

УДК 541(15+64):547.455

РАДИАЦИОННАЯ ПОСТПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛАТОВ ОКСИПРОПИЛИРОВАННОГО ЛЕВОГЛЮКОЗАНА

Узмане В. В., Плотников О. В., Аксите Б. К., Перникис Р. Я.

Методами ЭПР и ДСК исследовали процесс радиационной постполимеризации γ -облученных при 77 К метакрильных производных оксипропилированного левоглюкозана различной ММ. Идентифицированы мономерные радикалы, образующиеся при присоединении H^+ к наиболее гидратированному атому связи $-\text{C}=\text{C}-$. Констатировано, что зарождение полимерной цепи происходит при температурах на 100–130° ниже T_c олигомеров. Однако из-за диффузионных затруднений дальнейший рост цепи резко тормозится, и интенсивное тепловыделение, связанное с эффективной постполимеризацией олигомеров, наблюдается лишь после расстекловывания олигомеров. Найдено также, что удлинение оксипропильной цепочки олигомеров значительно влияет на ход процесса пострадиационной полимеризации.

Одно из перспективных направлений химии полимеров в настоящее время — получение покрытий и различных композиционных материалов на основе ненасыщенных олигомеров с применением радиационного инициирования.

Интерес к использованию радиационного инициирования полимеризации обусловлен его преимуществом перед термохимическим, заключающимся в высокой скорости процесса, простоте ее регулирования, независимости эффекта инициирования от температуры. Кроме того, отсутствие в системе вещественного инициатора позволяет исключить из конечного продукта посторонние химические вещества.

Ранее нами были синтезированы метакрилаты оксипропилированного левоглюкозана (НОПЛ), отверждение которых приводит к получению полимерных стекол [1]. Для подбора оптимальных условий отверждения олигомерных композиций и получения полимерных материалов с улучшенными свойствами необходимо глубокое понимание процесса полимеризации.

Цель настоящей работы — исследование кинетических закономерностей постполимеризации при размораживании γ -радиолизованных при 77 К НОПЛ различной ММ. Разделение по времени процессов инициирования и роста цепи дает возможность значительно упростить кинетическую схему полимеризации.

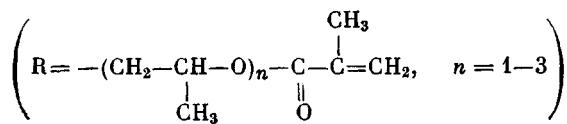
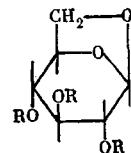
В работе исследованы олигоэфиры, характеристика которых приведена в таблице. Навески олигомеров помещали в стеклянные ампулы из стекла СК-4Б, не дающие сигнала ЭПР после облучения, вакуумировали и запаивали. Образцы облучали на установке РХ- γ -30 при 77 К и мощности поглощенной дозы 2,5 Гр/с.

В работе использовали дифференциальный сканирующий калориметр, конструкция которого аналогична описанной в работе [2]. Каждая ячейка калориметра содержала 300 термопар медь-константан, полученных электролитическим способом. Разогрев калориметра проводили со скоростью 0,015 град/с. Регистрацию кривых проводили на двухкоординатном самописце ПДС-021. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона. Развертку магнитного поля и обработку спектров, включая их двойное интегрирование, осуществляли в цифровом виде с использованием вычислительного устройства ДЭ-28, подключенного к радиоспектрометру. Разогрев образцов проводили со скоростью 0,015 град/с.

Известно, что постполимеризация облученных акриловых и метакриловых олигомеров, как правило, радикальный цепной процесс.

При глубоком охлаждении олигомеры переходят в стеклообразное состояние и показывают отсутствие кристаллической фазы даже при очень медленном их охлаждении. Активные центры, накопленные в таком образ-

Физико-химические характеристики олигоэфира



Олигоэфир	<i>n</i>	<i>M</i>	$\sigma^{20^\circ} \cdot 10^{-3}$, кг/м ³	Бромное число	Число омыления	η^{20° , Па·с
НОПЛ-3	1	543	1,1435	78-80	290 295	0,404
НОПЛ-6	2	715	1,1096	60-62	210 215	0,103
НОПЛ-9	3	987	1,0857	43-45	150	0,048

Навески олигомеров помещали в стеклянные ампулы из стекла СК-4Б, не дающие сигнала ЭПР после облучения, вакуумировали и запаивали. Образцы облучали на установке РХ-γ-30 при 77 К и мощности поглощенной дозы 2,5 Гр/с.

це при радиолизе, при разогреве выше точки стеклования инициируют эффективную постполимеризацию.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР γ-облученных при 77 К образцов НОПЛ, представляющие собой суперпозицию семи линий с расщеплением $\Delta H_7 \approx 2,2$ мТл (спектр 6, сплошные линии), и четной квартетной структуры с расщеплением $\Delta H_4 \approx 2,4$ мТл (спектр 6, штриховые линии).

Спектр из семи линий может принадлежать радикалам R_1^{\cdot} , образующимся при присоединении атома водорода к наиболее гидратированному атому двойной связи. Квартет в центральной части спектра, по-видимому, можно отнести к радикалам R_2^{\cdot} , образующимся при отрыве атома Н[·] от оксициропильных группировок. Интенсивность линий, соответствующих R_1^{\cdot} , выше, чем для радикалов R_2^{\cdot} .

С увеличением поглощенной дозы вклад спектра радикалов в общую интенсивность возрастает, что может быть обусловлено протеканием вторичных реакций с участием радикалов R_1^{\cdot} во время облучения (рис. 1, спектры 1, 2) [3].

Удлинение олигомерного блока и соответственно снижение плотности упаковки молекул олигомеров также приводит к относительному увеличению интенсивности линий радикалов R_1^{\cdot} в спектре по сравнению с квартетом радикалов R_2^{\cdot} при одной и той же поглощенной дозе (рис. 1, спектры 2, 3). Здесь, по-видимому, существенно увеличение подвижности боковых оксициропильных группировок с ростом их длины, а также значительное возрастание реакционного объема для реакции присоединения атома водорода к двойной связи.

Радикационно-химический выход радикалов, определенный по начальным участкам кривых накопления, составляет $G(R) = 2-4 \text{ 1/100 эВ}$.

К моменту начала интенсивного тепловыделения, связанного с постполимеризацией олигомеров, оба типа радикалов R_1^{\cdot} и R_2^{\cdot} (в дальнейшем R_m^{\cdot}) переходят в радикалы растущей цепи R_p^{\cdot} , имеющие характерный спектр ЭПР (рис. 1, спектр 5), идентифицированный при полимеризации различных метакриловых производных [3, 4].

Калориметрическим методом было определено, что исследуемые олигомеры стекаются в интервале температур 210–230 К (рис. 2). Сразу после расстекловывания олигомеров наблюдается интенсивное тепловыделение, соответствующее эффективной постполимеризации олигомеров. При температурах ниже T_c тепловыделения, связанного с полимеризацией, не наблюдалось.

В то же время методом ЭПР удалось зарегистрировать зарождение полимерной цепи, т. е. переход $R_m^{\cdot} \rightarrow R_p^{\cdot}$ при температурах на 100–130° ниже T_c олигомеров (рис. 1, спектр 4). Это, очевидно, связано с высокой реориентационной вращательной подвижностью олигомерных цепочек относи-

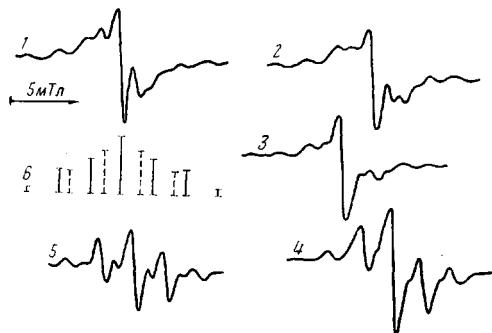


Рис. 1. Спектры ЭПР: 1, 2 – НОПЛ-6, γ -облученный при 77 К дозой 5 (1) и 50 кГр (2); 3 – НОПЛ-9, γ -облученный при 77 К дозой 5 кГр; 4, 5 – НОПЛ-6, γ -облученный дозой 5 кГр и разогретый после облучения до 120 (4) и 220 К (5); 6 – НОПЛ-6, радикалы R_1^\cdot (сплошные линии) и R_2^\cdot (штриховые)

тельно связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$. Такая лабильность молекулы может способствовать присоединению одного или двух мономерных звеньев к образовавшимся радикалам. Подобное явление уже отмечалось в работе [3].

На всех кривых размораживания (рис. 2) имеется плато, соответствующее температурной области, в пределах которой концентрация радикалов сохраняется неизменной, т. е. здесь протекает полимеризация в условиях отсутствия квадратичного обрыва цепей. Указанное плато значительно сужается с увеличением ММ олигомеров. Удлинение олигомерных цепочек, приводящее к снижению плотности упаковки молекул олигомера и, следовательно, снижению его плотности и вязкости (таблица), а впоследствии, очевидно, и уменьшению плотности сетки полученных полимеров, значительно влияет на ход постполимеризации.

Если в случае НОПЛ-3 гибель части активных центров наблюдается после расстекловывания олигомеров и связана, по-видимому, с перемещением активного центра вследствие роста цепи (рис. 2, а), а для НОПЛ-6 гибель радикалов начинается в момент расстекловывания олигомера и обусловлена трансляционной подвижностью молекул (рис. 2, б), то гибель олигомерных радикалов в случае НОПЛ-9 наблюдается уже до расстекловывания системы и обусловлена большой гибкостью оксипропильных группировок (рис. 2, в).

Степень превращения двойных связей Γ (%) рассчитывали из калориметрических кривых, принимая, что удельная теплота полимеризации каждой метакрильной группы составляет 58 кДж/моль [5].

Для всех олигомеров при дозах 2–4 кГр Γ достигает максимального значения 60–75 %.

Из начальных участков калориметрических кривых, которые хорошо спрямляются в аррениусовых координатах, при дозе 5 кГр были определены эффективные энергии активации полимеризации E_{eff} . Их значения составляют для НОПЛ-3 – 44,0, для НОПЛ-6 – 40,2, для НОПЛ-9 – 32,0 кДж/моль. Удлинение оксипропильных цепочек приводит к снижению E_{eff} .

Значения константы скорости роста полимерной цепи рассчитывали при дозе 5 кГр, учитывая, что для НОПЛ-3 в интервале температур 130–260 К $[R_p^\cdot] = [R_m^\cdot]$ и $[R_p^\cdot] = \text{const}$, для НОПЛ-6 $[R_m^\cdot] = [R_p^\cdot]$ и $[R_p^\cdot] = \text{const}$ в интервале температур 120–230 К и для НОПЛ-9 $[R_p^\cdot] = 0,7 [R_m^\cdot]$ и $[R_p^\cdot] = \text{const}$ в интервале температур 230–260 К.

Найденные константы скорости роста цепи составляют для НОПЛ-3 $3,1 \cdot 10^{-11} \exp(-10500/RT)$, для НОПЛ-6 $1,6 \cdot 10^{-11} \exp(-10000/RT)$, для НОПЛ-9 $3,2 \cdot 10^{-14} \exp(-7600/RT)$ см³/с.

Таким образом, постполимеризация НОПЛ, т. е. реакции образования радикалов, зарождения и роста полимерной цепи следуют общим закономерностям, но имеют и некоторые особенности.

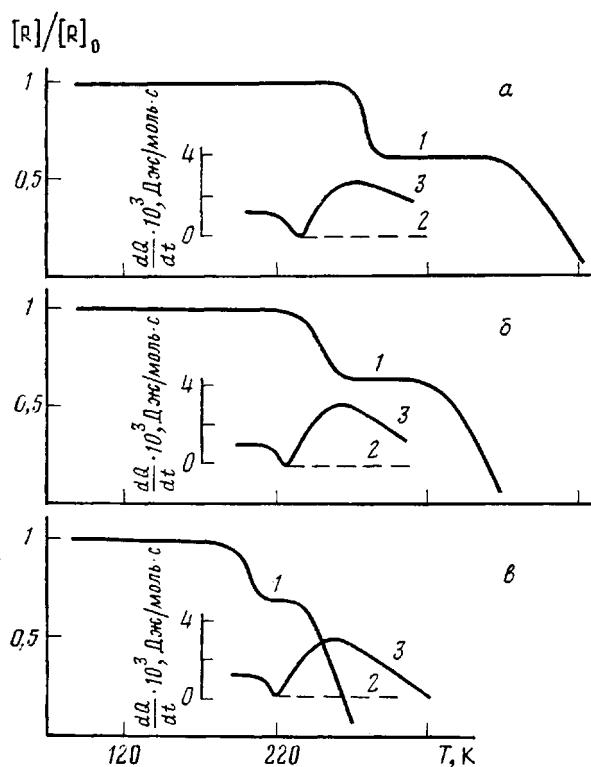


Рис. 2. Изменение относительной концентрации радикалов γ -облученных при 77 К дозой 5 кГр образцов (1). $[R]_0 = 4,0 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ (НОПЛ-3), $7,1 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ (НОПЛ-6) и $3,5 \cdot 10^{17} \text{ г}^{-1}$ (НОПЛ-9) и калориметрические криевые необлученных (2) и γ -облученных при 77 К дозой 5 кГр (3) образцов НОПЛ-3 (а), НОПЛ-6 (б) и НОПЛ-9 (в)

Например, зарождение полимерной цепи происходит при температурах на 100–130° ниже T_c олигомеров. Подобное явление было уже ранее констатировано для радиационной постполимеризации ОКМ-2 [3]. Хотя если в случае ОКМ-2 коэффициент использования радикалов близок к единице, то при расстекловывании НОПЛ наблюдается гибель части радикалов.

К тому же результаты исследований показали, что удлинение оксипропильных цепочек олигомеров значительно влияет как на физико-химические свойства олигомеров, так и на процесс их постполимеризации, что связано с уменьшением плотности упаковки олигомерных цепочек, а также с увеличением количества подвижных связей $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ в молекуле олигомера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перникус Р. Я., Аксите Б. К., Сурна Я. А., Берлин А. А., Кефели Т. Я., Шашкова В. Т., Лаздыня Б. О. А. с. 567 726 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1977, № 29, с. 76.
2. Каплан А. М., Кирюхин И. М., Баркалов И. М., Гольданский В. И. Химия высоких энергий, 1969, № 3, с. 460.
3. Мунихес В. М., Кузина С. И., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 4, с. 810.
4. Большаков А. И., Михайлов А. И., Баркалов И. М. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 10, с. 781.
5. Ким И. П., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М., Шашкова В. Т., Кефели Т. Я., Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 1, с. 23.

Институт химии древесины
АН ЛатвССР

Поступила в редакцию
26.XI.1984

**RADIATION-INDUCED POSTPOLYMERIZATION OF OXYPROPYLATED
LAEVOGLUCOSANES METHACRYLATES**

Uzmane V. V., Plotnikov O. V., Apsite B. K., Pernikis R. Ya.

S u m m a r y

Radiation-induced postpolymerization of γ -irradiated at 77 K methacrylic derivatives of oxypropylated laevoglucosane having various MM has been studied by ESR and DSC methods. The monomer radicals being formed as a result of addition of H[•] to the most hydratated atom of the -C=C- bond were identified. The initiation of the polymer chain was found to proceed 100-130° below T_g of oligomers. However because of diffusional difficulties the further chain growth was shown to be sharply retarded and the intensive heat release related with effective postpolymerization of oligomers was observed only after devitrification of oligomers. The elongation of the oxypropyl chain of oligomers was found to affect essentially the postpolymerization.