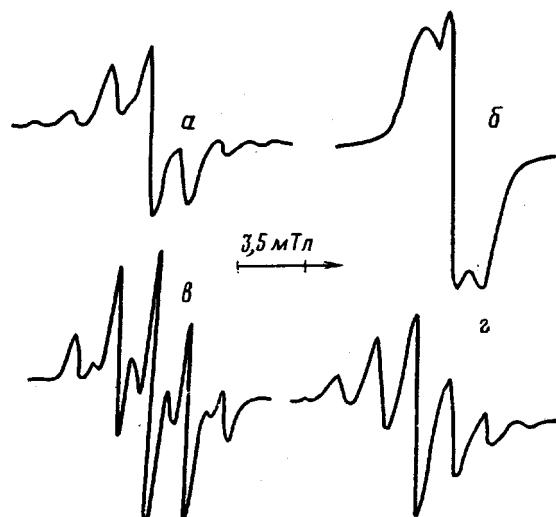


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученных при 77 К образцов ТГМ-3 (а), триэтиленгликоля (б), γ -облученного при 77 К и нагретого до 240 К ТГМ-3 (в); z — разность $a - (b + c)$

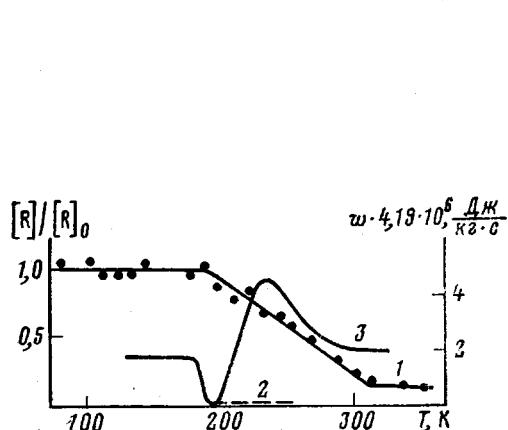


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость относительной концентрации радикалов (1) и скорости теплоизделия необлученного (2) и облученного образцов ТГМ-3 (3). Доза предварительного облучения при 77 К 840 Гр

Рис. 3. Начальные участки калориметрических кривых размораживания облученного ТГМ-3. Доза предварительного облучения при 77 К 0,187 (1), 0,748 (2), 1,87 кГр (3)

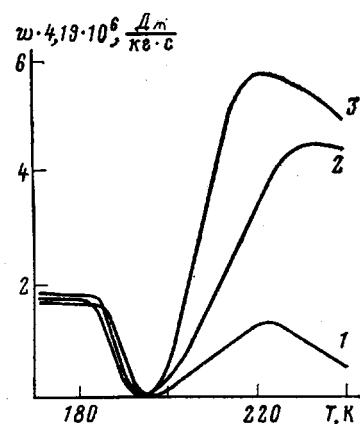


Рис. 3

миальному, и расщеплением 1,85 мТл соответствует радикалам $-(\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)\text{R})$ (рис. 1, z). В небольшом количестве, зависящем от времени выдерживания образца после облучения, присутствуют также радикалы, ведущие полимеризацию $\sim\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CR}$ (рис. 1, e). По начальному участку кривой накопления радикалов был определен их радиационно-химический выход $G_R=6 \pm 1$ 1/100 эВ.

При разогревании образца до 140 К все первичные радикалы присоединяются к двойным связям, давая спектр, характерный для растущего радикала метилметакрилата. При дальнейшем размораживании образца происходит расстекловывание ($T_c \approx 193$ К), и на калориметрической кривой наблюдается характерное изменение теплоемкости (рис. 2, кривая 2). Сразу же после перехода из стеклообразного состояния в жидкое в облученных образцах происходит интенсивная полимеризация (рис. 2, кривая 3). Так как концентрация радикалов и мономера в интервале температур 193–200 К меняется мало (<5 %), мы вправе рассчитать константу скорости роста k_p для этой температуры по формуле $w=k_p[M][R]$; $k_p=4 \cdot 10^{-2}$ л/моль·с.

При последующем нагревании, когда протекает интенсивная постполимеризация (рис. 2, кривая 3), концентрация макрорадикалов непрерывно уменьшается вплоть до 310 К. При более высоких температурах концентрация макрорадикалов существенно не изменяется (рис. 2, кривая 1). Из калориметрической кривой можно видеть, что при этих температурах полимеризация практически закончилась. Это означает, все оставшиеся макрорадикалы захвачены в трехмерной сетке и практически не способны вести полимеризацию оставшихся двойных связей.

На рис. 3 представлены начальные участки калориметрических кривых размораживания облученного разными дозами ТГМ-3 при 77 К (глубина превращения не превышает 10%). Экспериментальные кривые в координатах Аррениуса показывают, что на участке, где выполняется

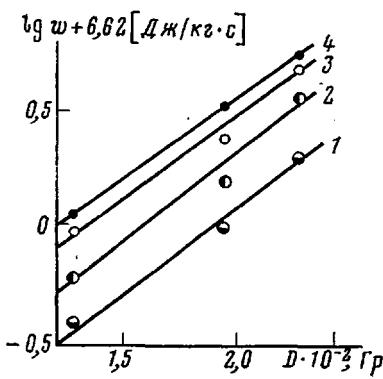


Рис. 4

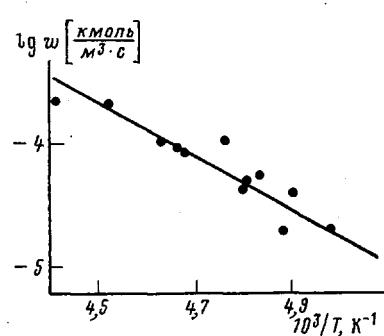


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость скорости радиационной полимеризации от дозы предварительного облучения при 77 К: 1 - 205, 2 - 210, 3 - 215, 4 - 220 К

Рис. 5. Зависимость скорости пострадиационной полимеризации от температуры в аррениусовских координатах

условие пропорциональности скорости полимеризации температуре, наблюдается и линейная зависимость логарифма скорости от обратной температуры, причем температурный коэффициент реакции для всех доз предварительного облучения далее уменьшается с температурой начиная с 38 кДж/моль. Зависимость температурного коэффициента от температуры следует из двух условий, приведенных выше. Таким образом, расчет энергии активации процесса, предложенный в работе [13], в нашем случае неприменим, и для расчета энергии активации мы использовали несколько иную схему, о которой будет сказано ниже.

На рис. 4 представлена зависимость скорости пострадиационной полимеризации от дозы предварительного облучения при 77 К. В данном случае доза предварительного облучения эквивалентна с точностью до коэффициента концентрации инициатора. Порядок реакции полимеризации по инициатору, определенный из этой зависимости, равен ~0,7 в области температур до 230 К и степеней конверсий до 10%. Это свидетельствует о том, что при этих температурах во время пострадиационной полимеризации происходит сочетание би- и мономолекулярных обрывов кинетической цепи.

Поскольку порядок реакций по интенсивности не меняется с ростом конверсии в указанных пределах, а скорость реакции на значительных участках кинетической кривой постоянна при проведении реакции в изотермических условиях, можно рассчитать энергию активации процесса полимеризации в зависимости от температуры (или степени конверсии) следующим образом: определить температуру достижения одних и тех же степеней конверсии при различных дозах предварительного облучения и рассчитать при этих температурах скорости полимеризации с учетом ее зависимости от «концентрации инициатора» ($n=0,7$). Как показывает рис. 5, точки удовлетворительно ложатся на прямую, наклон которой дает

значение энергии активации 50,7 кДж/моль со средним квадратичным отклонением 0,8 кДж/моль.

Несмотря на то что полученные различными методами расчета энергии активации близки (38 и 50 кДж/моль), последняя величина представляется нам более правильной, так как в первом случае скорость реакции меняется не только с изменением температуры, но зависит и от непрерывно снижающейся концентрации радикалов. Следует отметить, что полученные значения энергии активации и предэкспоненты ($2 \cdot 10^8$ л/моль·с) завышены по сравнению с метилметакрилатом. Вероятно, это связано с компенсационным эффектом [13].

Меньший активационный барьер (50 по сравнению с 84 кДж/моль) и промежуточная зависимость от интенсивности (0,7 вместо 1,0) показывают, что ТГМ-3 по кинетическому поведению занимает промежуточное положение между метилметакрилатом и олигокарбонатметакрилатами.

Как видно из приведенных данных, переход от низких температур к высоким меняет кинетическое поведение олигомера, в частности, кинетический порядок по интенсивности уменьшается от 0,7 до 0,5. Это связано с тем, что при обычных температурах мономолекулярный обрыв не влияет на кинетику. Можно предположить, что снижается энергия активации полимеризации, что отмечалось и для других олигомеров [14].

Авторы благодарят С. А. Денисова за помощь при анализе спектров ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bailey D. R. Paint Technol., 1971, v. 35, № 9, p. 12.
2. Bailey D. R. Paint Technol., 1971, v. 35, № 10, p. 23.
3. Bailey D. R. Paint Technol., 1971, v. 35, № 11, p. 11.
4. Bailey D. R. Paint Technol., 1971, v. 35, № 12, p. 23.
5. Ширяева Г. В., Козлов Ю. Д. Технология радиационного отверждения покрытий. М.: Атомиздат, 1980, с. 72.
6. Дуфлот В. Р., Никулина И. Г., Чикин Ю. А., Фомин В. А., Киселев В. Я., Жигков В. И., Воробьев В. А. А. с. 857107 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1981, № 31, с. 111.
7. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 723.
8. Селякова В. А., Кащеварова Ю. А. В кн.: Методы анализа акрилатов и метакрилатов. М.: Химия, 1972, с. 170.
9. Липатов Ю. С., Несторов А. Е., Гриценко Г. М., Веселовский Р. А. Справочник по химии олигомеров. Киев: Наукова думка, 1971, с. 82.
10. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972, с. 449.
11. Денисов С. А., Василенко В. В. В кн.: Тез. докл. симпозиума по радиационной химии полимеров. Тбилиси: Мецниереба, 1978, с. 120.
12. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макrorадикалы. М.: Химия, 1980, с. 246.
13. Мунхес В. М., Кузина С. И., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 810.
14. Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Шишкова В. Т., Кефели Т. Я., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 23.

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

Поступила в редакцию
16.VIII.1982

LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF TRIETHYLENE GLYCOL α , ω -DIMETHACRYLATE

Duflot V. R., Klinshpont E. R., Chikin Yu. A.

Summary

Kinetics of postradiation polymerization of triethylene glycol α , ω -dimethacrylate has been studied by calorimetric method. The low-temperature radiolysis has been studied by ESR method. The radiation-chemical yield of radicals is determined being equal to 6 ± 1 1/100 ev. Transformation of the radicals spectrum into the spectrum of propagating macroradicals proceeds at 140 K. After the transition from glassy to liquid state ($T_g = 193$ K) the intensive postpolymerization begins. During the polymerization the disappearance of radicals is observed. For the low-temperature region the effective activation energy of polymerization is determined being equal to 50.7 ± 0.8 kJ/mol.