

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО – ИНИЦИИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ В ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЕ ПО ДАННЫМ ЭПР

Г.А. Исмаилова, Ш.Ш. Сарсембинов, А.И. Купчишин, Ф.Ф. Комаров*

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы,

**Белорусский государственный университет, Институт прикладных физических проблем им. А.Н. Севченко, Минск, Беларусь.*

Экспериментально исследована кинетика изменения спектров ЭПР в облученных образцах эпоксидной смолы для доз 3 и 6 МГр. Сопоставление данных по кинетике гибели свободных радикалов из измерений ЭПР с кинетикой изменения параметров внутреннего трения (ВТ) показывает, что реакции деструкции и сшивания макромолекул активно протекают в течение первых двух суток.

Введение

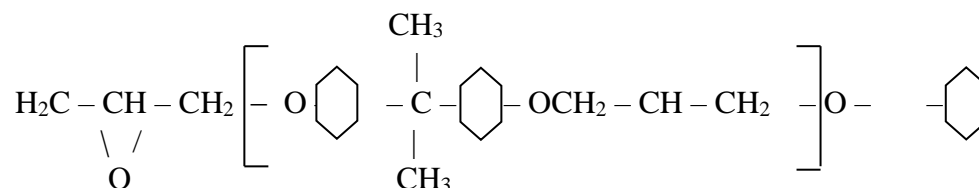
Для выявления дополнительных особенностей и взаимосвязи релаксации молекулярной и электронной подсистем полимерного композитного материала в процессе и после облучения в данной работе экспериментально исследована кинетика изменения спектров ЭПР в образцах эпоксидной смолы для доз 3 и 6 МГр.

Известно, что свободные радикалы, образующиеся в полимерах под действием ионизирующего излучения, рекомбинируют и участвуют в реакциях, приводящих к деструкции и сшиванию макромолекул в различных областях полимерного материала. При этом параметры ВТ являются мерой деструкции-сшивания в полимере, а сигнал ЭПР – мерой концентрации свободных радикалов.

В работе [1] экспериментально исследована кинетика изменения параметров внутреннего трения в образцах эпоксидной смолы облученных различными дозами (D=3 и 6МГр). Показано, что реакции деструкции и сшивания макромолекул протекают в полимерном материале в течение первых суток после облучения. В дальнейшем рекомбинация свободных радикалов не сопровождается изменением количества подвижных сегментов макромолекул.

Объект исследования

Объектом исследования служил такой полимерный композитный материал как эпоксидная смола, химическая формула которого выглядит следующим образом:



Выбор данного полимера неслучаен, так как эпоксидная смола широко применяется как эффективный диэлектрик в электротехнике. А также является связующим в большинстве классах композитных материалов.

Методика эксперимента

Изменение свойств облученных материалов с течением времени после облучения исследовалось методом ЭПР. Известно, что применение метода ЭПР ограничивается системами, в которых присутствуют соединения с неспаренными электронами. При исследовании полимеров такими соединениями являются преимущественно свободные радикалы. Взаимодействия, происходящие между магнитным дипольным моментом спина неспаренного электрона и магнитным дипольным моментом ядерного спина молекулы или

радикала, приводят к тому, что вместо единичного сигнала в спектре наблюдается многокомпонентная структура [2]. По характеру расщепления, по числу линий и их относительной интенсивности можно судить о строении парамагнитной системы и получать ценную информацию о ее микродинамике.

Для получения спектров ЭПР использовался спектрометр ERS-220 (Германия) в X-диапазоне (рабочая частота 9,45 ГГц) в резонаторе Н₁₀₂ прямоугольной формы. Спектры регистрировались при комнатной температуре. ЭПР спектры записывались на развертках 2000 и 100 Гс. Амплитуда ВЧ-модуляции (100 кГц) составляла 0,5 Гс. Измерения концентрации парамагнитных частиц и определение g-фактора свободных радикалов в образцах исследуемых материалов проводилось с использованием аттестованного стандарта Mn²⁺ в решетке ZnS, помещенного в боковой канал резонатора на спектрах с разверткой 100 Гс. Интенсивные сигналы ослаблялись в 2-4 раза. Положение полос поглощения определялось по максимумам на второй производной спектра. Двойное интегрирование сигналов при измерении концентрации парамагнитных частиц осуществлялось с помощью программы Scan1 V, обеспечивающей работу спектрометра и его связь с компьютером.

Экспериментальное исследование спектров ЭПР в образцах эпоксидной смолы

На рис. 1, 2 представлены ЭПР - спектры, измеренные через различные промежутки времени с момента окончания облучения электронами, для следующих значений поглощенных доз: D=3МГр и D=6МГр.

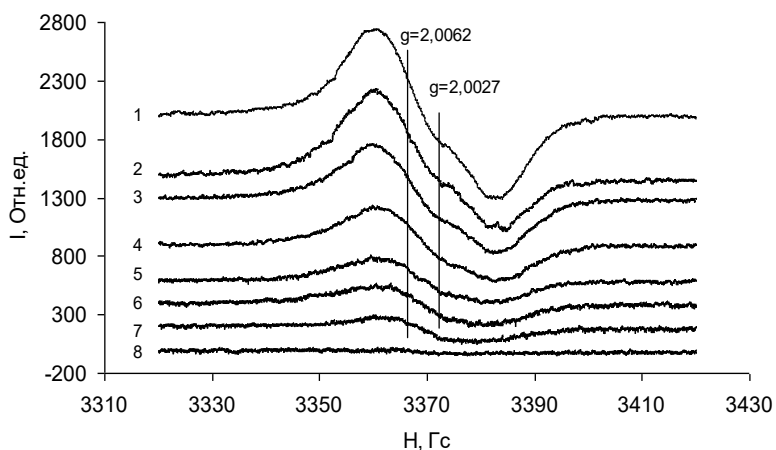


Рис. 1. ЭПР-спектры образцов эпоксидной смолы после облучения электронами D=3МГр, зарегистрированные при комнатной температуре через 2 (1), 5 (2), 8 (3), 24 (4), 48 (5), 72 (6) и 96 (7) часов. (8)- необлученный образец.

Наблюдаемые после облучения электронами образцов эпоксидной смолы ЭПР-спектры представляют собой суперпозицию ряда радикальных частиц, природа которых может быть определена двумя усредненными изотропными g-факторами, близкими к 2,0062 и 2,0027. Исходя из этих значений, можно утверждать, что в облученных образцах эпоксидной смолы стабилизируются радикалы, неспаренный электрон которых локализован соответственно на О- и С-атомах. Как видно из рис.1 радикалы обоих типов по мере хранения образцов, гибнут одновременно, и вид спектров приближается к спектру исходного образца. Основной процесс значительной гибели свободных радикалов происходит в течение первых двух – трех суток после облучения. Этот факт согласуется с данными по измерению кинетики внутреннего трения.

Интенсивность сигналов ЭПР образцов эпоксидной смолы облученных дозой 6 МГр увеличилась, хотя присутствие свободных радикалов двух видов менее выражено.

Для обеих доз облучения характерно сглаживание линий ЭПР, что говорит о гибели свободных радикалов, дающих вклад в результирующий спектр ЭПР.

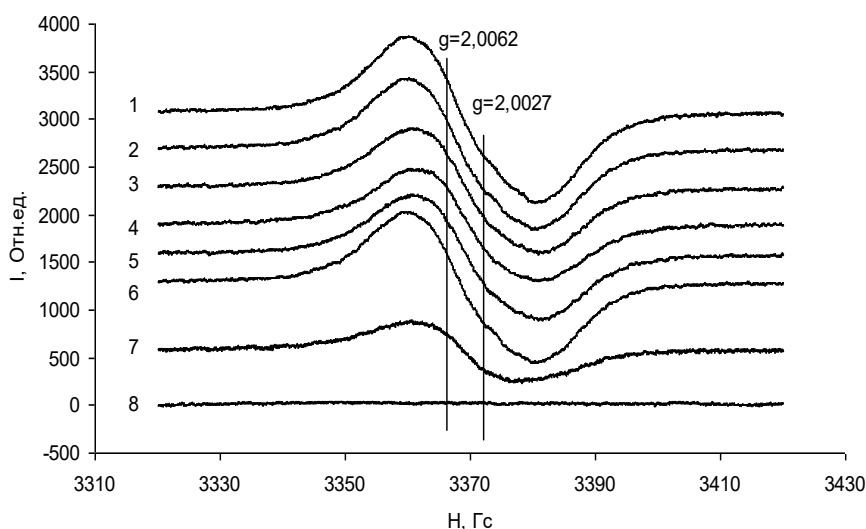


Рис. 2. ЭПР-спектры образцов эпоксидной смолы после облучения электронами $D=6\text{МГр}$, зарегистрированные при комнатной температуре через 2 (1), 5 (2), 8 (3), 24 (4), 48 (5), 72 (6) и 96 (7) часов. (8)- необлученный образец.

Результаты

Таким образом, сопоставление данных по кинетике гибели свободных радикалов из измерений ЭПР с кинетикой изменения параметров внутреннего трения (ВТ) показывает, что реакции деструкции и сшивания макромолекул активно протекают в течение первых двух суток. В дальнейшем рекомбинация свободных радикалов не сопровождается изменением количества подвижных сегментов макромолекул. Таким образом, время релаксации электронной системы данного полимерного материала значительно превышает характерное время молекулярной структурной перестройки после облучения. По-видимому, полученный результат связан с медленным протеканием стерически затрудненных реакций диспропорционирования, стабилизирующих концевые группы разорванной при облучении макроцепи.

Литература

1. Zaykin Yu. A, Ismailova G. A. and Al – Sheikhly M, Effect of pulse electron beam characteristics on internal friction and structural alterations in epoxy, Radiat. Phys. Chem., 2007, volume 76, issues 8-9, 1404-1408 p.
2. Рот Г. -К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. – М.: Мир, 1987 г.

ЭПР НӘТИЖЕЛЕРІ БОЙЫНША ЭПОКСИДТІК СМОЛАДАҒЫ РАДИАЦИЯЛЫҚ-ИНИЦИАЦИЯЛАНҒАН ПРОЦЕСТЕРДІҢ КИНЕТИКАСЫ

Г.А. Исмайлова, Ш.Ш. Сәрсембинов, А.И. Купчишин, Ф.Ф. Комаров

3 және 6 МГр дозалары үшін эпоксидтік смоланың сәулелендірілген үлгілеріндегі ЭПР спектрінің өзгеруінің кинетикасы эксперименттік түрде зерттелген. Ішкі үйкеліс параметрі және ЭПР-тан алынған нәтижелер бойынша еркін радикалдардың жойылуының кинетикасы арқылы бірінші екі тәулікте макромолекулалардың деструкция және тігілу реакциясы қарқынды өтетіні анықталған.

KINETICS OF RADIATION-INITIATED PROCESSES IN EPOXY ACCORDING TO EPR

G.A. Ismailova, Sh.Sh. Sarsembinov, A.I. Kupchishin, F.F. Komarov

Kinetics of change of EPR spectrum are experimentally studied in epoxy irradiated to the doses of 3 MGy and 6 MGy. Time dependences of internal friction characteristics associated with radiation-induced processes of epoxy scission and cross-linking to comparison with kinetics of change of EPR spectrum.