

УДК 541(15+64)

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ГЕПТИЛМЕТАКРИЛАТА В ПРИСУТСТВИИ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

Кирюхин Д. П., Больщаков А. И., Баркалов И. М.

С увеличением исходной концентрации СКН-18 в его композиции с гептилметакрилатом автоускорение процесса полимеризации смешается в область меньших времен γ -облучения и при содержании 60 вес.% каучука полимеризация мономера сразу же протекает в условиях, близких к условиям гель-эффекта. Наблюдается смешанный характер обрыва полимерных цепей, причем на заключительной стадии постполимеризации при 295 К преобладает линейный обрыв. Определена константа скорости роста полимерных цепей в интервале 170–180 К: $k_p = 2 \cdot 10^{-13} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3/\text{с}$. Введение небольших добавок монометакрилового эфира этиленгликоля (сшивющего агента) приводит к возрастанию скорости процесса.

Исследование полимеризации мономеров до глубоких степеней превращения представляет большой интерес в связи с разработкой радиационно-химических способов получения различных пленочных покрытий, отверждения олигомеров, модификациирования полимерных материалов и т. д. Мономер, введенный в исходную композицию, как правило, должен практически полностью расходоваться в реакции образования полимера, поскольку оставшиеся в композиции непрореагировавшие двойные связи ухудшают физико-механические свойства и приводят к нежелательным изменениям в ходе эксплуатации материала. Основным требованием к оптимальным радиационно-отверждаемым композициям являются сравнительно малые величины доз ($<100 \text{ кГр}$), необходимые для полного расходования вводимого мономера.

Наиболее перспективными системами для получения покрытий при радиационно-химическом способе их формирования являются полимер-мономерные композиции, в которых растворителем служит полимеризующийся мономер, а растворимый в системе полимер придает исходному раствору необходимую вязкость и требуемую технологичность.

Цель настоящей работы — исследование закономерностей процессов полимеризации при формировании пленочных покрытий из сложных многокомпонентных мономер-полимерных систем под действием ионизирующего γ -излучения ^{60}Co .

Исследовали полимер-мономерную систему на основе бутадиен-нитрильного каучука (СКН-18) и метакрилового мономера — гептилметакрилата (ГМА). Выбор этой системы обусловлен тем, что алкилакрилаты с длинной углеродной цепи от 4 до 12 атомов С обладают высокой реакционной способностью, нелетучи и нетоксичны, а СКН-18, хорошо растворимый в ГМА, имеет двойные связи в основной углеродной цепи, которые могут принимать участие в реакции сшивания отверждаемой композиции, что должно приводить к улучшению целого ряда физико-механических свойств получаемого продукта.

Очистку СКН-18 (средняя ММ составляла $(2-3,5) \cdot 10^5$) проводили переосаждением из раствора в толуоле этиловым спиртом. ГМА перегоняли в вакууме; содержание основного вещества не менее 99,5%. Кинетику процесса исследовали с помощью калориметрической методики [1]. С этой целью тщательно вакуумированный образец в стеклянной калориметрической кювете помещали в калориметр, который располагался непосредственно в камере γ -изотопной установки ^{60}Co . За реакцией следили по скорости тепловыделения, регистрируемой калориметром. Для расчета скорости полимеризации использовали значение удельной теплоты полимеризации, равное 67 кДж/моль (определенено в специальных опытах). Эта величина практически не изменяется при введении различных количеств полимера в систему. Выход полимера определяли также и гравиметрически.

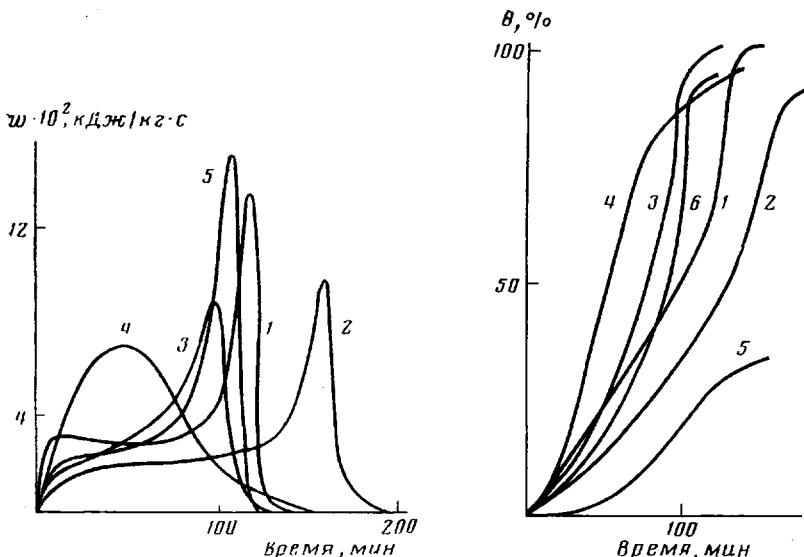


Рис. 1

Рис. 1. Калориметрические кривые полимеризации ГМА под действием γ -излучения в системе ГМА – СКН-18 при концентрации полимера 0 (1), 10 (2, 5), 30 (3), 60% (4); 5 – с добавкой 10% МЭГ. Здесь и на рис. 2 мощность дозы 5 кГр/ч, 293 К

Рис. 2

Рис. 2. Кинетические кривые полимеризации ГМА под действием γ -излучения в системе ГМА – СКН-18 при концентрации полимера 0 (1), 10 (2, 5, 6), 30 (3), 60% (4); 5 – в присутствии кислорода воздуха, 6 – с 10% МЭГ

На рис. 1 приведены калориметрические кривые скорости тепловыделения, связанного с полимеризацией непосредственно в ходе γ -облучения ГМА и растворов ГМА в СКН-18 при различных исходных соотношениях компонентов. Видно, что все калориметрические кривые имеют характерную особенность с резко выраженным автоускорением процесса полимеризации. При включении ионизирующего излучения скорость полимеризации с инерционностью калориметра ($\tau_k \approx 100$ с) достигает сначала некоторого практически постоянного значения, а затем резко возрастает. Это ускорение, очевидно, связано со структурированием системы и уменьшением вероятности обрыва растущих полимерных цепей.

Добавление к ГМА СКН-18 приводит к уменьшению начальной скорости полимеризации. Как видно из рис. 1, начальная скорость полимеризации при 10%-ном содержании СКН-18 в ГМА в ~2 раза меньше начальной скорости полимеризации чистого ГМА (ср. начальные участки кривых 1 и 2 на рис. 1). Уменьшение начальной скорости полимеризации связано, по-видимому, с уменьшением скорости инициирования полимеризации при наличии в системе каучука, так как радиационно-химические выходы радикалов для каучука $\sim 0,9$ и $\sim 4,0$ для ГМА (на 100 эВ).

Если автоускорение процесса полимеризации связано с ростом вязкости системы, то оно должно наблюдаться при некоторой определенной суммарной концентрации полимера в системе. Действительно, как показали измерения, для всех исследованных систем автоускорение наблюдается, когда общее содержание полимера достигает $\sim 40\%$. Поэтому процесс автоускорения, как видно из рис. 1, наступает тем раньше, чем выше исходная концентрация СКН-18 в композиции, и при содержании 60 вес.% каучука система становится настолько вязкой, что процесс полимеризации сразу же протекает в условиях, близких к условиям гель-эффекта. Максимальное же значение скорости полимеризации с увеличением концентрации СКН-18 в системе уменьшается (рис. 1).

Зависимость выхода полимера θ (расхода двойных связей) от времени облучения при постоянной мощности дозы, рассчитанная из калориметрических измерений, представлена на рис. 2. При полимеризации чистого

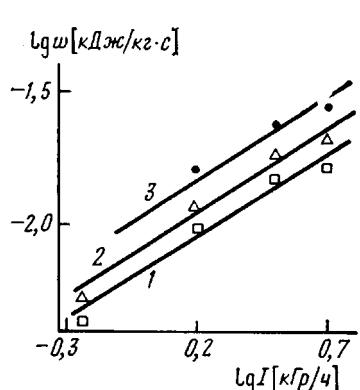


Рис. 3

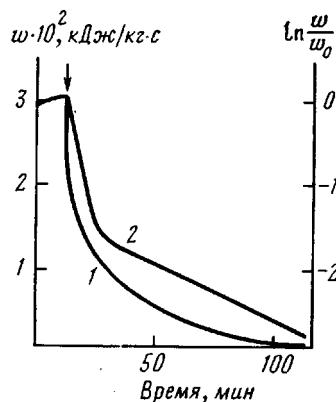


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость скорости полимеризации от мощности дозы для 10%-ного раствора СКН-18 и ГМА при глубине превращения мономера 5 (1), 20 (2) и 40% (3)

Рис. 4. Зависимость скорости полимеризации от времени для 10%-ного раствора СКН-18 в ГМА (1) и спрямление спада скорости постполимеризации после выключения γ -излучения (указано стрелкой) (2)

ГМА под действием γ -облучения мономер практически полностью расходуется при дозах ~ 12 кГр, а для композиций на его основе полное исчерпание ГМА (расход двойных связей $\sim 100\%$) быстрее всего достигается для системы с содержанием 30 вес.% СКН-18.

Наличие в системе кислорода воздуха (ингибитора радикальной полимеризации) приводит к существенному замедлению процесса (рис. 2, кривая 5), поэтому отверждение таких композиций следует проводить в инертной среде или в условиях, исключающих доступ кислорода в облучаемую систему.

Как известно, бутадиен-нитрильные каучуки сшиваются под действием γ -излучения [2]. При исследовании продуктов, полученных при облучении системы ГМА – СКН-18, оказалось, что при небольших количествах СКН-18 (~ 10 вес.%) в исходной композиции не происходит сшивания полимерных молекул и образцы полностью растворимы в толуоле. Частичное сшивание композиций наблюдается при исходных концентрациях СКН-18 свыше 10 вес.%.

Было исследовано влияние небольших добавок монометакрилового эфира этиленгликоля (МЭГ) на процесс полимеризации в системе ГМА – СКН-18. Известно, что МЭГ под действием γ -излучения хорошо сшивается [3], причем сшивание полимерных молекул происходит уже на ранних стадиях полимеризации. Поэтому можно было ожидать, что введение МЭГ в систему приведет к образованию сшитой структуры на ранних стадиях процесса и соответственно к подавлению обрыва полимерных цепей и увеличению скорости полимеризации. Действительно, введение всего лишь 10 вес.% МЭГ в 10%-ный раствор СКН-18 в ГМА приводит к значительному возрастанию скорости процесса (ср. кривые 5 и 2 на рис. 1), причем начало автоускорения процесса также смещается в сторону меньших доз облучения. Полученный продукт незначительно набухает в растворителях.

На рис. 3 приведена зависимость скорости полимеризации от мощности дозы для 10%-ного раствора СКН-18 в ГМА при различных глубинах превращения. Скорость процесса w пропорциональна мощности дозы в степени $\sim 0,65$ ($w \sim I^{0,65}$), и показатель степени практически не изменяется с увеличением глубины превращения от 5 до 40%. Это свидетельствует о том, что в системе ГМА – СКН-18 происходят би- и мономолекулярный обрывы полимерных цепей.

При выключении γ -излучения в некоторый момент процесса происходит спад скорости полимеризации. Проводя обработку полученной ки-

нетической кривой в определенных координатах ($\ln w/w_0 - t$ для мономолекулярного или $1/w - t$ для бимолекулярного обрыва растущих полимерных цепей, где w — текущая скорость полимеризации, w_0 — скорость полимеризации в момент выключения γ -излучения), можно определить соответствующую константу скорости процесса обрыва. В данном случае на начальном участке калориметрической кривой спад скорости процесса имеет характеристическое время, сравнимое с инерционностью калориметра ($\tau_k \approx \approx 100$ с). Это не позволяет определить характеристическое время реакции обрыва на начальной стадии процесса. Заключительная же стадия спада скорости хорошо спрямляется в координатах $\ln w/w_0 - t$ (рис. 4), и, по-видимому, на этой стадии преобладает линейный обрыв полимерных цепей.

Для определения константы скорости обрыва k_o на заключительном участке постполимеризации была проведена серия экспериментов, в которых спад скорости полимеризации после выключения γ -излучения регистрировали на разных глубинах (от 9 до 80%) превращения мономера в полимер. Оказалось, что $k_o \approx 2,5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и практически не изменяется по ходу процесса полимеризации. К сожалению, эта константа скорости реакции обрыва полимерных цепей описывает только часть процесса и не позволяет перейти к оценке константы скорости роста полимерных цепей.

В области гель-эффекта, как известно, характерно уменьшение k_o при накоплении в системе растворимого полимера [4]. Поэтому можно предположить, что за процесс автоускорения в нашем случае ответственны радикалы, имеющие более короткое время жизни (гибель которых, по-видимому, и происходит на начальной стадии спада скорости полимеризации). Можно предположить также, что гибель короткоживущих радикалов происходит в реакции их рекомбинации, а для более стабильных радикалов наблюдается линейный обрыв полимерных цепей. Это находится в хорошем согласии с зависимостью скорости процесса от мощности дозы $w \sim I^{0.65}$, свидетельствующей о смешанном характере обрыва полимерных цепей.

Для получения температурной зависимости константы скорости роста полимерных цепей было проведено исследование постполимеризации мономера в области низких температур, протекающей при нагревании γ -облученной при 77 К системы. С учетом того, что при охлаждении системы ГМА — СКН-18 может происходить частичное или полное выделение компонентов смеси в собственную фазу, сначала были проведены калориметрические исследования фазового состава в области низких температур. При нагревании охлажденного до 77 К СКН-18 переход из стеклообразного состояния («ступенька» изменения теплоемкости на калориметрической кривой) в высокоэластическое происходит при $T_c \approx 215$ К, и других фазовых переходов не наблюдается (рис. 5, кривая 1). Добавление ГМА приводит к пластификации СКН-18, и расстекловывание с увеличением концентрации мономера смещается в область все более низких температур. Так, для образцов, содержащих 40 вес.% ГМА, $T_c \approx 168$ К, для образцов с 60 вес.% ГМА $T_c \approx 153$ К и для образцов с 80 вес.% ГМА $T_c \approx 138$ К. С увеличением концентрации ГМА в системе выше 40 вес.% после расстекловывания наблюдается частичное выделение его в собственную фазу. На калориметрической кривой нагревания при этом появляются экзотермические пики в области температур 160–190 К, связанные с кристаллизацией ГМА. Затем при более высоких температурах (200–220 К) наблюдается эндотермический пик плавления образовавшихся кристаллов ГМА.

Все кинетические исследования были приведены для системы, содержащей 40 вес.% ГМА, так как при таком содержании мономера в образцах система гомогенна, и в исследуемой области температур (77–300 К) не происходит выделения мономера в собственную фазу (рис. 5, кривая 2).

Активные центры для проведения постполимеризации заготавливали γ -облучением образцов при 77 К. При облучении исходной композиции в системе стабилизируются радикалы как ГМА, так и СКН-18. Поэтому спектр ЭПР при 77 К (рис. 5) представляет собой суперпозицию спектров

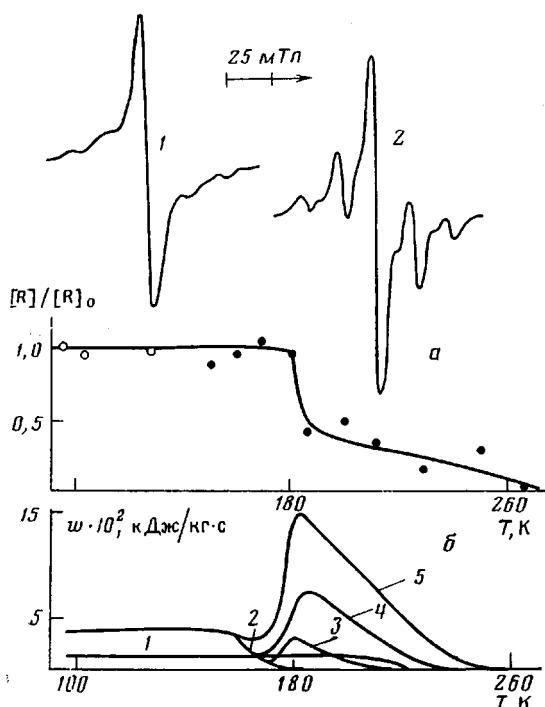


Рис. 5. Изменение концентрации радикалов $[R]/[R]_0$ с температурой (а) и калориметрические кривые нагревания необлученных и облученных образцов (б). а: вид спектров ЭПР при 77 (1) и 170 К (2); б: 1 и 2 – необлученные образцы СКН-18 и СКН-18 – ГМА; 3–5 – образцы СКН-18 – ГМА, γ -облученные дозой 1,7 (3), 10 (4) и 25 кГр (5) при 77 К. Темные точки соответствуют концентрации зародившихся полимерных радикалов R_p

ЭПР этих радикалов, отдельные компоненты которых в чистом виде из суммарного спектра выделить не удается.

При медленном нагревании (0,7 град/мин) таких образцов в области расстекловывания наблюдается интенсивное тепловыделение (рис. 5, кривые 3–5), связанное с образованием полимера в системе. Выход полимера, определенный по зарегистрированному тепловыделению, монотонно возрастает с дозой облучения и при 50 кГр достигает предельного значения (100%).

Методом ЭПР в процессе нагревания облученных образцов следили за кинетикой гибели и превращением радикалов, заготовленных при 77 К (рис. 5, а). С повышением температуры образца вид спектра ЭПР изменяется, так как радикалы вступают в реакцию полимеризации. При 150 К стадия инициирования заканчивается и в спектре ЭПР регистрируются лишь радикалы растущей полимерной цепи ГМА R_p (рис. 5, а, спектр 2). В температурной области (170–180 К), где интенсивно протекает процесс постполимеризации, заметной гибели зародившихся полимерных цепей не происходит. В условиях безобрывной полимеризации совокупность калориметрических и ЭПР-измерений позволяет получить величину и температурную зависимость константы скорости роста полимерных цепей: $k_p = 2 \cdot 10^{-13} \exp(-6000/RT) \text{ см}^3/\text{с}$.

Поскольку все радикалы, заготовленные при 77 К, вступают в реакцию инициирования, следует предполагать, что в режиме постполимеризации эффективно протекает процесс прививки ГМА к СКН-18.

Таким образом, приведенные исследования позволили установить кинетические особенности процессов радиационного отверждения мономер-полимерной композиции на основе ГМА и СКН-18 как непосредственно в поле γ -излучения, так и в режиме постполимеризации предварительно облученных образцов. В последнем случае, по-видимому, можно избавиться от ингибирующего влияния кислорода, так как в реакциях постполимеризации при дозах предварительного облучения больше 5 кГр ингибирующее

действие кислорода не проявляется [5]. Полученные данные могут служить основой при выборе оптимальной системы для получения радиационно-отверждаемых композиций.

Авторы благодарят Н. Д. Моргунову и З. М. Малышеву за очистку исходных веществ и помочь в проведении экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 723.
2. Махлис Ф. А. Радиационная химия эластомеров. М., 1972.
3. Barkalov I. M., Kiryukhin D. P., Pokidova T. S. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. № 7. P. 761.
4. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 244.
5. Баркалов И. М., Брикенштейн А. А., Гольданский В. И., Кирюхин Д. П., Мунинес В. М., Радугина А. Л. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 3. С. 641.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.VIII.1985

RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF HEPTYL METHACRYL IN THE PRESENCE OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER

Kiryukhin D. P., Bol'shakov A. I., Barkalov I. M.

Summary

An increase of initial concentration of SKN-18 in its composition with heptyl methacrylate results in displacement of autoacceleration of polymerization into the region of shorter times of γ -irradiation and for 60 weight % of rubber polymerization proceeds at once in conditions close to those of gel effect. The mixed character of chain termination is observed and on the final stage of postpolymerization at 295 K linear termination predominates. The rate constant of chain propagation in the 170-180 K range has been determined — $k_p = 2 \cdot 10^{-13} \exp(-6000/RT) \text{ cm}^3/\text{s}$. Introducing of small additives of ethylene glycol monomethacrylic ester (crosslinking agent) results in increasing of the process rate.