

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1966

УДК 66.095.26+678.674

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ ОЛИГОМЕРОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60}

А. И. Куриленко, И. Г. Никулина, Н. Х. Файзи

Преимущество радиационного метода инициирования полимеризации заключается в возможности создания нужной концентрации свободных радикалов при любой температуре, т. е. регулирования скорости полимеризации и проведения ее в изотермических условиях [1].

В процессе полимеризации ненасыщенных полиэфирных смол образуется трехмерная сетка, что затрудняет использование обычных методов исследования кинетики полимеризации. В случае инициирования полимеризации ионизирующим излучением возникают дополнительные методические трудности, связанные с необходимостью проведения измерений в поле действия радиации. Радиационное отверждение смол прослеживали по повышению температуры за счет тепловыделению [1, 2].

В данной работе процесс полимеризации под действием ионизирующего излучения впервые изучался методом электропроводности, предложенным в работе [3] для изучения кинетики процесса термического отверждения смол. Опыты проводили с ненасыщенной полиэфирной смолой ПН-1, представляющей собой 67%-ный раствор диэтиленгликольмалеин-панталата в стироле. Результаты измерений электропроводности смолы в процессе полимеризации сопоставлены с данными о глубине полимеризации, полученными измерениями концентрации двойных связей $-\text{C}=\text{C}-$ методом ИК-спектроскопии и содержания гель-фракции экстракцией.

Методика измерений

Облучение смолы ПН-1 γ -лучами Co^{60} осуществляли на установке К-120 000 [5]. Дозиметрию проводили ферро-сульфатным методом. Термическое отверждение вели обычным методом [6]. Процесс полимеризации проводили в стеклянных пробирках, в которые coaxиально помещали цилиндрические электроды диаметрами 20 и 5 мм. Высота слоя смолы 60–70 мм. Возникающие на поверхности образца токи отводили заземленным охранным кольцом.

Объемное электрическое сопротивление смолы регистрировали приборами МОМ-4 (в диапазоне от 10^6 до 10^{14} ом) и «Кантус» (в диапазоне от 10^{13} до 10^{18} ом). Погрешность измерений — 10–20%. Температуру бани в процессе отверждения поддерживали с точностью $\pm 1^\circ$. Температуру смолы регистрировали хромель-кобальтовой термопарой, помещенной в центре образца.

ИК-спектры поглощения смолы ПН-1 в области поглощения валентных колебаний $-\text{C}=\text{C}-$ (1653 – 1656 cm^{-1}) снимали на двулучевом ИК-спектрофотометре UR-10. Для снятия спектров была подготовлена пленка толщиной 20 μ , которую периодически подвергали действию γ -излучения (при комнатной температуре).

Растворимую фракцию из облученной смолы экстрагировали бензolem в аппарате Сокслета в течение 5–6 час. Для проведения экстракции брали $\sim 0,5$ г смолы, измельченной до частиц размером 0,05–0,1 мм. Количество гель-фракции выражено в процентах от исходного веса образца, разброс $\pm 0,5\%$ (каждое значение — среднее из 3–4 опытов).

Результаты и их обсуждение

Результаты опытов представлены на рис. 1—9. Величины ρ_v жидкой и полностью отверженной смолы равны при комнатной температуре $7 \cdot 10^8$ и $5 \cdot 10^{14}$ ом·см соответственно, т. е. различаются на шесть порядков, и в то же время электропроводность жидкой и твердой смолы одинаково изменяется с температурой.

Инициируемая γ -лучами полимеризация приводит к увеличению объемного сопротивления (количества гель-фракции) и к уменьшению количе-

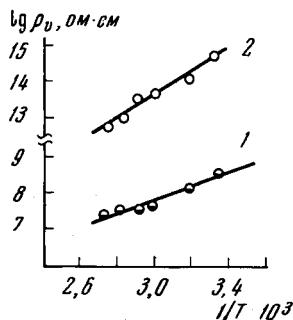


Рис. 1

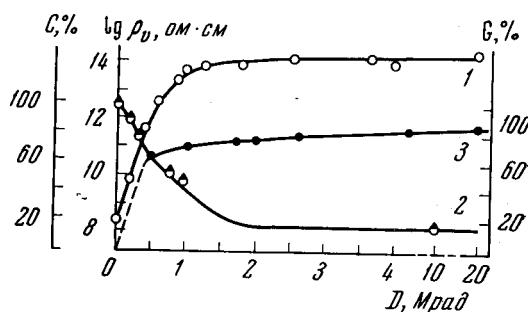


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \rho_v$ смолы от температуры:

1 — жидккая смола, 2 — после дозы облучения 60 Mrad

Рис. 2. Зависимость $\lg \rho_v$, количества $=\text{C}=\text{C}$ — связей (C) и содержания гель-фракции (G) от дозы облучения при комнатной температуре:

1 — $\lg \rho_v$, 2 — C , 3 — G

ства двойных связей, причем уже по дозе до 1 Mrad используется половина двойных связей (рис. 2). $\lg \rho_v$ возрастает пропорционально доле проагировавших двойных связей до глубины превращения, достигающей порядка 10% (аналогичный результат получен в работе [4] при термическом отверждении полиэфираприлатной смолы МГФ-9). Следовательно, по величине $\lg \rho_v$ можно судить о глубине полимеризации, и, как видно из рис. 3, на начальных стадиях скорость изменения $\lg \rho_v$ пропорциональна скорости полимеризации.

На рис. 4 представлены некоторые типичные результаты измерения ρ_v смолы ПН-1 в процессе отверждения, инициируемого радиационным и термическим методами.

При термическом отверждении по мере нагревания смолы объемное сопротивление сначала уменьшалось, но при температуре ~ 60 — 70° начиналось увеличение $\lg \rho_v$, обусловленное полимеризацией, вызванной распадом инициатора (кривая 4). Это сопровождалось разогревом смолы за счет теплоты полимеризации (кривая 5), что в свою очередь ускорило распад инициатора. В результате процесс ускорялся и вследствие недостаточного теплоотвода сопровождался разогревом смолы на 70° выше температуры бани. Полимеризация практически завершилась за несколько десятков минут. Отверждение, инициируемое γ -лучами Co^{60} при мощности дозы 50 р/сек и комнатной температуре, происходило с гораздо меньшей скоростью (рис. 4, кривые 1 и 2), поэтому повышения температуры смолы не наблюдалось. Кривая 2 (измерение проводили вне поля

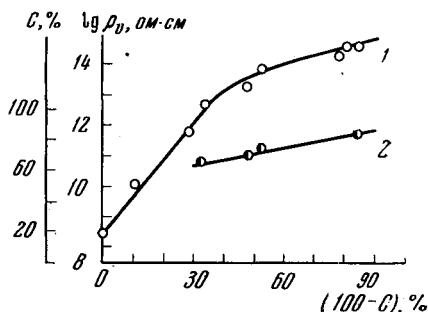


Рис. 3. Зависимость $\lg \rho_v$ и содержания гель-фракции (G) от степени превращения: 1 — $\lg \rho_v$; 2 — гель-фракция

излучения) расположена выше кривой 1, снятой непосредственно в процессе облучения смолы, потому что в поле ионизирующего излучения происходит обратимое увеличение электропроводности. Обычно зависимость ρ_v от мощности дозы записывается в виде:

$$\rho_v = A / I^n \quad (1)$$

Для смолы ПН-1, отверженной дозой 1,5 $Mrad$, $n \pm 0,5$ (рис. 5).

Зависимость ρ_v от мощности дозы излучения требует введения соответствующих поправок при сопоставлении результатов кинетических изме-

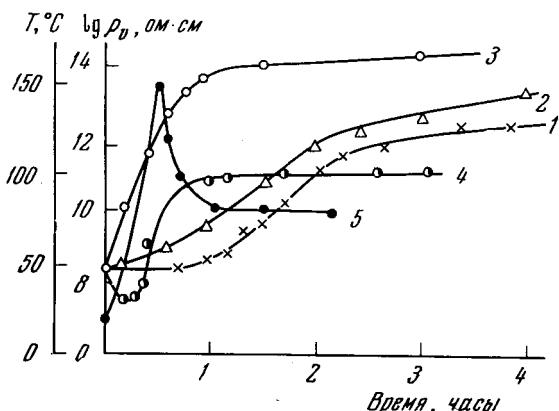


Рис. 4

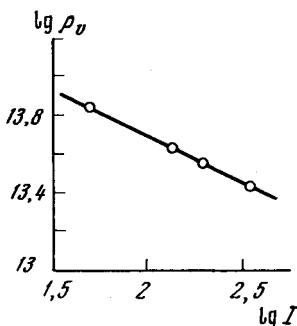


Рис. 5

Рис. 4. Сравнение процессов термического и радиационного отверждения смолы ПН-1:
 $\lg \rho_v$: 1 — $I = 50$ $p/\text{сек}$, в поле излучения; 2 — $I = 50$ $p/\text{сек}$, вне поля излучения; 3 — 300 $p/\text{сек}$, вне поля излучения; 4 — термическое отверждение, температура бани 80° ; 5 — температура в центре образца

Рис. 5. Зависимость $\lg \rho_v$ отверженного образца от $\lg I$

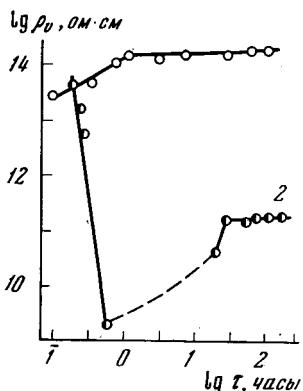


Рис. 6

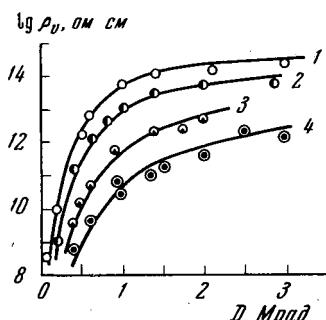


Рис. 7

Рис. 6. Пост-эффект, 20° : 1 — 25° , доза $1,25 Mrad$, 2 — -193° , доза $2 Mrad$

Рис. 7. Зависимость $\lg \rho_v$ от дозы и мощности дозы, 20° :

1 — вне поля излучения; в поле излучения: 2 — $50 p/\text{сек}$, 3 — $186 p/\text{сек}$, 4 — $318 p/\text{сек}$

рений, проведенных при различных мощностях дозы. Делать перерывы в процессе облучения для измерения ρ_v , не искаженного наведенной излучением проводимости, недопустимо, так как и после прекращения действия излучения полимеризация продолжается с постепенно уменьшающейся скоростью (рис. 6), причем увеличение ρ_v наблюдается длительное время, поскольку в такой вязкой среде, как отверженная смола, обрыв растущих цепей чрезвычайно затруднен. Пост-эффект наблюдается на любой стадии

отверждения смолы. Например, жидкую смолу охладили до -193° , затем облучили при этой температуре до дозы 2 Мрад. Неотверженная смола имеет при 20° объемное сопротивление, равное $7 \cdot 10^8 \text{ ом} \cdot \text{см}$, а при -193° — более $10^{14} \text{ ом} \cdot \text{см}$. При разогреве смолы при температуре ниже 0° начался процесс полимеризации, инициируемой накопившимися в смоле радикалами (кривая 2, рис. 6), длившийся при 20° в течение 50 час., в результате чего ρ_v достигло величины $10^{11} \text{ ом} \cdot \text{см}$.

С повышением мощности дозы скорость процесса полимеризации повышается (кривые 2 и 3, рис. 4). Сложную зависимость ρ_v от дозы и мощно-

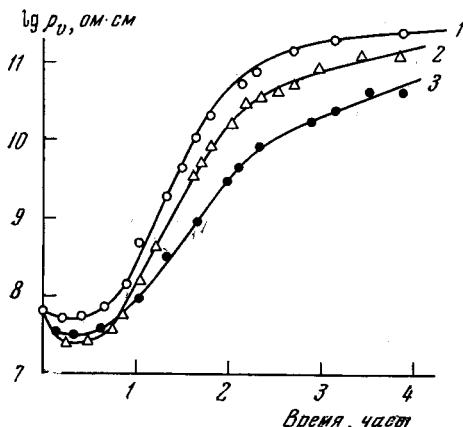


Рис. 8

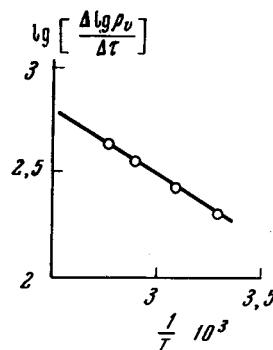


Рис. 9

Рис. 8. Влияние температуры на отвержение смолы при облучении
 $I = 50 \text{ p/сек}$: 1 — 85° , 2 — 70° , 3 — 50°

Рис. 9. Зависимость логарифма скорости радиационной полимеризации от $1/T$; $I = 50 \text{ p/сек}$

сти дозы можно удовлетворительно описать уравнением:

$$\lg \rho_v = \lg A (1 - e^{-B\sqrt{D}}), \quad (2)$$

где $A = 5 \cdot 10^{14} / \sqrt{I}$ и $B = 27 / \sqrt{I}$; в случае измерений вне поля излучения $A = 5 \cdot 10^{14}$ и $B = 2,6$. На рис. 7 кривые рассчитаны по уравнению (2); точками обозначены экспериментально определенные величины ρ_v в процессе облучения. В частности, из уравнения (2) следует зависимость (1) ρ_v от мощности дозы (если за время измерения ρ_v не произошло значительного увеличения глубины полимеризации).

Из данных, представленных на рис. 7, следует, что скорость полимеризации пропорциональна мощности дозы в степени 0,5. Это указывает на радикальный механизм процесса отверждения с бимолекулярным обрывом цепей.

В интервале температур $30-85^{\circ}$ экспериментальные данные в координатах $\lg (\Delta \lg \rho_v / \Delta t) — (1/T)$ укладываются на прямую с углом наклона, соответствующим энергии активации $\sim 3 \text{ ккал/моль}$, что также свидетельствует о радикальном характере процесса (рис. 8, 9).

Выводы

- Сопоставлены экспериментальные данные об изменении объемного электрического сопротивления ρ_v , концентрации двойных связей и содержания гель-фракций в полиэфирной смоле ПН-1, помещенной в поле ионизирующего излучения. Показана возможность оценки глубины полимеризации смолы, инициируемой с помощью ионизирующего излучения непосредственно в процессе облучения по величине ρ_v .

2. Методом измерения ρ_v в поле излучения изучена кинетика полимеризации смолы ПН-1 под действием γ -излучения Co^{60} при температурах от 30 до 85° и мощностях доз от 50 до 318 р/сек.

Поступила в редакцию
19 IV 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры. Изд. иностр. лит., 1962.
2. В. И. Гольданский, И. Г. Гусаковская, Е. В. Егорова, Г. В. Королев, В. В. Рапопорт, Докл. АН СССР, **160**, 646, 1965.
3. R. W. Warfield, M. C. Petree, J. Polymer Sci., **37**, 305, 1959.
4. В. И. Бухгалтер, Л. Н. Пирожная, В. И. Санин, Н. И. Сергеева, Высокомолек. соед., **6**, 118, 1964.
5. А. Х. Брагер, В. Б. Осинов, В. А. Гольдин, Атомная энергия, **8**, 441, 1960.
6. П. З. Ли, Т. М. Луковенко, Э. В. Михайлова, О. М. Левицкая, Пласт. массы, 1959, № 2, 19.

**STUDY OF KINETICS OF POLYMERIZATION
OF UNSATURATED OLIGOMERS WITH $\text{Co}^{60} \gamma$ -RAYS BY MEANS
OF ELECTROCONDUCTIVITY METHOD**

A. T. Kurilenko, I. G. Nikulina, N. H. Fatzi

Summary

It was compared the changes of volume electrical resistance ρ_v of polyester resin PN-1 (67% solution of diethyleneglycoleinatephthalate in styrene) at polymerization with $\text{Co}^{60} \gamma$ -rays with changes of C=C bonds concentration and with the amount of gel-fraction. It was shown the possibility of studying of polymerization kinetics caused by ionizing radiation by means of ρ_v measurements.