

УДК 541(64+14):535.37

ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ТЕРМОДЕСТРУКЦИИ УФ-ОТВЕРЖДАЕМЫХ ЭПОКСИАКРИЛАТОВ

© 2001 г. О. Л. Крамер, Э. М. Батталов, А. И. Волошин,
Ю. А. Прочухан

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук
450054 Уфа, пр. Октября, 71

Поступила в редакцию 30.03.2000 г.
Принята в печать 21.06.2000 г.

Методом хемилюминесценции изучена термоокислительная деструкция отверженных эпоксиакрилатных УФ-олигомеров различного строения. Установлено, что наблюдаемое свечение обусловлено распадом пероксидов, образующихся при фотоотверждении олигомеров в среде кислорода и их автоокислении. Определены эффективные константы скорости и активационные параметры этих процессов. Из приведенных данных следует, что полиэпоксиакрилаты обладают достаточно высокой термоокислительной стабильностью.

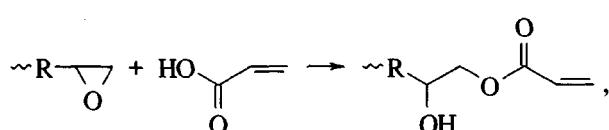
Начиная с 60-х годов, для исследования окислительной деструкции и стабилизации полимеров широко используют метод хемилюминесценции (ХЛ) [1–8]. Благодаря простоте и чрезвычайной чувствительности метода ХЛ с его помощью удается изучать деструктивные процессы в полимерах на ранних стадиях, регистрировать процессы, анализ которых другими методами сопряжен со значительными трудностями или вообще не представляется возможным. Именно поэтому в последнее время метод ХЛ стал одним из основных методов исследования деструкции полимеров [4–6]. Основное внимание исследователей сосредоточено на изучении с помощью ХЛ окислительной деструкции полiamидов [5, 7], полиолефинов [3, 6], ПВХ [8]. Окислительная деструкция эпоксиакрилатов практически не изучена, несмотря на широкое практическое применение этих полимеров [9].

E-mail: chemphys@anrb.ru (Крамер Ольга Леонидовна).

В настоящей работе методом ХЛ исследована окислительная термодеструкция отверженных эпоксиакрилатных УФ-композиций.

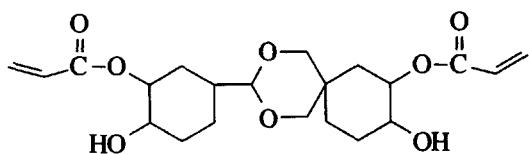
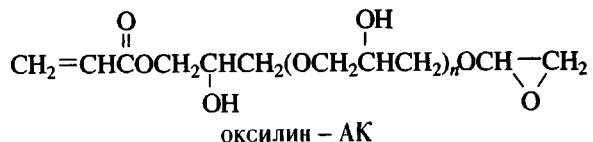
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез эпоксиакриловых смол осуществляли этерификацией эпоксидных олигомеров акриловой кислотой (АК) при 393 К в присутствии ингибитора полимеризации по схеме

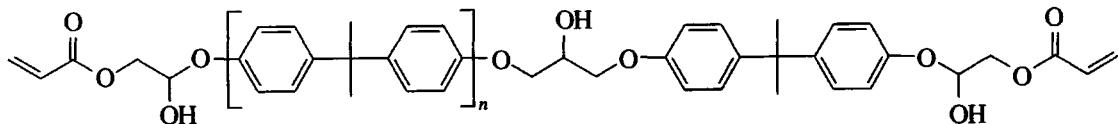


где R – олигомерный блок эпоксиолигомера.

Протекание реакции контролировали по изменению показателя преломления. В качестве эпоксидных олигомеров использовали УП-612, оксилин, ЭД-16. Акриловую кислоту очищали перегонкой. Структурные формулы исследованных олигомеров приведены ниже.



УП-612 - АК



ЭД-16 - АК

Для изучения термоокислительной деструкции использовали пленки УП-612-АК, оксилин-АК, ЭД-16-АК, приготовленные из ацетоновых растворов исходных олигомеров с $M_w \times 10^{-3} = 3.5; 3.6; 3.7$ соответственно и содержащие 5% бензофенона (БФ) в качестве фотоинициатора. Отверждение осуществляли нефильтрованным светом двух ртутных ламп сверхвысокого давления СВД-120 (осветитель ВИО-2). Толщина пленок составляла ~150 мкм. Из пленки вырезали образец размером 10 × 5 мм. Интенсивность ХЛ регистрировали с помощью ФЭУ-140 на фотометрической установке, снабженной терmostатирующим блоком и кюветой с устройством для подачи газов. Спектры ХЛ снимали с помощью граничных светофильтров. Спектры фотoluminesценции регистрировали на спектрофлуориметре MPF-4 "Hitachi". Для исследования влияния кислорода на деструкцию полимера использовали образцы, подвергнутые предварительному вакуумированию (10^{-2} мм рт. ст.) в течение 5–6 ч и выдержаных в атмосфере N_2 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При термоокислительном воздействии на образцы отверженных эпоксиакрилатов, начиная с 420–460 К, наблюдается ХЛ. Зависимость интенсивности ХЛ от времени в изотермических условиях приведена на рис. 1. Как видно, интенсивность ХЛ быстро нарастает и затем так же относительно быстро затухает, однако не достигает уровня, определяемого темновым током ФЭУ. Интенсивность ХЛ на участке после вспышки с течением времени снижается достаточно медленно. В инертной атмосфере нагревание полимера также сопровождается ХЛ, однако медленная

компоненты кривой высыпчивания в этих условиях отсутствует. Кроме того, максимальная интенсивность наблюдаемой ХЛ на ~20% ниже по сравнению с термолизом в атмосфере кислорода. Термолиз пленок эпоксиакрилатов, предварительно вакуумированных и выдержанных в атмосфере N_2 при 373–383 К в течение нескольких часов, не сопровождается ХЛ при нагревании вплоть до 570 К. Очевидно, свечение, характеризуемое относительно медленным спадом и проявляемое при температурах выше 490 К, связано с автокислением эпоксиакрилата.

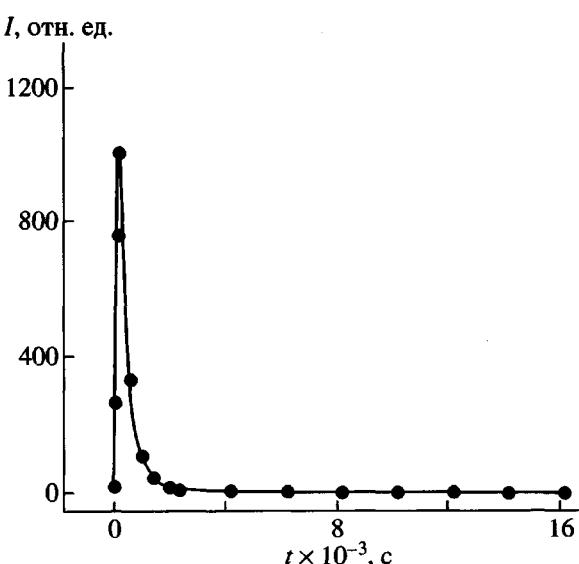


Рис. 1. Зависимость интенсивности ХЛ от времени в ходе окислительной деструкции пленки ЭД-16-АК. $T = 540$ К.

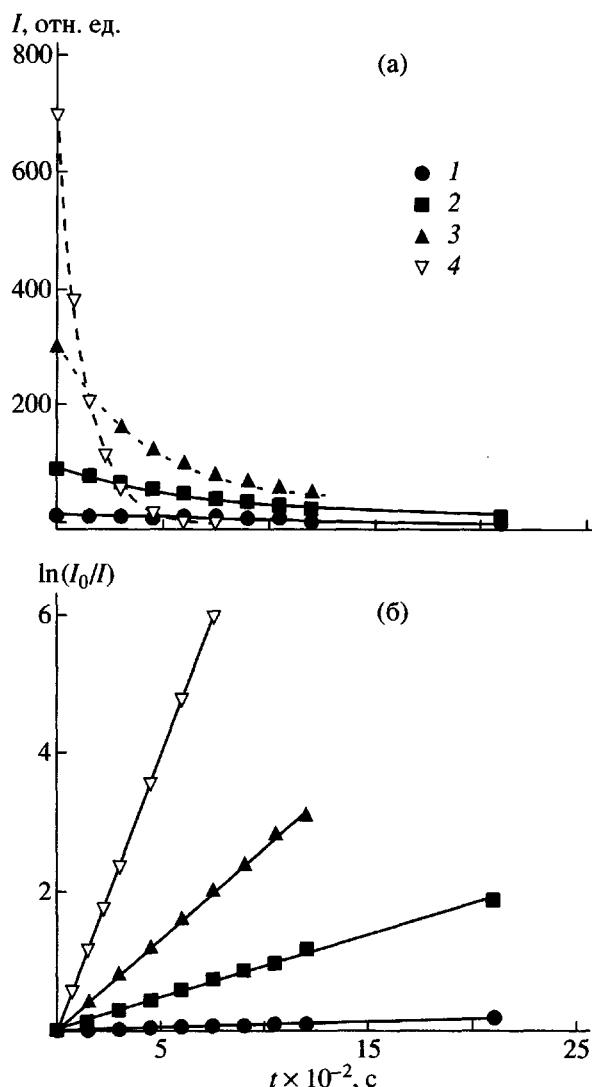
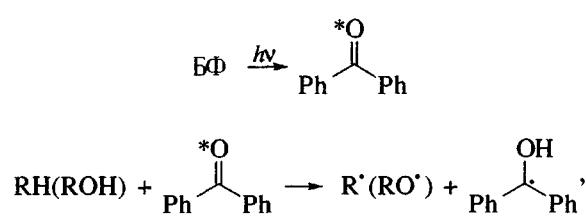
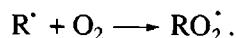


Рис. 2. Зависимость интенсивности ХЛ от времени при деструкции в атмосфере N_2 пленки ЭД-16-АК (а), линейные анаморфозы кинетических кривых затухания ХЛ при термолизе ЭД-16-АК в атмосфере N_2 (б). $T = 498$ (1), 516 (2), 540 (3) и 570 К (4).

ХЛ в атмосфере N_2 при термолизе эпоксиакрилатов, по-видимому, не связана с автоокислением и обусловлена другими реакциями. Инициирование полимеризации и сшивания при фотооблучении эпоксиакрилатов в присутствии БФ происходит в результате образования радикальных продуктов



которые в присутствии O_2 могут образовать пероксидные соединения



Действительно, при фотоотверждении эпоксиакрилатов в присутствии кислорода образуются пероксиды, содержание которых может достигать 1.5×10^{-7} моль/г.

Наличие в отверженных эпоксиакрилатах пероксидных соединений и тот факт, что ХЛ наблюдается в инертной атмосфере, свидетельствуют о том, что свечение обусловлено термическим распадом пероксидов, образовавшихся в ходе фотохимического отверждения. На рис. 2 приведены кинетические кривые затухания ХЛ, из которых видно, что кинетика реакции следует закону первого порядка. Этот факт примечателен тем, что при отверждении эпоксиакрилатов должны образовываться пероксиды различного типа, распад которых не может быть описан простым законом. Возможно, при УФ-отверждении происходит фотохимическое разложение пероксидов, что приводит к селекции и образованию пероксидов, близких по строению. Найденные из линейных анаморфоз (рис. 2) константы скорости распада пероксидов при термолизе отверженных эпоксиакрилатных пленок приведены в табл. 1. Из температурных зависимостей констант скорости затухания ХЛ (рис. 3) по уравнению Аррениуса вычислены активационные параметры распада пероксидов. Как следует из таблицы, полученные значения E_a согласуются с активационными параметрами распада пероксидов [10]. Снижение E_a в ряду, УП-612-АК, оксилин-АК и ЭД-16-АК обусловлено, во-первых, различным типом пероксидов, образовавшихся при УФ-отверждении и, во-вторых, возможными различиями в строении трехмерной структуры данных полимеров, накладывающей определенные стерические ограничения на распад пероксидов.

Мы полагаем, что стадией, ответственной за излучение света при термолизе эпоксиакрилатных пленок в инертной атмосфере, является диспропорционирование радикалов RO_2^{\cdot} , образующихся в цепных процессах при термическом распаде пероксидов [11, 12]. Спектр ХЛ лежит в области 430–460 нм и совпадает со спектром фотолюминесценции (ФЛ) пленок, который в свою очередь соответствует спектру фосфоресценции БФ. После фотоотверждения эпоксиакрилатных пленок фотоинициатор БФ, очевидно, расходуется не полностью и спектр как ФЛ, так и ХЛ определяется

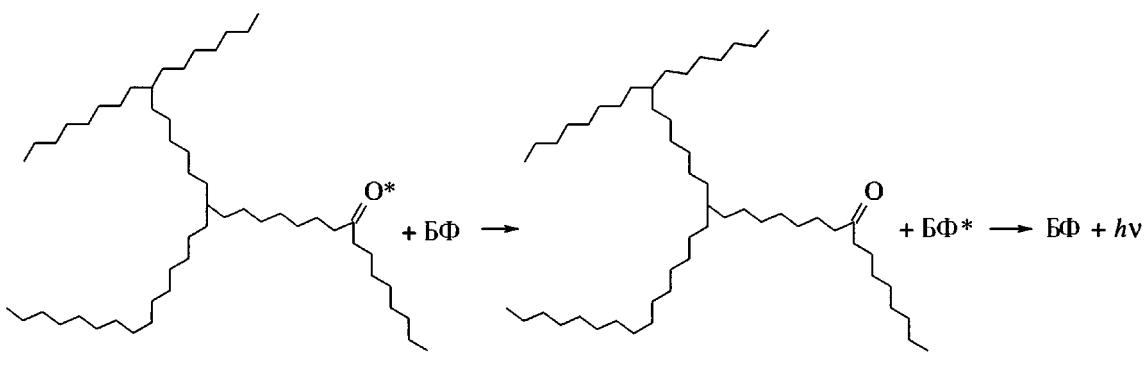
Таблица 1. Константы скорости затухания ХЛ и активационные параметры при термолизе отверженных эпоксиакрилатных пленок в инертной атмосфере

T, K	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Активационные параметры	T, K	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Активационные параметры	T, K	$k_1 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Активационные параметры
УП-612-АК			оксилин-АК			ЭД-16-АК		
498	1.02		451	5.8		404	4.3	
516	9.86	$E_a = 111.4$	470	16.1	$E_a = 102.7$	425	14.5	$E_a = 96.8$
540	26.7	$\lg A = 8.2$	502	105	$\lg A = 8.7$	448	66	$\lg A = 9.1$
570	80		512	182		471	224	
			522	269		476	320	

Примечание. Энергия активации в кДж/моль, средние относительные погрешности измерения k_1 составляют 8–10%.

дезактивацией триплетного ${}^3\text{БФ}^*$. Образование ${}^3\text{БФ}^*$ при термолизе возможно при переносе

энергии от первичного эмиттера на БФ, который в этом случае выступает как активатор:



При более высоких температурах (540–595 К) скорость термоокислительной деструкции эпоксиакрилатных пленок, сопровождаемая ХЛ, заметно увеличивается (рис. 4). При создании инертной атмосферы из N_2 над деструктируемым материалом интенсивность ХЛ снижается до уровня, определяемого темновым током ФЭУ. Последующая замена инертной атмосферы на кислород приводит к восстановлению интенсивности ХЛ. Подобное влияние характерно для кислородзависимой ХЛ, т.е. для ХЛ-реакций, в которых кислород выполняет двойную функцию: с одной стороны, он является источником пероксидных радикалов RO_2^\cdot , в реакциях которых возникает свечение, с другой, он выступает как эффективный тушитель возбужденных молекул триплетной природы. Очевидно, что и в данных условиях природа наблюдаемой ХЛ аналогична описанной выше, т.е. обусловлена диспропорционированием RO_2^\cdot -радикалов. Окислительная деструкция пленок в описываемых условиях сопровождается сравнительно быстрой потерей массы (рис. 4б), указывая на образование легколетучих продуктов. Следует заметить, что скорость затухания ХЛ и потери массы существен-

но различны. По-видимому, это связано с изменением состава полимера и накоплением окисленных форм углерода. Деструкция в данных условиях сопровождается также изменением окраски поли-

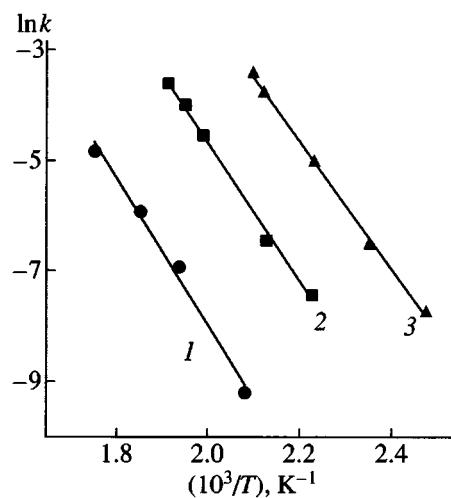


Рис. 3. Зависимость наблюдаемой константы скорости затухания ХЛ от температуры в координатах уравнения Аррениуса при термолизе пленок УП-612-АК (1), оксилин-АК (2) и ЭД-16-АК (3) в атмосфере N_2 .

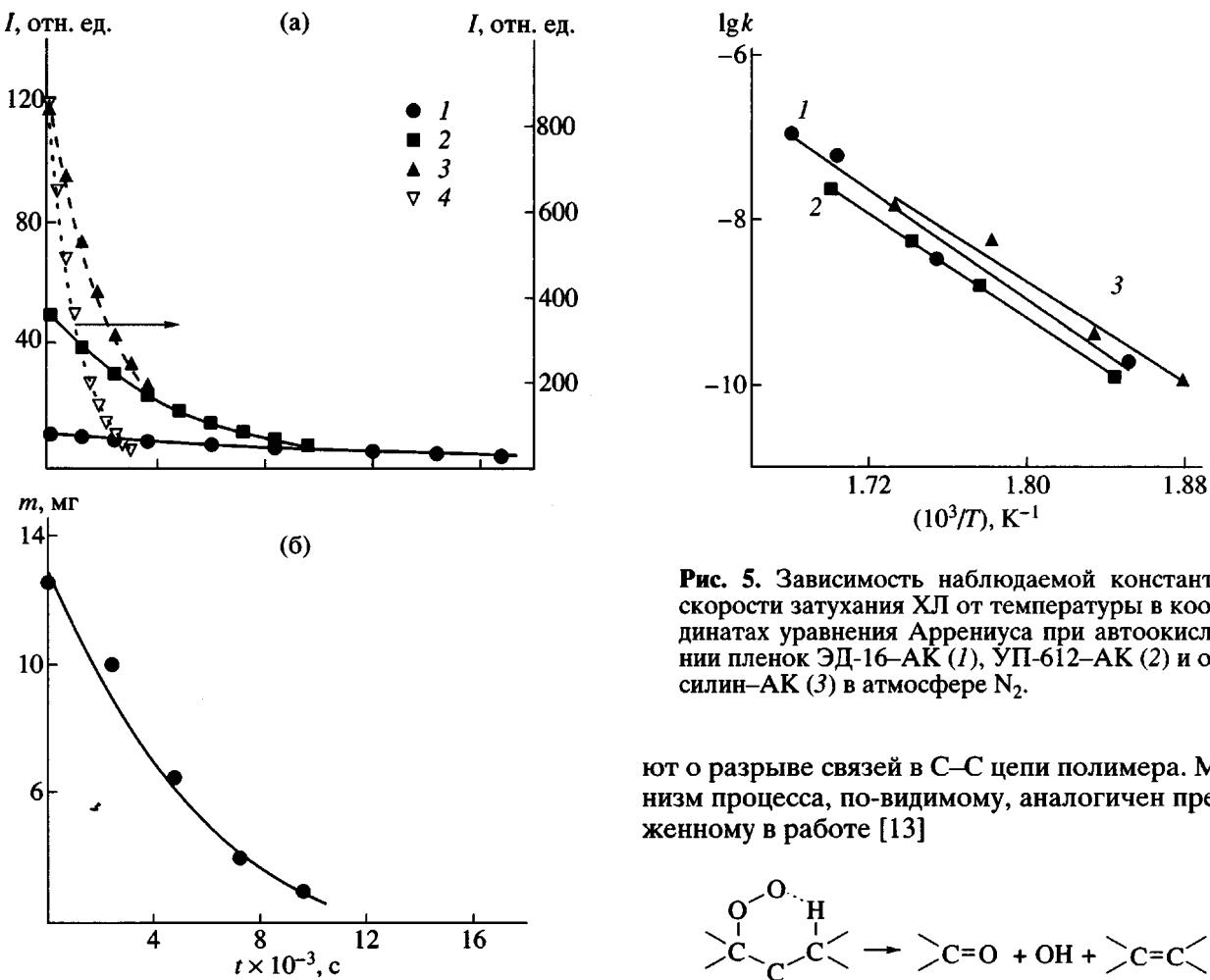
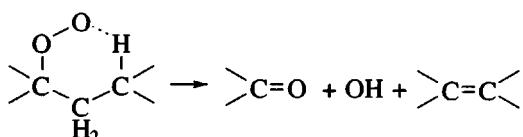


Рис. 4. Зависимость интенсивности ХЛ от времени в ходе автоокисления пленки ЭД-16-АК в атмосфере O_2 (а) и потеря массы m пленки ЭД-16-АК при термолизе в атмосфере O_2 при 570 К (б). а: $T = 540$ (1), 570 (2), 587 (3) и 595 К (4); б: $k = 1.5 \times 10^{-4}$ с.

мера: наблюдается увеличение поглощения в области 400 – 450 нм.

Потеря массы в ходе термоокислительной деструкции полимера и наличие ХЛ свидетельствует о разрыве связей в С–С цепи полимера. Механизм процесса, по-видимому, аналогичен предложенному в работе [13]



Из кривых затухания ХЛ, приведенных на рис. 4, вычислены эффективные константы скорости первого порядка, а из их температурной зависимости (рис. 5) – активационные параметры. Полученные данные сведены в табл. 2. Как видно, большей устойчивостью к термоокислительной деструкции обладает ЭД-16-АК, наименьшей оксилин-АК. Действительно, ЭД-16-АК в своем составе содержит относительно меньшее число легкокисляемых групп, таких как $-\text{CH}_2-$ или $\equiv\text{CH}-$, чем остальные полимеры.

Таблица 2. Константы скорости окислительной термодеструкции эпоксиакрилатов и активационные параметры

T, K	$k_2 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Активационные параметры	T, K	$k_2 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Активационные параметры	T, K	$k_2 \times 10^4, \text{с}^{-1}$	Активационные параметры
УП-612-АК			оксилин-АК			ЭД-16-АК		
532	0.52		542	0.50		540	0.61	
545	0.83	$E_a = 127.4$	563	1.51	$E_a = 131.6$	570	2.1	$E_a = 139.1$
561	1.60	$\lg A = 8.2$	574	2.61	$\lg A = 8.4$	587	7.42	$\lg A = 9.1$
577	3.92		588	4.86		595	9.72	

Примечание. Энергия активации в кДж/моль, средние относительные погрешности измерения k_2 составляют 10%.

Следует заметить, что изученные в настоящей работе полимеры обладают высоким температурным пределом термоокислительной деструкции и их следует отнести к термически устойчивым. Более того, при проведении процесса отверждения эпоксиакрилатов в инертной атмосфере, по-видимому, можно добиться более высокой термической устойчивости получаемых полиэпоксиакрилатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ashby G.E.* // *J. Polym. Sci.* 1961. V. 50. № 3. P. 99.
2. *Schard M.P., Russel C.A.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1964. V. 8. № 2. P. 985.
3. *Matisova-Rychla L., Ambrovic P., Kulickova N., Rychly J., Holcik J.* // *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* 1976. V. 57. № 7. P. 181.
4. *Ahlblad G., Forssstroem D., Stenberg B., Terselius B., Reitberger T., Svensson L.G.* // *Polym. Degrad. Stab.* 1997. V. 55. № 3. C. 287.
5. *Lanska B., Matisova-Rychla L., Rychly J.* // *Polym. Degrad. Stab.* 1998. V. 61. № 1. P. 119.
6. *Jipa S., Zaharescu T., Setnescu R., Brites M.J.S., Silva A.M.G., Marcelo-Curto M.J., Gigante B.* // *Polym. Int.* 1999. V. 48. P. 414.
7. *Lanska B., Matisova-Rychla L., Brozek J., Rychly J.* // *Polym. Degrad. Stab.* 1999. V. 66. № 3. P. 433.
8. *Минскер К.С., Абдуллин М.И., Аблеев Р.И., Казаков В.П.* // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 8. С. 613.
9. Эпоксиакриловые смолы. Химическая промышленность. Серия "Эпоксидные смолы и материалы на их основе". Обзор. информ. М.: НИИТЭХим, 1981.
10. *The Chemistry of Peroxides / Ed. by Patai S.* New York: Wiley, 1983.
11. *Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М., Захаров И.В., Вичутинский А.А., Цепалов В.Ф.* Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов. М.: Наука, 1966.
12. *Васильев Р.Ф.* // Успехи химии. 1970. Т. 39. № 6. С. 1130.
13. *Трофимова Н.Ф., Харитонов В.В., Денисов Е.Т.* // Докл. АН СССР. 1980. Т. 253. № 3. С. 651.

Chemiluminescence During Thermooxidative Degradation of UV-Cured Epoxyacrylates

O. L. Kramer, E. M. Battalov, A. I. Voloshin, and Yu. A. Prochukhan

*Institute of Organic Chemistry, Ufa Scientific Center, Russian Academy of Sciences,
pr. Oktyabrya 71, Ufa, 450054 Bashkortostan, Russia*

Abstract—The thermooxidative degradation of UV-cured epoxyacrylate oligomers with various structures was studied by the method of chemiluminescence. It was shown that the observed luminescence is related to the decomposition of peroxides produced by the photocuring of oligomers in an atmosphere of oxygen and by their autoxidation. The effective rate constants and the activation parameters of these processes were determined. The data obtained in this work provide evidence that poly(epoxyacrylates) possess a rather high thermooxidative stability.