


LIJ
Препринт ЕФИ-955(5)-87

ԵՐԵՎԱՆԻ ՖԻԶԻԿԱՅԻ ԻՆՍՏԻՏՈՒՏ
ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
YEREVAN PHYSICS INSTITUTE



**Կ.Մ.ԱՄԱՏՈՒՆԻ, Վ.Ճ.ԳԱՐԻԲՅԱՆ, Ր.Ս.ՄԵԼԻԿՏԵՅԱՆ,
Ջ.Ա.ՕԳԱՆԵՏՅԱՆ**

**ВЛИЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МОНОМЕРОВ
ВИНИЛАЦЕТАТА, БУТИЛАКРИЛАТА И
МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

ЦНИИатоминформ
ЕРЕВАН — 1987

Բ.Մ. ԱՄԱՏՈՒՆԻ,* Վ.Խ. ՂԱՐԻԲՅԱՆ,*
Ռ.Գ. ՄԵԼԻՔՍԵԹՅԱՆ,* Ժ.Ա. ՀՈՎՀԱՆՅԱՆ

ՄԻՆԵՐՈՏՐՈՆԱՑԻՆ ԺԱՌԱԳԱՑՅՄԱՆ ԱԶԳԵՑՈՒԹՅՈՒՆԸ ՎԻՆԻԱՑԵՏԱՏԻ
ԲՈՒԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ԵՎ ՄԵԹԻԼԱԿՐԻԼԱՏԻ ՄՈՆՈՄԵՐՆԵՐԻ
ՊՈԼԻՄԵՐԱՑՄԱՆ ՎՐԱ

Աշխատանքում ֆեռագոտված է լուծույթներում մոնոմերների պոլիմերիզացիաների պրոցեսների վրա սինքրոտրոնային ճառագայթման՝ 2,2կգր 4,4կգր, 6,6կգր և 8,7կգր շափերի ազդեցությունը: Պարզվել է, որ վինիլացետատը ի տարբերություն բութիլ- և մեթիլակրիլատի օժտված է բավականին մեծ ռեակցիաունակությամբ: Ճառագայթված լուծույթների վարքը վկայում է 25°C -ում մեթիլակրիլատի լուծույթի համար վառ արտահայտված ֆեռպոլիմերիզացման երևույթ: Ընդ որում, արդեն 2,2կգր ճառագայթման դեպքում ի հայտ է գալիս ժել-էֆեկտ, որը նշում է պոլիմերացման արագության և մոնոմերի մոլեկուլայր զանգվածի ամը, իսկ 5°C և ցածր ջերմաստիճաններում ֆեռպոլիմերացումը բացակայում է: Ինչ վերաբերում է վինիլացետատի և բութիլակրիլատի լուծույթների պոլիմերացմանը, այն միայն ընթանում է սինքրոտրոնային ֆնջի անմիջական ազդեցության տակ, որտեղ, համաձայն ժամանակային ֆեռագոտությունների, ֆեռպոլիմերացման երևույթն իսպառ բացակայում է:

Երևանի Ֆիզիկայի ինստիտուտ

ԵՐԵՎԱՆ 1987

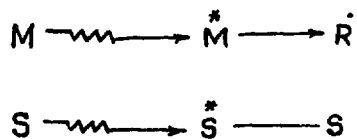
*) Երևանի Գեոսական Համալսարան

Синхротронное излучение (СИ), обладающее рядом уникальных свойств, является незаменимым средством исследования в самых различных областях науки. Представляет интерес выяснение возможностей СИ, как источника излучения при радиационной полимеризации мономера. Развитие метода радиационной полимеризации имеет большую практическую ценность и тогда, когда обычные методы полимеризации неприменимы, как, например, при получении композиционных; древесно-пластмассовых и бетонно-полимерных материалов. Практический интерес представляют также работы по использованию радиационно-химической технологии при решении экологических проблем [1]. Преимущества радиационной полимеризации несомненны и тогда, когда в полимере нежелательно содержание остатков инициатора [1-4], а также при полимеризации при низких температурах [5].

В имеющихся обзорах по радиационной полимеризации [2,3,6] подробно исследовано поведение различных мономеров при γ -облучении, влияние же мягкого рентгеновского излучения на процесс полимеризации не исследовалось.

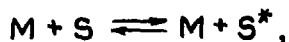
В настоящей работе впервые исследуется влияние СИ на процессы полимеризации мономеров в растворе.

В работе исследовано влияние СИ на полимеризацию растворов: винилацетата (ВА), метилметакрилата (ММА), бутилакрилата (БА) в хлороформе (соотношение полимер-растворитель 1:1). Выбор хлороформа в качестве растворителя был обусловлен тем, что хлороформ, как известно, является одним из эффективных сенсибилизаторов, дающих высокий выход радикалов. Действие растворителя в качестве сенсибилизатора, ускоряющего радиационно-химические процессы, связано с тем, что при полимеризации мономера в растворе система становится двухкомпонентной (мономер-растворитель). В результате происходит перераспределение поглощенной энергии излучения между компонентами, и выход радикалов может быть больше, чем это следует из правила аддитивности [7]. Согласно [2], механизм иницирования в присутствии растворителя можно представить следующей схемой:



где молекулы мономера (M) и растворителя (S) при облучении образуют соответствующие возбужденные молекулы \dot{M} и \dot{S} и далее радикалы \dot{R} и \dot{S} .

Представленная схема указывает на возможность взаимной передачи энергии:



приводящей к интенсификации процесса полимеризации.

Методика эксперимента

В качестве источника излучения использовалось СИ, генериру-

емое электронно-кольцевым ускорителем Ереванского физического института [8]. Облучение растворов проводилось в стеклянных пробирках общим объемом 3 мл, которые подвергались очистке, согласно методике [9].

Пучок пропускался в пробирку через майларовую пленку толщиной 0,1 мм. Дозы облучения набирались в течении 12-15 мин и равнялись 2,2 кГр, 4,4 кГр, 6,6 кГр, 8,7 кГр. Облучение проводилось при максимальной энергии электронов 4,5 ГэВ и токе ускоренных частиц 1-2 мА. Эксперимент проводился при температуре 21°C. Схема эксперимента приведена на рис.1. Синхротронное излучение в вакууме проходит расстояние $L = 27$ м от места возникновения до фланца с бериллиевым окном (1) и подается через бериллиевое окно (2) толщиной 0,05 см на свинцовый прямоугольный коллиматор (3) размером 1x1 см и далее через майларовую пленку поступает в исследуемый объем мономерного раствора длиной 3 см (4), рядом с которым установлен датчик дозиметрического прибора (5) марки Д7912 (ГДР).

Обсуждение результатов

В данной работе исследовалась полимеризация мономеров в растворе под действием СИ, которое, как известно, является единственным мощным источником в мягкой рентгеновской области [7]. Данные о влиянии этого спектрального диапазона на процессы полимеризации в литературе отсутствуют. Это излучение обладает сравнительно малой энергией фотонов (5-60 кэВ) и малой проникающей способностью, и возбуждение процессов полимеризации при прохождении излучения через вещество происходит из-за фотоэлектрического поглощения, а не за счет возникновения электронно-по-

зитронных пар, либо комптоновского рассеяния, как это имеет место при облучении жестким рентгеновским и γ - излучением. Поэтому полимеризация под действием мягкого рентгена не столь очевидна, и выяснение такой возможности может представлять практический интерес (полимеризация поверхностного слоя образца без облучения всего объема).

Действие C^{60} на полимеризацию растворов проверялось исследованием вязкости растворов. Измерения вязкости проводились с помощью вискозиметра Оствальда.

На рис.2 приведена зависимость относительной вязкости $\left(\frac{\eta_{\text{обл. р-ра}}}{\eta_{\text{необл. р-ра}}} \right)$ исследованных растворов от дозы облучения. Как следует из рисунка и как показали исследования вязкости растворов, винилацетат обладает значительно большей реакционной способностью, чем БА и ММА, что совпадает с данными Шапиро, полученными при исследовании различных мономеров под действием γ - излучения [2] .

Временные исследования поведения облученных растворов ММА свидетельствуют о выраженном эффекте постполимеризации при $t = 25^{\circ}\text{C}$. Причем уже при дозе облучения 2,2 кГр сильно проявляется гель-эффект, что свидетельствует как об увеличении скорости полимеризации, так и молекулярной массы мономера. А при дозе 4,4 кГр в сопутствии с эффектом постполимеризации имеет место полное затвердевание раствора. Исследования растворов при температурах $\pm 5^{\circ}\text{C}$ указывают на отсутствие временных изменений вязкости для всех доз облучения, т.е. на отсутствие эффекта постполимеризации при этих температурах. На рис.3 приведена временная зависимость относительной вязкости облученных растворов ВА и БА (доза облучения 8,7 кГр) при температуре

21°C. Как видно из рис.3, для растворов ВА и БА эффект постполимеризации отсутствует. Поведение растворов не изменялось со временем и при температурах $\pm 5^\circ\text{C}$. Следовательно, для ВА полимеризация возможна только под непосредственным действием пучка.

Авторы выражают глубокую благодарность Ц.М.Авакяну за проявленный интерес к работе и ценные советы и А.С.Овакимяну за помощь при облучении образцов.

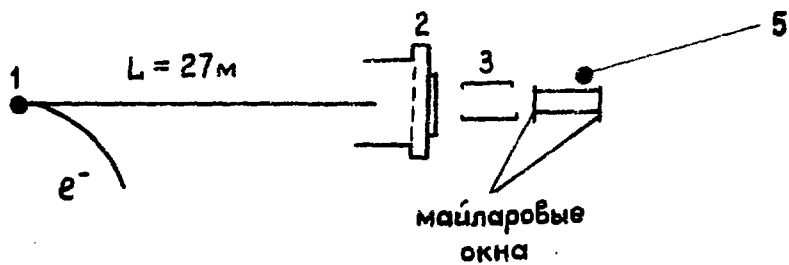


Рис. I Схема экспериментальной установки

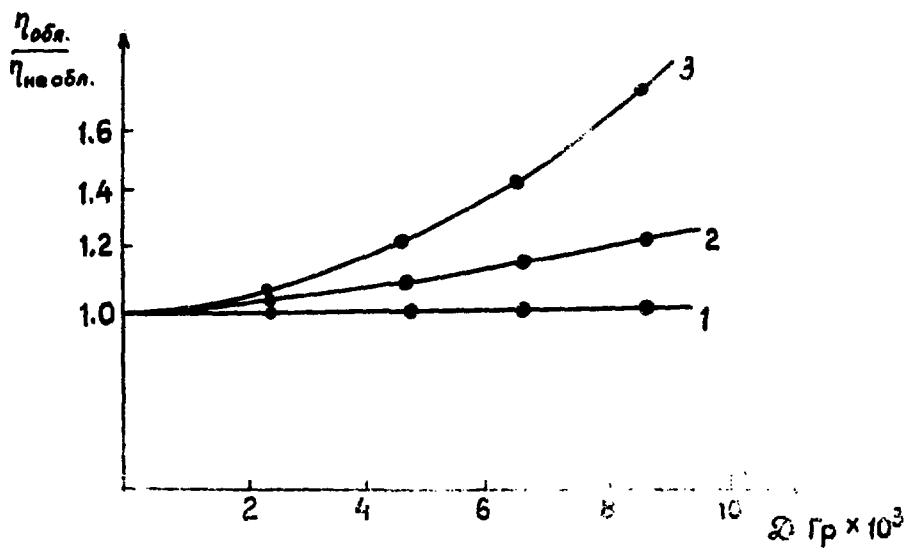


Рис.2 Зависимость относительной вязкости растворов метилметакрилата (1), бутилакрилата (2) и винилацетата (3) от дозы облучения

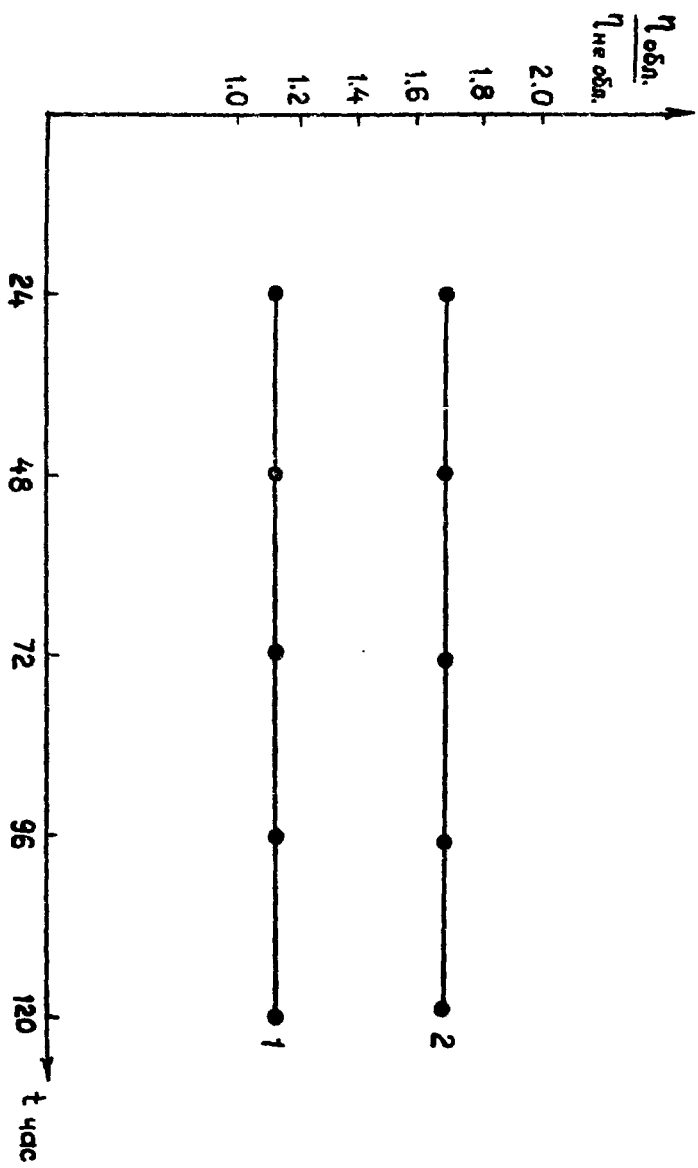


Рис. 3 Временная зависимость относительной вязкости облученных растворов ВА (1) и БА (2)

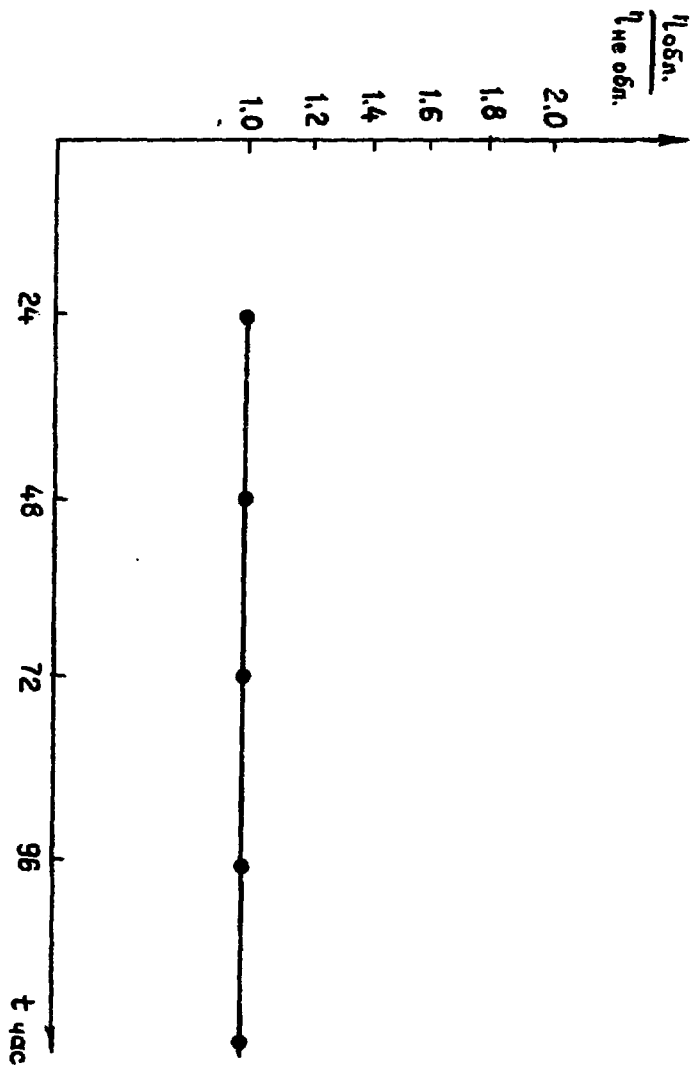


Рис. 4 Временная зависимость относительной влажности метил метакрилата при $t^{\circ} = 50^{\circ}C$

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Эмануэль Н.М. Химия в СССР. Успехи хим.наук, 1982, т.51, вып.12, с.1937-2069.
2. Иванов В.С. Радиационная полимеризация. Л: Химия, 1967.
3. Своллоу А. Радиационная полимеризация. М.:Атомиздат, 1976.
4. Ершов Б.Г.,Климентов А.С. Радиационная химия целлюлозы. Успехи хим.наук, 1984, т.53, вып.12, с.2056-2078.
5. Берлин Ал.Ал.,Беркелов И.М.,Гольданский В.И.,Ениколопян Н.С. Радиационная химия полимеров. М.: Наука,1966.
6. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: ИЛ, 1962.
7. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. М.: Наука, 1966.
8. Алиханян А.И.,Авакян Ц.М.,Безирганян П.А. и др. Параметры синхротронного пучка Ереванского электронного ускорителя в рентгеновском диапазоне длин волн. ПТЭ, 1974, т.3, с.39-42.
9. Своллоу А.С. Радиационная химия органических соединений. М.: ИЛ, 1963.
10. Синхротронное излучение, свойства и его применение. Сборник статей/под редакцией К.Кунца,М.: Мир, 1981.

Рукопись поступила 9 января 1987 г.

К.М.АМАТУНИ, В.Х.ГАРИБЯН, Р.П.МЕЛИКСЕТЯН
ВЛИЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
МОНОМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА БУТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

Редактор Л.П.Мукаян

Технический редактор А.С.Абрамян

Подписано в печать 2/III-87г.

ВФ-02703 Формат 60x84/16

Офсетная печать. Уч.изд.л.0,5

Тираж 299 экз. Ц. 8 к.

Зак.тип. IIO

Индекс 3624

Отпечатано в Ереванском физическом институте
Ереван 36, Маркарян 2

УДК 538.56:66.095.26

К.М.АМАТУКИ^{*}, В.Х.ГАРИБЯН^{*}, Р.П.МЕЛИКСЕТЯН^{*},
Ж.А.ОГАНЕСЯН

ВЛИЯНИЕ СИНХРОТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ
МОНОМЕРОВ ВИНИЛАЦЕТАТА, БУТИЛАКРИЛАТА И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

В работе исследовано влияние синхротронного излучения (дозы облучения 2,2 кГр, 4,4 кГр, 6,6 кГр, 8,7 кГр) на процессы полимеризации мономеров в растворе. Получено, что винилацетат обладает значительно большей реакционной способностью, чем бутилакрилат и метилметакрилат. Поведение облученных растворов свидетельствует о выраженном эффекте постполимеризации для растворов метилметакрилата при $t = 25^{\circ}\text{C}$. Причем гель-эффект проявляется уже при дозе облучения 2,2 кГр, что указывает на увеличение скорости полимеризации и молекулярной массы мономера. При $t = 5^{\circ}\text{C}$ и ниже эффект постполимеризации полностью отсутствует. Полимеризация растворов винилацетата и бутилакрилата идет только под непосредственным действием пучка и, как показывают временные исследования, эффект постполимеризации здесь отсутствует.

Ереванский физический институт

Ереван 1987

* Ереванский государственный университет

K.M. AMATUNI*, V.Kh. GARIBYAN*, R.P. MELIKSETYAN*,
Zh.A. OGANESSIAN

SYNCHROTRON RADIATION EFFECT ON POLIMERIZATION OF VINYL
ACETATE, BUTYL ACRYLATE AND METHYL METHACRYLATE MONOMERS

In this paper the effect of synchrotron radiation (2.2, 4.4, 6.6, 8.7 kGy) on polymerization of monomers in solution is investigated. Vinyl acetate is obtained to be more reactive than butyl acrylate and methyl methacrylate. The behaviour of irradiated solutions testifies to a pronounced effect of post-polymerization for methyl methacrylate solutions at $t=25^{\circ}\text{C}$. The gel-effect reveals itself at 2.2 kGy, which indicates an increase of polymerization rapidity and monomer molecular weight. No post-polymerization effect is observed at $t=5^{\circ}$ and below. Vinyl acetate and butyl acrylate solutions are polymerized only at direct exposure to beam and, as time investigations show, no post-polymerization effect is observed.

Yerevan Physics Institute

Yerevan 1987

*Yerevan State University

**The address for requests:
Information Department
Yerevan Physics Institute
Markaryan St., 2
Yerevan, 375036
Armenia, USSR**

индекс 3624



ЕРЕВАНСКИЙ ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ