

УДК 541(64+15):542.952

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ КОМПОЗИЦИЙ НА ОСНОВЕ ГЕПТИЛМЕТАКРИЛАТА. ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРА

Большаков А. И., Киюхин Д. П., Баркалов И. М.

Изучена полимеризация гептилметакрилата в присутствии хлорированного полиэтилена и хлорированного парафина, который является пластификатором образующегося полимера. Автоускорение полимеризации тесно связано с резко возрастающей вязкостью системы при накоплении в ней растворимого полимера. Введение хлорированного парафина в радиационно-отверждаемые композиции приводит к вырождению автоускорения процесса полимеризации, сшивания макромолекул, и для завершения процесса отверждения требуются большие дозы облучения. Молекулярная масса вводимого полимера существенно не влияет на величину константы роста, однако приводит к уменьшению константы обрыва.

Кинетика радиационной полимеризации гептилметакрилата (ГМА) в мономер-полимерных композициях с бутадиен-нитрильным каучуком и хлорированным полиэтиленом (ХПЭ), которые могут быть использованы для получения покрытий и пленок, была исследована ранее [1, 2]. Реальные композиции для радиационного отверждения содержат различные ингредиенты (наполнители, красители, пластификаторы и другие компоненты), которые могут существенно влиять на процесс отверждения. В настоящей работе исследовано влияние пластификатора — хлорированного парафина (ХП) — на кинетику радиационной полимеризации ГМА и его смесей с ХПЭ. Выбор указанного пластификатора обусловлен тем, что ХП растворим в композициях с ХПЭ и хорошо совмещается с образующимся полимерным продуктом.

ХПЭ очищали переосаждением из раствора в толуоле этанолом. ГМА перегоняли в вакууме; содержание основного вещества 99,5 %. ХП — смесь хлорированных углеводородов со средней молекулярной массой 450 — специальной очистке не подвергали. Растворение ХПЭ и ХП в ГМА проводили при комнатной температуре. Образцы для калориметрических и ЭПР-исследований помещали в стеклянные кюветы, дегазировали на вакуумной установке и запаивали. Образцы облучали γ -лучами ^{60}Co на установке К-150000. Мощность дозы γ -излучения 5 кГр/ч. Кинетику полимеризации исследовали калориметрическим методом, описанным в работе [3]. Спектры ЭПР записывали в жидком азоте на спектрометре ЭПР-2-ИХФ. Термостатирование образцов осуществляли вне резонатора ЭПР в струе паров азота. Выход полимера определяли гравиметрическим и калориметрическим методом, которые хорошо совпадали. Вязкость систем измеряли ротационным вискозиметром «Реотест-2».

На рис. 1, а приведены калориметрические кривые полимеризации в поле γ -излучения ГМА и ГМА в присутствии ХПЭ, ХП и смеси ХПЭ с ХП. Видно, что в случае полимеризации ГМА при глубине превращения $\sim 45\%$ резко увеличивается скорость процесса (гель-эффект). Ранее было показано [1], что добавление ХПЭ к ГМА приводит к повышению начальной скорости полимеризации и смещению автоускорения процесса в область меньших глубин превращения мономера. При содержании ХПЭ $\sim 40\%$ гель-эффект начинается практически сразу же после включения ионизирующего излучения (рис. 1). Добавление ХП к ГМА, напротив, приводит к вырождению автоускорения и при концентрации ХП $> 20\%$ скорость полимеризации по ходу процесса уже не увеличивается (рис. 2, а). Автоускорение обычно связывают с уменьшением константы обрыва k_0 растущих полимерных цепей при увеличении вязкости системы в результате накопления в ней растворимого полимера. Поэтому та-

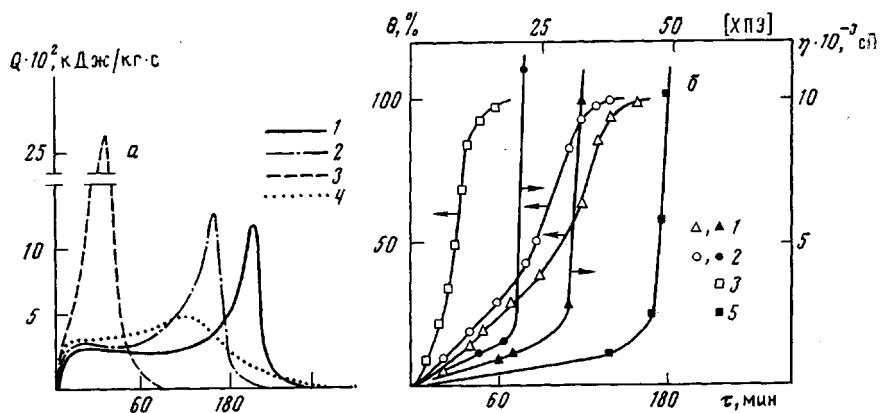


Рис. 1. Изменение скорости полимеризации Q ГМА (а), выхода полимера θ и вязкости композиций η (б) от времени облучения τ при 295 К для ГМА (1), композиций, содержащих 10 (2), 40 вес.% ХПЭ (3) и 40 ХПЭ+ХП при весовом соотношении 1:1 (4), а также для исходных растворов ХПЭ в ГМА от концентрации ХПЭ при 295 К (5)

кой характер изменения в скоростях полимеризации ГМА в композициях с ХПЭ и ХП естественно связать с различной вязкостью систем.

Поскольку в исследуемых системах отсутствует заметный пост-эффект (пост-полимеризация после отключения γ -излучения не происходит), можно было исследовать зависимость вязкости от времени облучения и, следовательно, глубины превращения ГМА. Полученная зависимость представлена на рис. 1, б; 2, б. Из сравнения зависимостей с данными калориметрических исследований можно заключить, что процесс автоускорения тесно связан с резко возрастающей вязкостью системы и с резким уменьшением k_0 [4]. Действительно, в случае полимеризации чистого ГМА резкое возрастание вязкости наблюдается при $\sim 45\%$ -ном превращении мономера в полимер, что хорошо коррелирует с началом автоускорения процесса. Увеличение концентрации ХПЭ повышает начальную вязкость системы (рис. 1, б), и поэтому автоускорение процесса и соответствующая началу автоускорения вязкость достигается при меньших глубинах превращения ГМА. При содержании ХПЭ $\geq 40\%$ исходная вязкость композиции резко возрастает (рис. 1, б), автоускорение полимеризации для таких систем начинается сразу же после включения ионизирующего излучения (рис. 1, а).

Добавление пластифицирующего ХП приводит к уменьшению вязкости раствора при заданной глубине превращения ГМА и более медленному ее увеличению в ходе полимеризации мономера (рис. 2, б). Так, при 10%-ном содержании ХП в ГМА резкое возрастание вязкости и, соответственно, автоускорение наблюдаются при большей глубине превращения мономера ($\sim 50\%$), чем в случае полимеризации чистого ГМА и в композициях с ХПЭ; этот процесс становится менее выраженным. Для 40%-ного раствора резкое возрастание вязкости хотя и происходит при конверсии мономера более 75%, однако при таких глубинах превращения проявиться автоускорение уже не может. При полимеризации ГМА в системе, содержащей ХП $\geq 60\%$, автоускорения и резкого увеличения вязкости вообще не наблюдается до полного превращения ГМА в полимер.

С ростом концентрации ХП в композициях увеличивается начальная скорость полимеризации (рис. 2, а). Это, по-видимому, связано с повышением скорости инициирования процесса при возрастании концентрации ХП в образцах.

ХП существенно влияет и на процесс полимеризации ГМА при отверждении мономер-полимерных композиций с ХПЭ. В этом случае также наблюдается вырождение автоускорения при увеличении концентрации ХП в образцах. Из рис. 1, а видно, что калориметрические кривые полимеризации ГМА при 40%-ном содержании ХПЭ (кривая 3) и композиции, содержащей 40% ХПЭ с ХП при весовом соотношении ХПЭ : ХП =

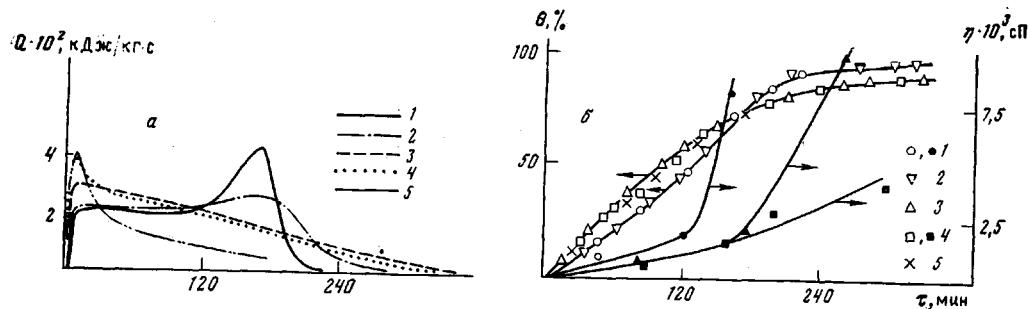


Рис. 2

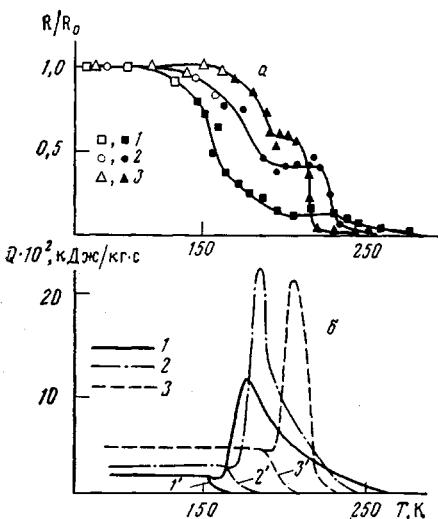


Рис. 3

=1 (кривая 4), резко отличаются. Если в композиции ГМА+ХПЭ автоускорение начинается практически сразу же после включения ионизирующего излучения, то в присутствии ХП резкого ускорения полимеризации не происходит на всем протяжении процесса (рис. 1, кривые 3, 4), и для его завершения требуются существенно большие дозы облучения.

Подавление автоускорения при добавлении в композиции пластификатора наблюдается не только при полимеризации ГМА, но и других метакрилатов, причем для метакрилатов с большей молекулярной массой для полного подавления автоускорения требуется меньшие добавки ХП. Так, полное вырождение гель-эффекта для лаурилметакрилата, происходит при концентрации ХП ~10%, что значительно меньше, чем при полимеризации ГМА.

Для улучшения физико-химических свойств полимерных композиций в качестве структурирующего агента часто вводят монометакриловый эфир этиленгликоля (МЭГ), который сшивается на самых ранних стадиях полимеризации [5]. Полимеризация МЭГ, как и ГМА, протекает с автоускорением, которое наблюдается при ~10%-ном превращении МЭГ в полимер. Введение МЭГ в систему ГМА+ХП приводит к увеличению начальной скорости полимеризации в этой системе и сокращению времени облучения для получения предельного (~100%) выхода полимера. Следует отметить, что образование спицового полимера при полимеризации ГМА в ХПЭ в присутствии МЭГ наблюдается при введении ~10% МЭГ. При замене ХПЭ на пластифицирующий ХП требуются большие (~20%) концентрации МЭГ для получения спицового полимерного продукта. Следовательно, присутствие пластификатора подавляет не только процесс автоускорения полимеризации, но и сшивания макромолекул полимера.

Рис. 2. Изменение скорости полимеризации Q ГМА (а), выхода полимера θ и вязкости композиций η (б) от времени облучения t при 259 К для систем, содержащих 10 (1), 20 (2), 40 (3), 60 (4) и 80 вес.% ХП (5)

Рис. 3. Изменение с температурой концентрации радикалов R/R_0 (а), калориметрические кривые нагревания необлученных (1-3) и предварительно облученных при 17 К (доза 20 кГр) (1'-3') композиций, содержащих 10 (1, 1'), 40 (2, 2') и 80 вес.% ХП в ГМА (3, 3') (б)

Исследование зависимости скорости полимеризации ГМА w в присутствии ХП от мощности дозы облучения I показало, что $w \sim I^{0.75}$. Следовательно, в облучаемой системе наблюдается смешанный (моно- и бимолекулярный) характер обрыва растущих полимерных цепей. Такую же зависимость наблюдали и при полимеризации ГМА в композициях с ХПЭ [1]. Присутствие пластификатора, следовательно, существенно не влияет на характер обрыва полимерных цепей, однако для пластифицированных систем скорость этого процесса должна увеличиваться. Исследования, проведенные в работе [1], показали, что в присутствии ХПЭ спад скорости полимеризации после выключения инициирующего γ -излучения имеет сложную зависимость и полностью не описывается уравнениями только мономолекулярного или только бимолекулярного обрыва полимерных цепей. Заключительная часть спада скорости хорошо описывается уравнением мономолекулярного обрыва и $k_o \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. В присутствии ХП время жизни активных центров полимеризации оказалось меньше характеристического времени калориметра ($\tau_k \approx 100 \text{ с}$) и, следовательно, $k_o \leq 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Была исследована постполимеризация ГМА при низких температурах в стеклюющихся растворах с ХП при различном соотношении компонентов. На рис. 3, б представлены калориметрические кривые нагревания необлученных и γ -облученных растворов ХП в ГМА. Увеличение концентрации ХП приводит к смещению температуры расстекловывания T_c («ступенька» на калориметрической кривой) в область более высоких температур. При нагревании облученных образцов методом ЭПР следили за гибелю радикалов (рис. 3, а), накопленных при 77 К. Для всех исследованных растворов концентрация зародившихся полимерных цепей (затемненные точки на рис. 3, а) $[R_p] \approx 0.8[R]$, и не зависит от количества вводимого пластификатора. Следовательно, радикалы, образующиеся при радиолизе ХП, как и в случае с ХПЭ [1], эффективно участвуют в инициировании полимеризации, и поэтому фрагменты ХП входят в состав образующихся макромолекул.

Из калориметрических и ЭПР-исследований видно, что инициирование и эффективный рост полимерных цепей (экзотермические пики на калориметрических кривых нагревания при $T > T_c$) происходит при переходе системы из стеклообразного в переохлажденное жидкое состояние, когда резко возрастает подвижность молекул системы. С увеличением концентрации ХП температурный интервал гибели R_p и экзотермические пики полимеризации на калориметрических кривых сужаются. При содержании ХП $\approx 80\%$ полимер образуется в области 180–220 К, тогда как для 10%-ного раствора ХП – в интервале 150–250 К. Такое различие процессов связано, по-видимому, с различной пластичностью образующегося полимерного продукта при изменении исходной концентрации пластификатора. Действительно, для заполимеризованных композиций температурный интервал перехода из стеклообразного состояния в высокоэластическое, начинаясь при одной и той же температуре (~ 188 К), сильно зависит от содержания ХП в образце. Так, при концентрации ХП $\approx 80\%$ расстекловывание образца происходит в достаточно узкой области температур ($\sim 12^\circ$), тогда как при более низком содержании ХП ($\sim 10\%$) этот процесс наблюдается в интервале 188–238 К.

Совокупность калориметрических и ЭПР-данных позволяет оценить значения констант скорости роста полимерных цепей: $k_p = 1.4 \cdot 10^{-2} \times \exp\{-15000/R T\}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в области 150–175 К для 10%-ного раствора ХП в ГМА; $k_p = 2.4 \cdot 10^{-3} \exp\{-15000/R T\}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в интервале 165–185 К для 40%-ного раствора ХП в ГМА; $k_p = 9 \exp\{-20000/R T\}, \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ в интервале 190–205 К для 80%-ного раствора ХП в ГМА.

Представляет определенный интерес сравнение влияния ХП и ХПЭ на кинетику постполимеризации ГМА в этих композициях. Оказалось, что температуры расстекловывания ($T_c \approx 160$ К) для 40%-ных растворов ХП и ХПЭ [1], несмотря на различие исходных вязкостей композиций (30 сП для раствора ХП и 2500 сП для ХПЭ при 293 К), близки. Значение k_p , определенное при 180 К, для композиции с ХП превосходит k_p

для системы с ХПЭ не более чем в 3 раза, и, следовательно, вязкость исходных растворов и молекулярная масса вводимого полимера существенно не влияют на k_p при постполимеризации ГМА в стеклющихся растворах.

Предельные выходы полимера для всех исследованных композиций как в режиме постполимеризации, так и в ходе облучения при комнатной температуре достигают ~100%, поэтому данные системы могут быть использованы для получения отверждаемых покрытий. Однако для выбора оптимальной композиции необходимы исследования физико-химических свойств образующегося полимерного продукта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Большаков А. И., Кирюхин Д. П., Баркалов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 1. С. 86.
2. Кирюхин Д. П., Большаков А. И., Баркалов И. М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 703.
3. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 4. С. 723.
4. Barkalov I. M., Kiryukhin D. P., Pokidova T. S. // Europ. Polymer J. 1979. V. 15. P. 761.
5. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 35.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
28.IV.1987

RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION OF COMPOSITIONS ON THE BASIS OF HEPTYL METHACRYLATE. PLASTICIZER EFFECT

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

S u m m a r y

Polymerization of heptyl methacrylate in the presence of chlorinated PE and chlorinated paraffin being a plasticizer of the formed polymer has been studied. Autoacceleration of polymerization is related with sharply increased viscosity of the system as a result of accumulation of the soluble polymer. Introducing of chlorinated paraffin into the radiation-cured compositions results in cessation of autoacceleration and cross-linking and to finish the curing process the higher irradiation doses are necessary. MM of the introduced polymer does not affect essentially the value of the propagation constant, but decreases the termination constant.