



## **Elektronstrålehærdning af overfladebehandlinger. Statusrapport 1/5-31/12 1969**

**Pedersen, Walther Batsberg; Singer, Klaus Albert Julius**

*Publication date:*  
1970

*Document Version*  
Også kaldet Forlagets PDF

[Link back to DTU Orbit](#)

*Citation (APA):*  
Pedersen, W. B., & Singer, K. A. J. (1970). *Elektronstrålehærdning af overfladebehandlinger. Statusrapport 1/5-31/12 1969*. Risø National Laboratory. Risø-M Nr. 1202

---

### **General rights**

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Atomenergikommissionens  
Forsøgsanlæg Risø  
Kemiafdelingen

Nordisk Forskningsinstitut  
for Maling og Trykfarver

Risø-M-1202

NIF-TM-1-70

DA700001

## Elektronstrålehærdning af overfladebehandlinger

1 statusrapport

1/5 - 31/12 1969

af

W. Batsberg Pedersen

K. Singer

Januar 1970

P59-D7414

Risø - M - 1202

<p>Title and author(s)</p> <p>Elektronstrålehårdning af overfladebehandlinger 1. statusrapport 1/5 - 31/12 1969</p> <p>af</p> <p>W. Batsberg Pedersen (Nordisk Forskningsinstitut for Maling og Trykfarver)</p> <p>K. Singer (Kemiafdelingen, Risø)</p>	<p>Date Januar 1970</p>
<p>13 pages ± 1 tables ± 9 illustrations</p>	<p>Department or group</p> <p>Kemiafdelingen</p> <p>Group's own registration number(s)</p>
<p><b>Abstract</b></p> <p>The work performed under the research contract between AEK Risø and The Scandinavian Paint and Printing Ink Research Institute during the period may-december 1969 is reviewed.</p> <p>Acrylicprepolymers with different degree of vinyl unsaturation have been prepared by solution copolymerisation of methylmethacrylate, ethylacrylate and glycidymethacrylate followed by a reaction between the epoxy groups and methacrylic acid.</p> <p>Irradiation of mixtures of prepolymers and different vinylmonomers with electrons from a 10 MeV lineac has revealed that coatings containing styrene as vinylmonomer require a higher radiation dose to cure than coating containing methylmethacrylate, n-butylmethacrylate, ethylenglycoldimethacrylate or ortho/para-chlorostyrene.</p> <p>Coatings with a suitable application viscosity have been cured by an absorbed radiation dose of 4 Mrad.</p> <p>A discussion of differences between the radiation-induced copolymerisation (=curing) of unsaturated polyester and of acrylic-systems is included.</p>	<p><b>Copies to</b></p> <p>Biblioteket (100)</p> <p>Kemiafdelingen(50)</p> <p>Nordisk Forskningsinstitut for Maling og Trykfarver (150)</p>
<p>Available on request from the Library of the Danish Atomic Energy Commission (Atomenergikommisionens Bibliotek), R. 00, Roskilde, Denmark. Telephone: (03) 35 5' 01, ext. 334, telex: 5072.</p>	<p><b>Abstract to</b></p>

Atomenergikommissionens  
Forsøgsanlæg Risø  
Kemiafdelingen

Nordisk Forskningsinstitut  
for Maling og Trykfarver

Risø-M-1202

NIF-TM-1-70

Elektronstrålehærdning af overfladebehandlinger

1 statusrapport

1/5 - 31/12 1969

af

W. Batsberg Pedersen

K. Singer

Januar 1970

P59-D7414

## Indholdsfortegnelse.

Resume	Resume	
1	Indledning	p. 1
2	Experimentelt arbejde	
2.1.	Valg af laksystem til indledende bestrålingsforsøg	p. 2
2.2.	Copolymerisering og indførelse af vinylgrupper	p. 2
2.2.1.	Copolymerisering i xylene	p. 3
2.2.2.	Copolymerisering i andre opløsningsmidler	p. 3
2.3.	Karakterisering af de fremstillede acrylprepolymere	p.
2.3.1.	Bestemmelse af mængden af opløsningsmiddel i acrylprepolymere	p. 4
2.3.2.	Bestemmelse af dobbeltbindingsækvivalenttallet	p. 4
2.3.3.	Bestemmelse af antalsmiddelmolekylvægten ved damptryksosmometri	p. 5
3	Bestrålingsforsøg med forskellige vinylmonomere + acrylprepolymere	
3.1.	Styren og chlorstyren som monomer	p. 6
3.2.	Methylmethacrylat(MMA) og butylmethacrylat(BMA) som monomer	p. 7
3.3.	Blandinger af MMA og styren som monomer	p. 8
3.4.	Ethylenglycoldimethacrylat(EGDMA), MMA/EGDMA og MMA/EGDMA/Styren blandinger som monomer	p. 8
3.5.	Bestrålingsforsøg med umættede polyestere	p. 9
4.1.	Viskositeter af prepolymer-monomer blandinger før bestråling	p. 9
4.2.	Blyantshårdheden af hærkede emner	p. 9
5	Diskussion af de opnåede resultater	p. 10
6	Konklusion	p. 11
7	Rejser og foredrag	p. 13
	Litteraturfortegnelse	
	Abstrakt af foredrag holdt ved Svenska Kemistsamfundets polymerdage 1969	
	Tabel 1	
	Figur nr. 1-9	

### Resume:

I rapporten omtales forsøgene med elektronstrålehardning af overfladebehandlinger udført i perioden maj-december 1969 i henhold til en forskningskontrakt mellem Nordisk Forskningsinstitut for Maling og Trykfarver og AEK Risø.

Acrylprepolymere med forskelligt indhold af vinylgrupper er blevet fremstillet ved opløsningscopolymerisering af methylnmethacrylat, ethylacrylat og glycidylmethacrylat efterfulgt af en reaktion mellem epoxygrupperne og methacrylsyre.

Ved bestråling af blandinger af prepolymere og forskellige vinylmonomere med elektroner fra en 10 MeV Lineac, findes, at blandinger indeholdende styren kræver højere strålingsdoser før hardning er opnået end tilsvarende blandinger med methylnmethacrylat, n-butylmethacrylat, ethylenglykoldimethacrylat eller ortho/para-chlorstyren.

Prepolymer-monomer systemer med anvendelige viskositeter er blevet hærde ved absorberede strålingsdoser på 4 Mrad.

Til slut diskuteres forskellene mellem den strålingsinitierede hardning af umættede polyestre og af acrylprepolymer systemer.

## 1. Indledning:

I foråret 1969 blev der mellem Atomenergikommissionen (AEK) og Lak- og Farveindustriens Forskningslaboratorium (LFF) (fra 1-7-1969 Nordiska Institutet för Färgforskning (NIF)) udarbejdet en samarbejdsaftale vedrørende udvikling af strålingshærdelige overfladebehandlinger. Under samarbejdsaftalen skulle det arbejde, der allerede var udført på Risø vedrørende elektronstrålehærdning af umættede polyestre, udvides med henblik på en mere dybtgående undersøgelse af egnede laksystemer i samarbejde med LFF.

For at skabe den bedst mulige kontakt mellem strålingskemikere og farve, lak- og polymerkemikere med henblik på den mest fornuftige planlægning og gennemførelse af forskningsopgaven, er der nedsat en arbejdsgruppe med deltagere fra den danske og svenske farve- og lakindustri, Institutet for kemiindustri, DtH, AEK Risø og NIF.

I denne første statusrapport omtales de experimentelle undersøgelser vedrørende fremstillingen af laksystemer og hærdningen af disse ved hjælp af elektronstråler. Endvidere omtales de i perioden foretagne rejser og afholdte foredrag.

## 2. Experimentelt arbejde

### 2.1. Valg af laksystem til indledende bestrålingsforsøg.

Ved det første møde i arbejdsgruppen blev en litteraturoversigt (TM 4-69, Risø M-910) over den tilgængelige tidskrifts- og patentlitteratur diskuteret. Det blev ved mødet besluttet, at arbejdet i første omgang skulle koncentreres om acrylatsystemer, da disse giver mulighed for indbygning af forskellige funktionelle grupper, hvorved forskellige filmegenskaber skulle kunne opnås.

Til bestrålingsforsøgene er acrylprepolymere med varierende indhold af vinylgrupper blevet fremstillet ved copolymerisering af forskellige estre af acrylsyre og methacrylsyre i forskellige opløsningsmidler. De for strålingshærdningen nødvendige vinylgrupper er indført ved reaktion mellem epoxygrupper, der er indbygget i den prepolymer ved copolymeriseringen og methacrylsyre.

### 2.2. Copolymerisering og indførelse af vinylgrupper.

Forsøgene med fremstilling af copolymere indeholdende methylmethacrylat (MMA), ethylacrylat (E.A) og glycidylmethacrylat (GMA) har været udført med anvendelse af xylene, toluen, benzen, methylisobutylketon/tert.butanol, methylethylketon som opløsningsmidler. Det viste sig nemlig hurtigt, at fjernelsen af opløsningsmidlet efter syntesens afslutning var meget vanskelig på grund af de koncentrerede prepolymeropløsningers høje viskositet. Det har således hidtil ikke været muligt at fremstille acrylprepolymere indeholdende mindre end 6% opløsningsmiddel, selvom dette har været lavtkogende (kp 80°C). Anvendes lavtkogende opløsningsmidler vil reaktionen mellem epoxygruppen i den copolymer forbindelse og methacrylsyre foregå meget langsomt, ligesom molekylvægten let bliver for høj.

I det følgende omtales nogle polymerisationsforsøg mere detaillert.



### 2.2.1. Copolymerisering i xylen (Forsøg A1, A2 og A6).

De første copolymerisationsforsøg blev udført med xylen som opløsningsmiddel på følgende måde: Til xylen, der er opvarmet til 130°C, tildryppes i løbet af 2 timer en blanding af MMA, EA og GMA tilsat 1 vægt% dibenzoylperoxid under konstant N<sub>2</sub> gennemspuling og omrøring. (< 0,3% O<sub>2</sub> i N<sub>2</sub>). Efter tilsætningen af vinylmonomeren holdes temperaturen på 130°C i yderligere 4 timer med fortsat N<sub>2</sub>-gennemspuling. Derefter tilsættes 0,5 vægt% hydroquinon, der stopper polymerisationsprocessen. Blandingen afkøles til 50°C og M.A.A, der er stabiliseret med 0,10/00 hydroquinon, tildryppes i løbet af 1 time, samtidig med at temperaturen kontinuert hæves til 138°C (xylens kogepunkt). Denne temperatur holdes i yderligere tre timer.

Denne fremgangsmåde er, som det fremgår af tabel 1, benyttet til fremstilling af acrylprepolymere med varierende indhold af vinylgrupper.

Fjernelse af opløsningsmidlet foretages ved vacuum destillation ved 50°C og 5 mm Hg indtil der ikke destillerer mere over, hvorefter acrylprepolymeren anbringes i vacuumtørreskab ved 50°C og 5 mm Hg til konstant vægt opnås. Efter denne behandling vil der stadig være væsentlige mængder xylen (6-20 vægt%) tilbage i acrylprepolymeren. Derfor er der blevet udført polymerisationsforsøg i lavere kogende opløsningsmidler.

### 2.2.2. Copolymerisering i andre opløsningsmidler.

Disse forsøg er hovedsagelig udført hos Dyrup & Co

#### a) benzen som opløsningsmiddel

Anvendes benzen som opløsningsmiddel og dilauroylperoxid, 1-2 vægt% af monomer som katalysator, fås opløsninger med så høj viskositet, at den efterfølgende reaktion mellem epoxy-grupper og MAA bliver umulig.

#### b) methylethylketon (MEK)

Anvendes i stedet MEK, der har samme kogepunkt som benzen, men større chain-transfer konstant end benzen, hvilket skulle give lavere molekylvægt og dermed lavere opløsningsviskositet, fås alligevel opløsninger med så stor viskositet, at epoxy-

C - - -

M.A.A. reaktionen forhindres. Benyttes 1 vægt% n-dodecan thiol som chain-transfer agent fås tilfredsstillende polymerisation med en opløsningsviskositet på 1,50 cP. Ved den efterfølgende reaktion mellem epoxygruppen og M.A.A, katalyseret af 2,4,6-dimethylaminoethylphenol, fås gelatinering efter 2 timers forløb, hvor 12% M.A.A. har reageret.

c) toluen (Forsøg 1215).

Her fås et tilfredsstillende polymerisationsforløb med en viskositet på ca. 200 cP ved en reaktionsgrad på 92%. Den efterfølgende M.A.A. reaktion forløber imidlertid meget langsomt såvel ukatalyseret som katalyseret med tetraisopropyltitanat, hvor der sker en intensiv misfarvning og gelatinering.

Benyttes NN-dimethylaminoethanol som katalysator opnås omdannelse af 90% af M.A.A. i løbet af 12 timer, samtidig med at viskositeten stiger fra ca. 5 Poise til mere end 100 Poise.

d) methylisobutylketon - tert. butanol (K 1219).

Anvendes en blanding af methylisobutylketon og tert. butanol (9:1) som opløsningsmiddel, n-dodecane-thiol som chain transfer agent og N,N-dimethylaminoethanol som katalysator for epoxy. M.A.A. reaktionen fås prepolymeropløsninger, hvor 87% af M.A.A. mængden er reageret efter 20 timer ved 100°C. Fjernes opløsningsmidlet ved vacuumdestillation ved 110°C fås en prepolymer indeholdende 6% opløsningsmiddel.

### 2.3. Karakterisering af de fremstillede acryl prepolymere.

#### 2.3.1. Bestemmelse af mængden af opløsningsmiddel i acrylpolymerene.

Den resterende mængde opløsningsmiddel i acrylpolymerene er bestemt ved gaschromatografi på en Apiezon-L-kolonne. Resultaterne fremgår af tabel 1.

#### 2.3.2. Bestemmelse af dobbeltbindingsækvivalenttallet.

Dobbeltbindingsækvivalenttallet bestemmes ved titrering med 0,05 M dodecylmercaptan i 99% ethanol efter modifikation af en metode angivet af E.L. Stanley (1959). Reaktionen mellem dodecylmercaptan og dobbeltbindingerne katalyseres

af en KOH-opløsning i 99% ethanol (10 g KOH i 200 ml 99% ethanol).

Procedure: Ca. 2 g polymer opløses i 100 ml chloroform. 50 ml mercaptanopløsning afpipetteres i en 500 ml Erlenmeyerkolbe og 10 ml af polymeropløsningen tilsættes. 2 ml katalysatoropløsning tilsættes. Henstand i 10 min. 2 ml iseddikesyre og 200 ml chloroform tilsættes. Overskud af dodecylmercaptan titreres med 0,05 n kaliumjodid opløsning til svag gul farve. Blindprøve titreres med samme rumfang dodecylmercaptan og chloroform.

$$\text{Udregning} \quad DT = \frac{10^3 \times \text{polymervægt}}{(\text{ml KJ, blind} - \text{ml KJ, prøve}) \times n_{\text{KJ}}}$$

### 2.3.3. Bestemmelse af antalsmiddelmolekylvægten ved damptryksosmometri.

Antalsmiddelmolekylvægten af de fremstillede acrylprepolymere bestemmes ved måling af temperaturforskellen mellem to dråber, den ene indeholdende polymer i det opløsningsmiddel, der har været benyttet til polymerisationen, den anden dråbe bestående af det rene opløsningsmiddel.

Målingerne foretages ved hjælp af apparatur bygget på Risø. Med det anvendte apparatur er det muligt at måle temperaturforskelle på ca.  $10^{-5}$  °C.

Molekylvægtene af de fremstillede prepolymere fremgår af tabel 1, og i fig. 1 ses kalibreringskurver og målepunkterne for de enkelte bestemmelser.

### 3. Bestrålingsforsøg med forskellige monomere + acrylprepolymere.

De fremstillede acrylprepolymere opløses i forskellige mono og/eller difunktionelle vinylmonomere. Ca. 2 g blanding afvejes i små vejede prøveglas, der lukkes med 2 lag aluminium folie og tape for at forhindre fordampning af vinylmonomeren. Mellem afvejningen og bestrålingen opbevares prøveglassene i køleskab ved ca. 6°C, dels for at forhindre fordampning, dels for at undgå polymerisation af blandingen inden bestrå-

lingen. Systemernes pot-life er ved stuetemperatur større end tre dage, idet der ikke kan måles forskelle i viskositeter af blandingerne straks efter fremstillingen og efter tre dages henstand ved stuetemperatur.

Bestrålingen foretages ved Risø's lineære accelerator, der er en 10 MeV pulseret maskine med effekten 5KW, pulslængden 7  $\mu$ sec og 300 pulser pr. sekund.

Efter bestrålingen bestemmes gelmængden ved ekstraktion med chloroform i en Soxhlet ekstraktor, indtil vægten af den ikke ekstraherbare rest er konstant. Endvidere bestemmes indholdet af uomdannet acrylprepolymer + eventuel dannet homopolymer i ekstraktet ved bortdampning af ekstraktionsvæsken fra en kendt mængde ekstrakt og vejning af den resterende sol mængde (= uomdannet acrylprepolymer + homopolymer).

I det følgende vil resultaterne ved anvendelse af styren, M.M.A., styren/M.M.A., ethylenglykoldimethacrylat (= EGDMA), MMA/EGDMA/styren og chlorstyren som vinylmonomer blive omtalt.

### 3.1. Styren og chlorstyren som monomer.

Blandinger af acrylprepolymer A1 og styren med styrenindhold varierende fra 41% af (A1 + styren) mængden til 70% af (A1 + styren) mængden giver efter elektronbestråling geldannelseskurver som vist i fig. 2. Af disse kurver fremgår, at det højeste gelindhold fås ved et indhold på 41% styren i blandingen, men selv efter en strålingsdosis på 20 Mrad er gelprocenten kun på 70%, og prøverne er stadig meget klæbrige. Med stigende styrenindhold bemærkes en voksende inhiberingsperiode. Homopolymer af styren synes ikke at være dannet før geldannelsen begynder, idet solmængden er konstant, indtil gelpunktet nås.

Endvidere fremgår det af kurverne, specielt kurven for hærtningsforløbet af en 49% A1 + 51% styren blanding, at det ikke er uden betydning, om den adsorbereede strålingsdosis gives i større eller mindre portioner, idet det ses, at lavere strålingsdosis pr. passage giver lidt højere geludbytte pr. Mrad. En tilsvarende strålingsintensitetsafhængighed er tidligere observeret på Risø ved hærtning af træ imprægneret med

en vinylmonomer. I figur 3, hvor gelprocenten ved varierende styrenindhold for konstant strålingsdosis er gengivet, bemærkes en stigende tendens i gelprocenten ved aftagende styrenindhold.

Fra undersøgelser over hærdeningen af umættede polyestere med styren som monomer findes et maximum i gelprocenten for en given strålingsdosis for et styrenindhold på omkring 25%. Et tilsvarende maximum for acrylprepolymer-styren systemet er ikke påvist, idet det også af fig. 3 fremgår, at der ved bestråling af den rene acrylprepolymer opnås 100% geldannelse ved den viste strålingsdosis, 4 Mrad.

Fra hærdeningen af polyestere med peroxider som katalysator vides, at anvendelse af en ortho/para chlorstyrenblanding giver et hurtigere hærdeningsforløb end ved anvendelse af styren. Imidlertid har dette ifølge undersøgelser på Risø med hærdening af polyester-chlorstyren blandinger i bøg og senere undersøgelser af G. Pietsch (1969) ikke vist sig at være tilfældet, når hærdeningen foregår ved hjælp af elektroner. Af fig. 5, hvor hærdeningsforløbet for 60% acrylprepolymer K1215 + 40% vinylmonomer (M.M.A., styren eller ortho/para chlorstyren) er vist, fremgår, at i dette system giver chlorstyren en hurtigere geldannelse end styren.

### 3.2. M.M.A og B.M.A. som monomer.

Benyttes i stedet for styren MMA som monomer fås højere gelprocenter for samme strålingsdosis som det fremgår af fig. 3. Et maximums beliggenhed er vanskelig at bestemme, da gelbestemmelserne er behæftet med en del usikkerhed ved de høje gelprocenter. Findes maximumet, er det i alle tilfælde beliggende ved M.M.A. indhold mellem 0 og 10%, hvilket er lavere end ved polyester-styren systemer (se ovenfor). Endvidere bemærkes en anden forskel mellem de to systemer, idet den rene acrylprepolymer giver høje gelprocenter allerede ved 4 Mrad, hvorimod strålingsdoser på omkring 25 Mrad er nødvendige for at hærde den rene umættede polyester. (A. Charlesby, 1958). Denne forskel kan muligvis forklares ved den forskellige måde, hvorpå dobbeltbindingen er indbygget i de to systemer. Ved acryl-

prepolymeren er vinylgruppen placeret i sidekæder til selve polymerkæden, hvilket giver en vis bevægelighed af vinylgruppen, og dermed større reaktionssandsynlighed end for umættede polyestere, hvor dobbeltbindingen er placeret i selve hovedkæden.

Hærdningsforløbet, dvs. den dannede gelmængde som funktion af strålingsdosis, er vist i fig. 5. I figuren er angivet forløbet for to forskellige acrylprepolymere med dobbeltbindingsækvivalenttallene 434 (A2) henholdsvis 687 (A1). Det ses, at større umættedhed giver højere gelprocenter ved samme strålingsdosis og M.M.A. indhold.

I fig. 3 er også angivet hærdningsforløbet for acrylprepolymer A1 + B.M.A. Der ses ingen signifikant forskel i de opnåede gelprocenter.

### 3.3. Blandinger af MMA og styren som monomer.

Anvendes blandinger af MMA og styren som monomer fås gelprocenterne ved 4 Mrad som vist i fig. 6. Sammenlignes de opnåede gelprocenter med gelprocenterne opnået ved anvendelse af rent M.M.A. bemærkes en væsentlig nedsættelse af gelprocenten. Dette er forskelligt fra, hvad der er fundet ved polyester/styren systemet, hvor blandinger af styren og M.M.A. som monomer i følge undersøgelser af A. Hoffman (1965) giver næsten samme gelprocent som styren, der igen giver højere gelprocenter end M.M.A.

Denne forskel vil blive belyst nærmere under diskussionen af resultaterne (se p. 10).

### 3.4. Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA).

#### MMA/EGDMA og MMA/EGDMA/styren blandinger som monomer.

Blandinger af acrylprepolymer (A1) med EGDMA giver meget høje gelprocenter ved lave strålingsdoser, som det fremgår af fig. 7. I fig. 8 ses, at EGDMA også har positiv indflydelse på gelprocenten, når det benyttes sammen med MMA som vinylmonomer. I denne fig. bemærkes endnu engang styrens nedsættende virkning på gelprocenten.

### 3.5. Bestrålingsforsøg med umættede polyestre.

I forbindelse med bestråling af plader lakeret med kommercielle polyestre for en student fra professor Miettinen's afdeling i Helsingfors, blev der foretaget nogle eksperimenter til belysning af atmosfærens betydning for klæbrigheden af lakerede plader. Ved hærkning af 400 µm tykke laklag på masonitplader var der selv efter strålingsdoser på 20 Mrad en udpræget klæbning af filmen, når bestrålingen udføres i atmosfærisk luft. Dækkes laklaget inden bestrålingen med en tynd polyesterfolie, forsvinder klæbningen derimod efter strålingsdoser på ca. 8 Mrad. I fig. 9, hvor hærkningsforløbet for tre blandinger med samme polyester/styren indhold er vist, ses, at tilsættelse af  $TiO_2$  bevirker en forhøjelse af gelprocenten ved samme dosis.

### 4.1. Viskositeter af prepolymer - monomer blandinger før bestråling.

Viskositeten af acryllakkerne er før bestrålingen målt med Gardner boble viskosimeter serie A til T (0,5 poise - 5,5 poise) ved 25°C. Ved monomerindhold på 40% eller højere har viskositeten været mindre end 5,5 poise. Ved lavere monomerindhold stiger viskositeten kraftigt, således at blandinger, der strålingskemisk er mest velegnede, vil være vanskelige at påføre med gængse metoder. Det samme gør sig gældende for polyesterlakkerne. Angivelse af exakte tal for acryllakkerne er vanskelig, da de alle har indeholdt opløsningsmiddel fra copolymerisationsprocessen.

### 4.2. Blyantshårdheden af hærkede emner.

Ved gelprocenter over 90% i acrylatsystemet måles blyantshårdheder på overfladen af prøverne på 5H til 7H, lidt afhængig af art og mængde af vinylmonomer. I nogle tilfælde bemærkes en klæbning på overfladen af prøveemnerne, men denne klæbning vil ofte forsvinde ved yderligere bestråling eller henstand 1-2 dage ved stuetemperatur; det sidste kunne tyde på, at klæbrigheden skyldes indhold af opløsningsmiddel, der ved henstand fordamper.

## 5. Diskussion af de opnåede resultater.

Af de hidtidige forsøg fremgår, at acrylprepolymere iblandet M.M.A. kan hærdes ved strålingsdoser på ca. 4 Mrad, hvorimod anvendelse af styren eller styren/M.M.A. som monomer giver lavere geludbytter.

Sammenlignes hærdningsforløbene for umættede polyestere og acrylater bemærkes forskelle med hensyn til den nødvendige dosis for hærkning af den rene prepolymer og geludbyttet, når M.M.A. eller styren anvendes som vinylmonomer. Disse forskelle kan muligvis forklares ud fra forskellige copolymerisationsforløb og forskelle i initieringen og dens hastighed.

Fra copolymerisationsberegninger over polyester/styren systemet, hvor det antages, at polyesterens reaktivitetsforhold kan sammenlignes med polyethylenglykolfumarats, fås ved hjælp af de experimentelt bestemte  $r_1$  og  $r_2$  værdier, hvor  $r_1$  = forholdet mellem hastighedskonstanterne for reaktioner mellem fri radikal af monomer 1 og monomer 1 eller monomer 2 og tilsvarende for  $r_2$ , at maximums beliggenhed for geludbyttet som funktion af styrenindholdet er beliggende i nærheden af den værdi, der ved en copolymerisation giver samme forhold mellem styren og fumarsyredobbeltbindinger i fødeblandingen og den dannede copolymer.

Selve initieringsprocessen må formodes at foregå ved fumarsyredobbeltbindingen, da  $G_R$ -værdien, (= antal dannede radikaler pr. 100 eV absorberet energi) er yderst lav for styren, nemlig 0,69.

Erstattes styren med MMA eller chlorstyren, der har væsentlig højere  $G_R$ -værdi ( $\approx 5$ ) end styren, vil det forøgede antal monomer radikaler, bevirke, at der oftere foregår rekombinering af primære radikaler, således at initieringsgraden nedsættes, og tendensen til dannelse af homopolymer øges.

Ved hærningen af acrylprepolymere, hvor dobbeltbindingerne sidder på sidekæder, må det formodes, at  $G_R$ -værdien for initiering i prepolymeren og acrylmonomeren er af samme størrelsesorden. Beregning af  $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}}$  (1,13) og  $r_2 = k_{22}/k_{21}$  (0,85) for acrylprepolymer - M.M.A. systemet, idet acrylprepolymerens reaktivitetsforhold antages at være som for hydroxy-



ethylmethacrylat, viser, at HEMA + HEMA vil reagere hurtigere end HEMA + MMA, og at MMA + HEMA vil reagere hurtigere end MMA + MMA, således at homopolymer af MMA undgås i større mængder. Samtidig vil der dannes et netværk med korte kæder, hvilket giver en kraftig geleffekt. Antages stadig, at initieringen foregår lige hurtigt ved acrylprepolymeren og acrylmonomeren, viser tilsvarende udtryk for forholdene mellem de forskellige hastighedskonstanter, at ved tilstedeværelse af styren, som hel eller delvis substituent for MMA, vil antallet af initierende radikaler nedsættes, da  $G_R(\text{styren}) < G_R(\text{MMA}) \sim G_R(\text{chlorstyren})$ .

## 6. Konklusion

De hidtil udførte bestrålingsforsøg har vist, at acrylsystemer, repræsenteret ved de fremstillede acrylprepolymere, er velegnede til elektronstrålehardning, idet tilfredsstillende hardning opnås ved rimelige strålingsdoser. Endvidere er der ved dette system ikke observeret nogen nævneværdig klæbning af den hærdede lakfilms overflade, hvilket netop er et af problemerne ved strålingshardning af polyesterlakker.

Af de til hærdeningen benyttede monofunktionelle vinylmonomere giver methylnmethacrylat det højeste geludbytte, og dette udbytte kan yderligere forøges ved tilsættelse af en difunktionel vinylmonomer, som ethylenglykoldimethacrylat.

Det er endvidere fundet, at graden af umættethed af den prepolymer er af stor betydning for hærdeningsforløbet, men endnu er der for få data til kvantitativt at redegøre for denne sammenhæng. Endvidere vil yderligere experimentelle undersøgelser være nødvendige til forklaring af hærdeningskinetikken, idet f.ex.  $G_R$ -værdierne for de benyttede kemiske forbindelser må bestemmes for at den foreløbige model kan udbygges. Nøjere kendskab til hærdeningskinetikken er af afgørende betydning for syntesen af prepolymer-systemer, som senere skal muliggøre fremstillingen af laksystemer med specificerede egenskaber. Denne viden vil også være nødvendig, når forsøgsresultaterne opnået ved bestråling v.h.a. den eksisterende lineære accelerator skal omsættes til de ændre-

de dosishastigheder, der vil optræde ved anvendelse af acceleratører, der er beregnet til produktionsformål. Det kan på nuværende tidspunkt fastslås, at snarlig adgang til en sådan acceleratortype vil være ganske afgørende for et videregående procesudviklingsarbejde, uden hvilket den interesserede industri ikke vil opnå tilstrækkelig viden om dette nye felt.

Ved bedømmelsen af den industrielle interesse for elektronstrålehærdningen af overfladebehandlinger er undersøgelser af den hærdede lakfilms egenskaber naturligvis påkrævet. Indledende undersøgelser er startet i rapporteringsperiodens slutning, og de vil blive fortsat med undersøgelser over prepolymerens sammensætningens betydning for hærdningsforløbet og filmegenskaberne med det formål at kunne optimalisere hærdningsprocessen med hensyn til produktpris og egenskaber. Endvidere vil i det fortsatte forsøgsprogram indgå undersøgelser over konventiønt hærdede polyestres egenskaber sammenlignet med elektronstrålehærdede kommercielle polyestre samt specielt fremstillede polyestre.

## 7. Rejser og afholdte foredrag.

Dr. ing. K.Singer og civ.ing. W.Batsberg Pedersen deltog i IAEA symposiet i München i august om: "Utilization of Large Radiation Sources and Accelerators in Industrial Processing". Foredragene ved dette symposium vil blive publiceret af IAEA, men vil også kunne lånes fra Nordisk Forskningsinstitut for Maling og Trykfarver.

I tilslutning hertil besøgte følgende firmaer i Schweiz og Tyskland:

Inrescor A.G., Zürich,  
Otto Dürr, Stuttgart og  
Brown, Boveri & Cie, Mannheim.

I disse tre firmaer arbejdes der med strålehærdning af overfladebehandlinger, service-bestrålingsforsøg for private firmaer eller udvikling af acceleratorer til anvendelse i elektronhærdningsprocessen.

I oktober deltog K.Singer i et møde i Paris arrangeret af L'Association Technique pour l'Énergie Nucléaire om anvendelse af ioniserende stråling i industrielle processer.

Den 4 november holdt W.Batsberg Pedersen et foredrag om "Radiation induced crosslinking of unsaturated prepolymers" ved et polsk-dansk symposium om strålingskemi.

I forbindelse med Svenska Kemistsamfundets Polymerdage i Göteborg den 24-25 november holdt W.Batsberg Pedersen og K.Singer et foredrag om "Tværbinding af umættede forpolymerisater ved elektronbestråling. Abstrakt af dette foredrag findes som bilag i denne rapport.

## Litteraturfortegnelse

A. Charlesby (1958): Radiation reactions of unsaturated polyesters.

Proceedings of the Royal Society, A 244, p. 54-71.

A. Hoffman (1966): Electron radiation curing of monomer/polyester mixtures.

Modern plastics 43 no 10 p. 111-17

G. Pietsch (1969): "Effect of composition in radiation curing of unsaturated polyester coatings"

Paper presented at 157th ACS meeting in Minnesota, april 1969, Organic coating division p. 165-172

E.L. Stanley (1959): in G.M. Kline (ed). Analytical chemistry of polymers, part I p. 3

Abstrakt af foredrag holdt ved Svenska Kemistsamfundets polymerdage 1969:

"Tværbinding af umættede forpolymerisater ved elektronbestråling".

Med henblik på udnyttelse indenfor den industrielle overfladebehandling er anvendelse af elektronbestråling til tværbinding (hærdning) af umættede forpolymerisater ved hjælp af forskellige vinylmonomere blevet undersøgt.

Tværbindingen foretages med 10 Mev elektroner fra en linær, pulseret elektronaccelerator, idet den ioniserende stråling initierer dannelsen af frie radikaler, der fremkalder en copolymerisation af vinylmonomeren med umættede grupper i forpolymerisatet.

Copolymerisationens forløb som funktion af strålingsdosis er for forpolymerisatsystemer bestående af polyestre eller acrylcopolymer bestemt ved ekstraktion af uomodannet forpolymer og monomer.

De benyttede umættede polyestre adskiller sig ikke væsentligt fra konventionelle umættede polyestre, mens acrylcopolymerene indeholder vinyl dobbeltbindinger indført via en reaktion mellem epoxygrupper i copolymeren og methacrylsyre.

De vigtigste parametre for opnåelse af optimalt strålingsudbytte, dvs. høj gelprocent for lav strålingsdosis, synes at være 1) koncentrationen af dobbeltbindinger i forpolymerisatet og 2) mængde og art af vinylmonomer i forhold til mængde af forpolymerisat.

Endvidere vil forskelle i copolymerisationsforløbet ved umættede polyestre og acrylcopolymerer blive omtalt. For polyester/styren systemer findes et udpræget maximum for gelprocenten ved et bestemt polyester-styren forhold, hvilket hidtil ikke er fundet ved acrylsystemet.

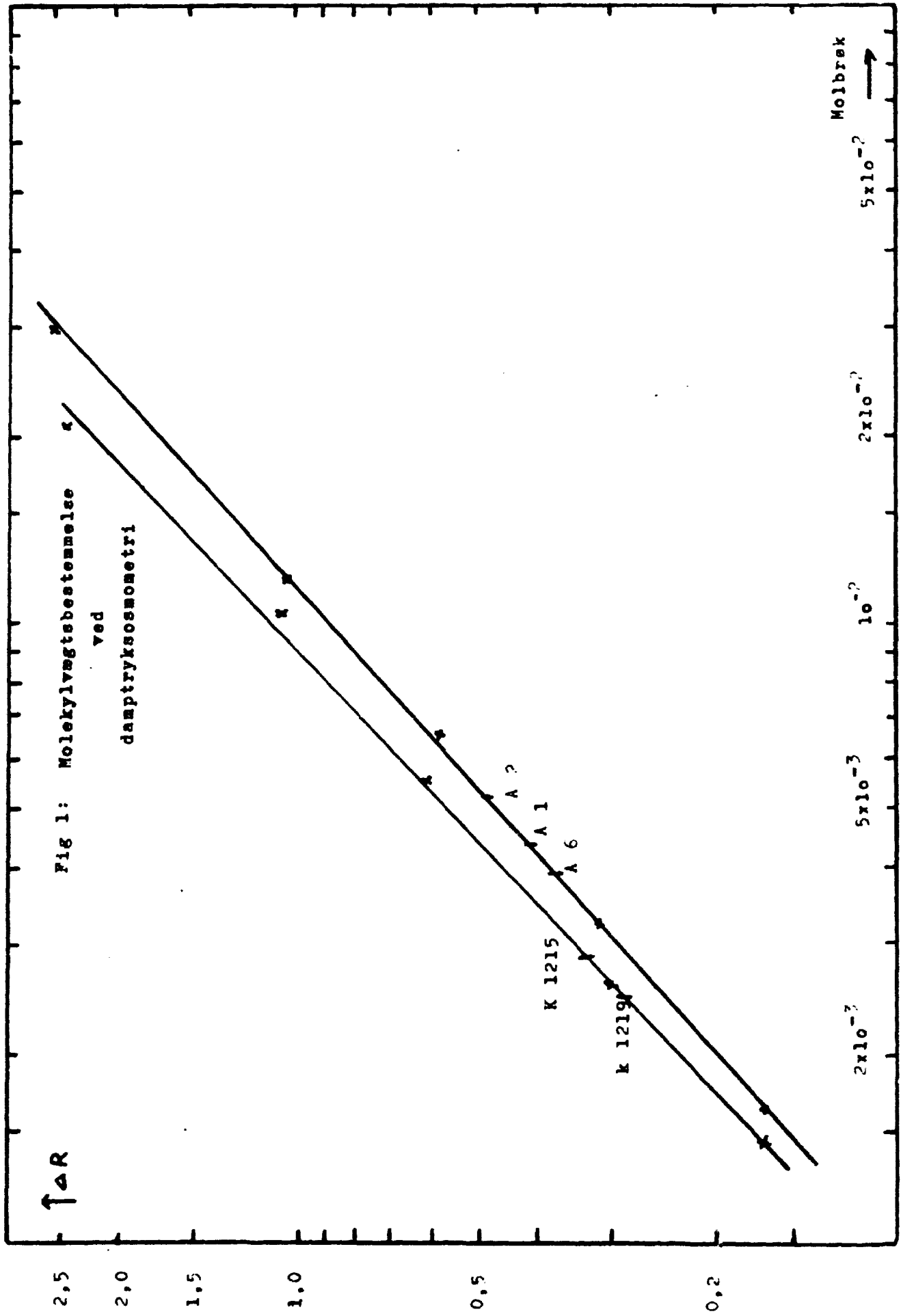
Tabel 1

Prepolymer nr.	Prepolymersammensætning mol %				Polymerisationskatalysator, a) vægt %	Epoxy-syre reaktionskatalysator, b) vægt %	Polymerisationstemperatur ' °C	Reaktionstider timer	Opløsningsmiddelkoncentration vægt %	Dobbelbindingsækvivalenttal		Molekylvægt	Opløsningsmiddel i polyme vægt %
	M.M:A.	E.A.	G.M.A.	M.A.A						teoretisk	experimentel		
A1	23,6	45,4	15,5	15,5	0,9	-	130	4-4	50	680	687	4300	21,0
A2	16,8	32,9	23,0	27,2	1,0	-	130	6-4	45	458	434	7300	6,0
A6 <sup>c</sup>	8,4	12,6	41,4	37,6	0,6	-	130	6-4	50	372	390	4800	19,2
K 1215 <sup>c</sup>	15,4	29,3	29,3	25,9	2,0	0,2	100	7-20	55	420	428	4000	12,6
K 1219 <sup>c</sup>	15,2	28,9	28,9	27,0	2,0	0,5	100	6-12	45	400	414	3700	10,0

a) dibenzoylperoxid

b) N,N-dimethylaminoethanol

c) 1 % n-dodecanthiol anvendt som chain transfer agent



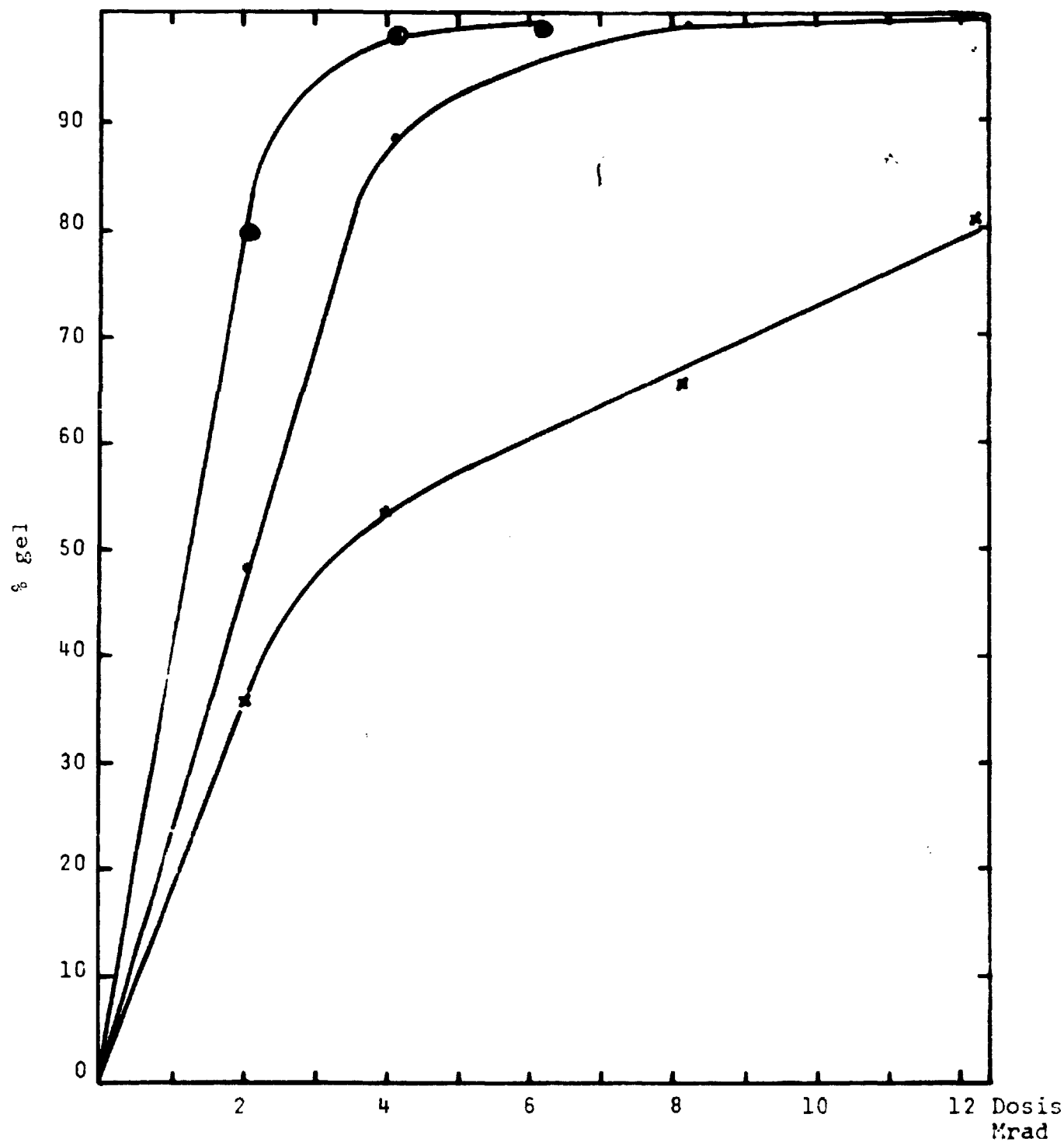


Fig. 5: Hærdningsforløbet ved bestråling af  
blandinger af 60% acrylprepolymer K 1215 +  
40% vinylmonomer

- × 60% K 1215 + 40% styren
- 60% K 1215 + 40% orto/para-chlorstyren
- ⊗ 60% K 1215 + 40% M.M.A.



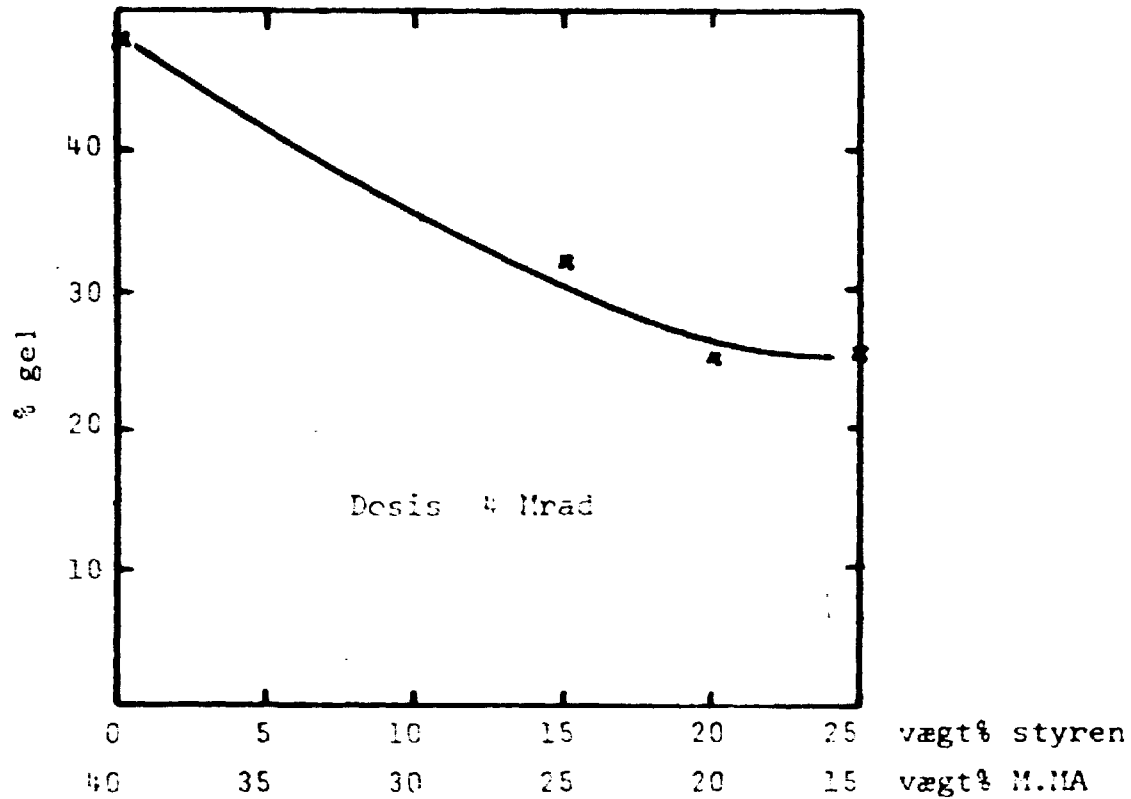


Fig. 6: Gelprocenter opnået ved bestråling af acrylprepolymer A1 + (MMA/styren) vinylmonomer

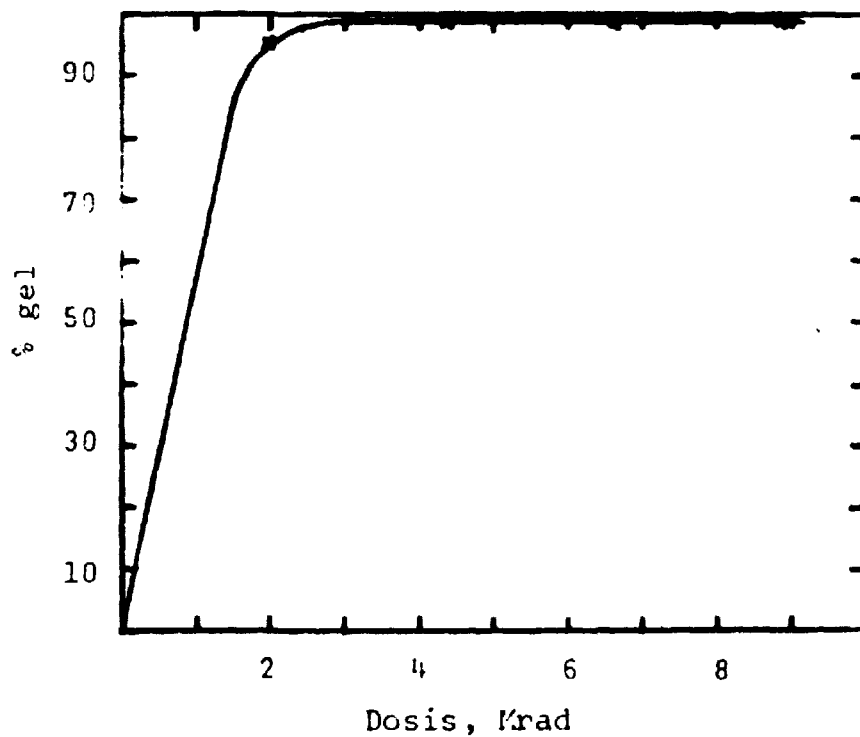


Fig. 7: Hærdningsforløbet ved bestråling af en 48% acrylprepolymer A1 + 52% EGDMA-blanding

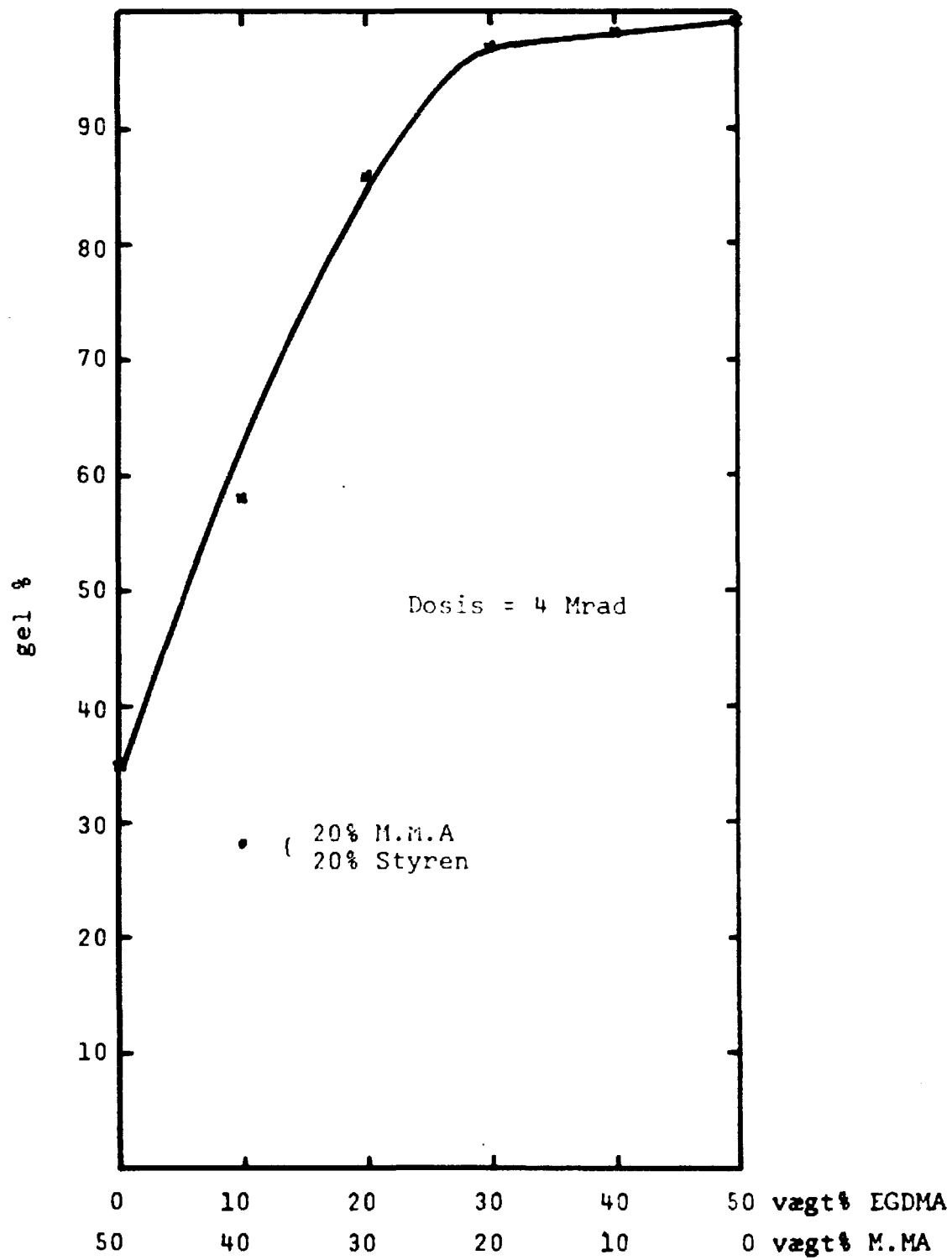


Fig. 8: Gelprocenter opnået ved bestråling af 50% acryl-prepolymer A1 + 50% vinylmonomer

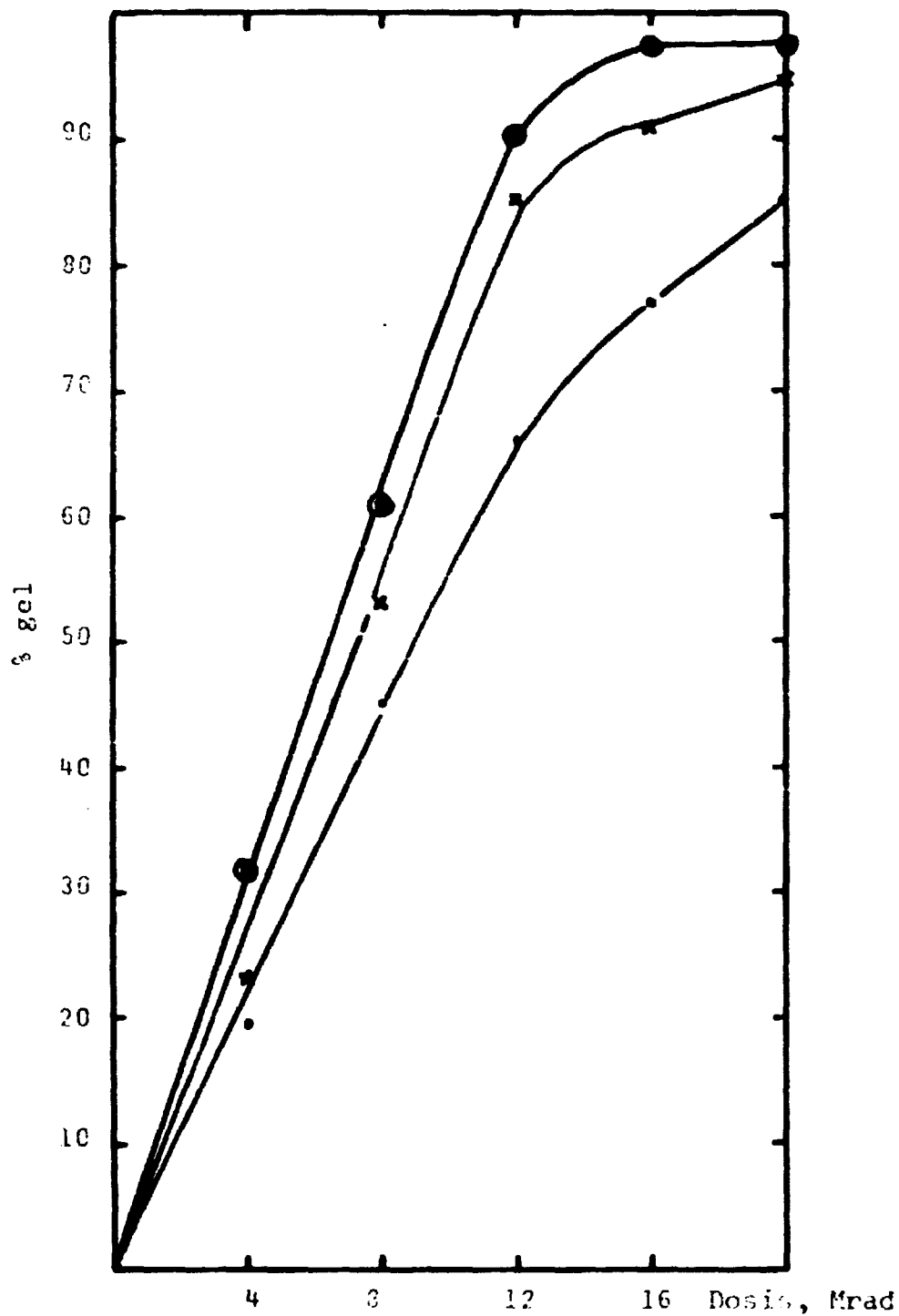


Fig. 9: Hærdningsforløbet ved bestråling af en kommerciel polyester

■: 80% SOAB's Soredur H-75, 20% Soredur H-10

•: 70% Soredur H-75, 20% Soredur H-10, 10% diallyl-phthallat

⊙: 90% (H-75 80% + H-10 20%) + 10% TiO<sub>2</sub>

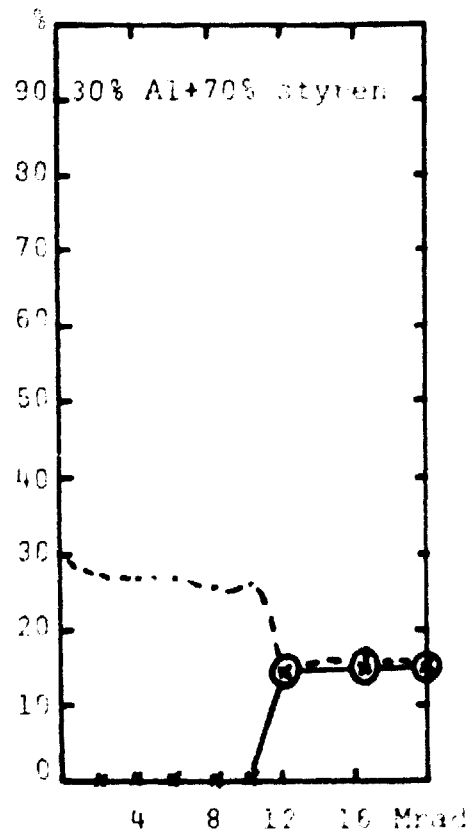
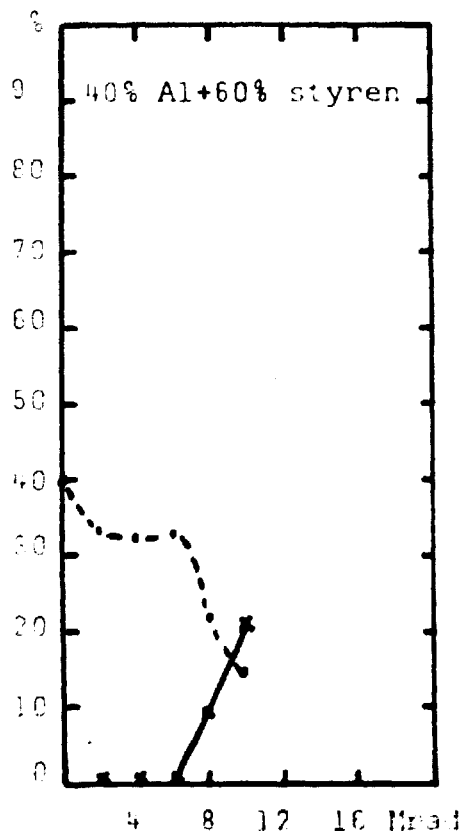
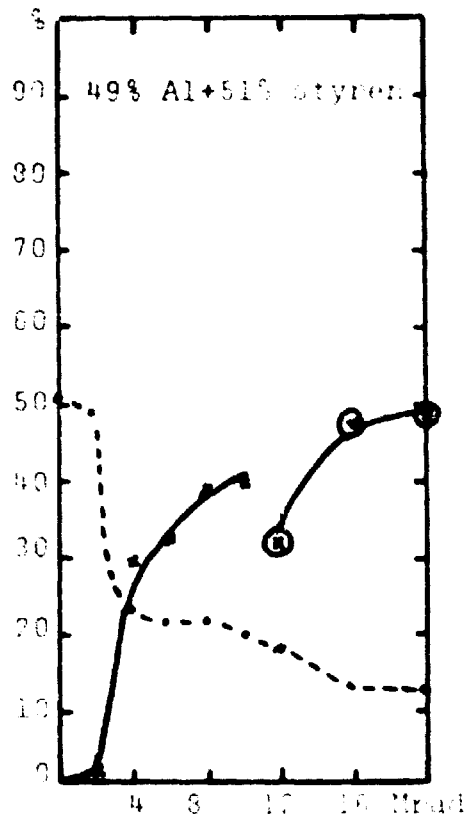
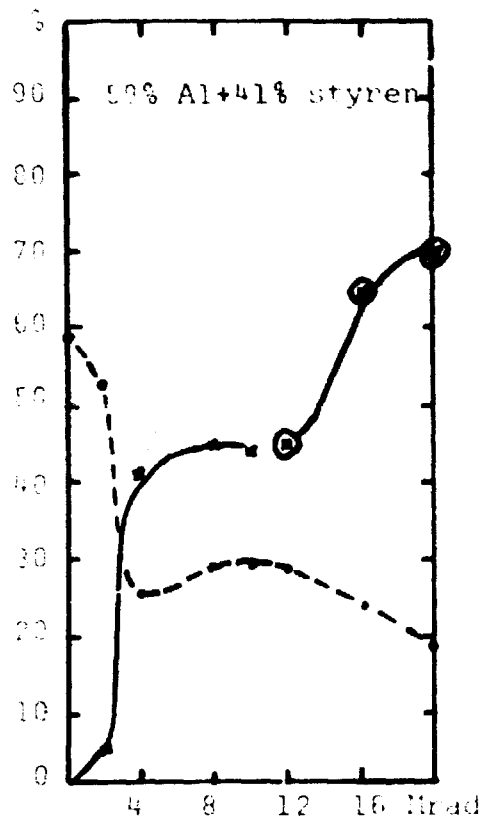


Fig. 2: Hærdningsforløbet ved bestråling af acryl-  
prepolymer Al + styren

- gel% --- sol%, ■ 2 Mrad/passage, ● 4 Mrad/passage

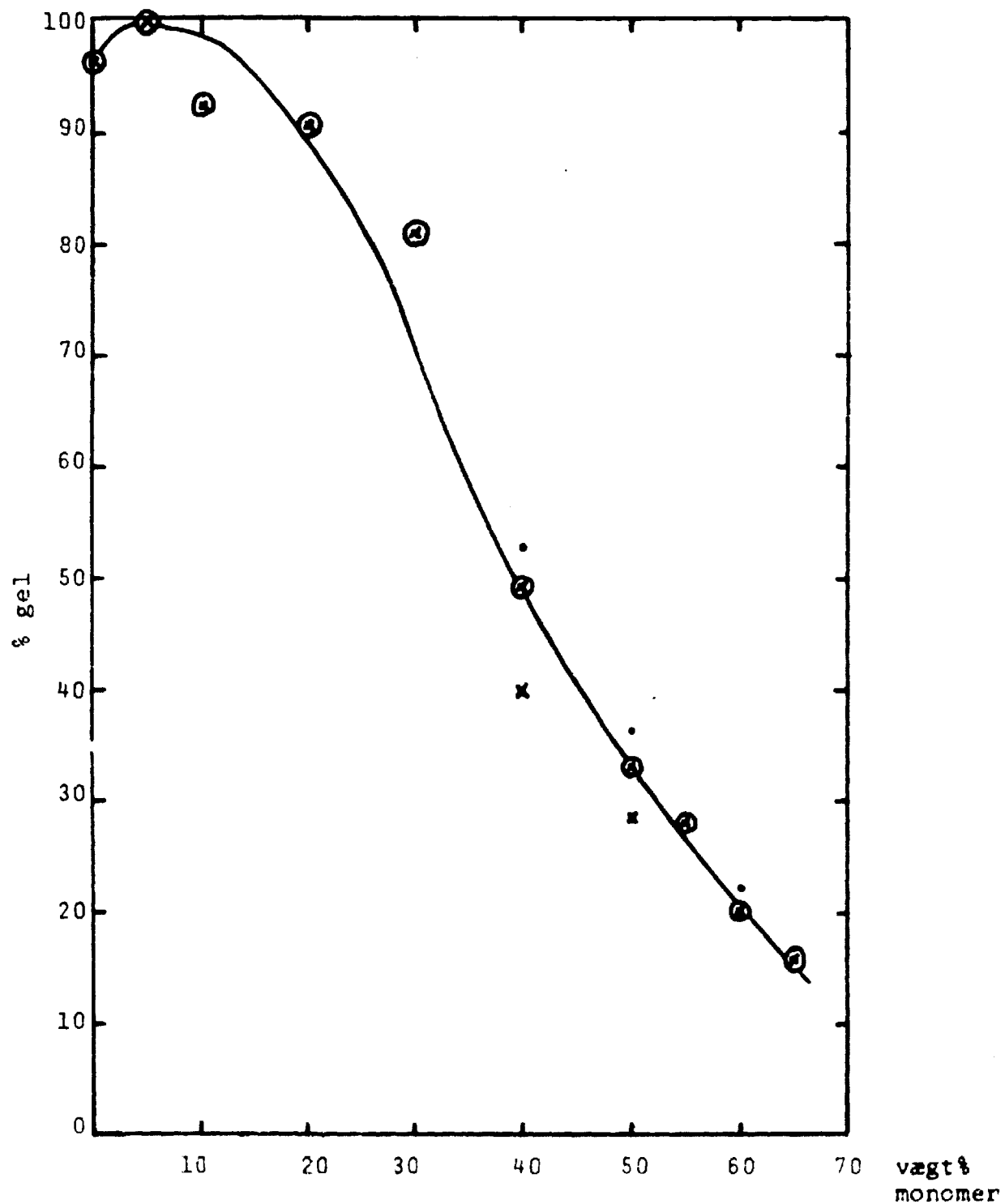


Fig. 3: Opnåede gelprocenter ved bestråling af acrylprepolymer Al + vinylmonomer blandinger

Dosis = 4 Mrad

x: Al + styren, ⊗ Al + M.M.A., • Al + BMA

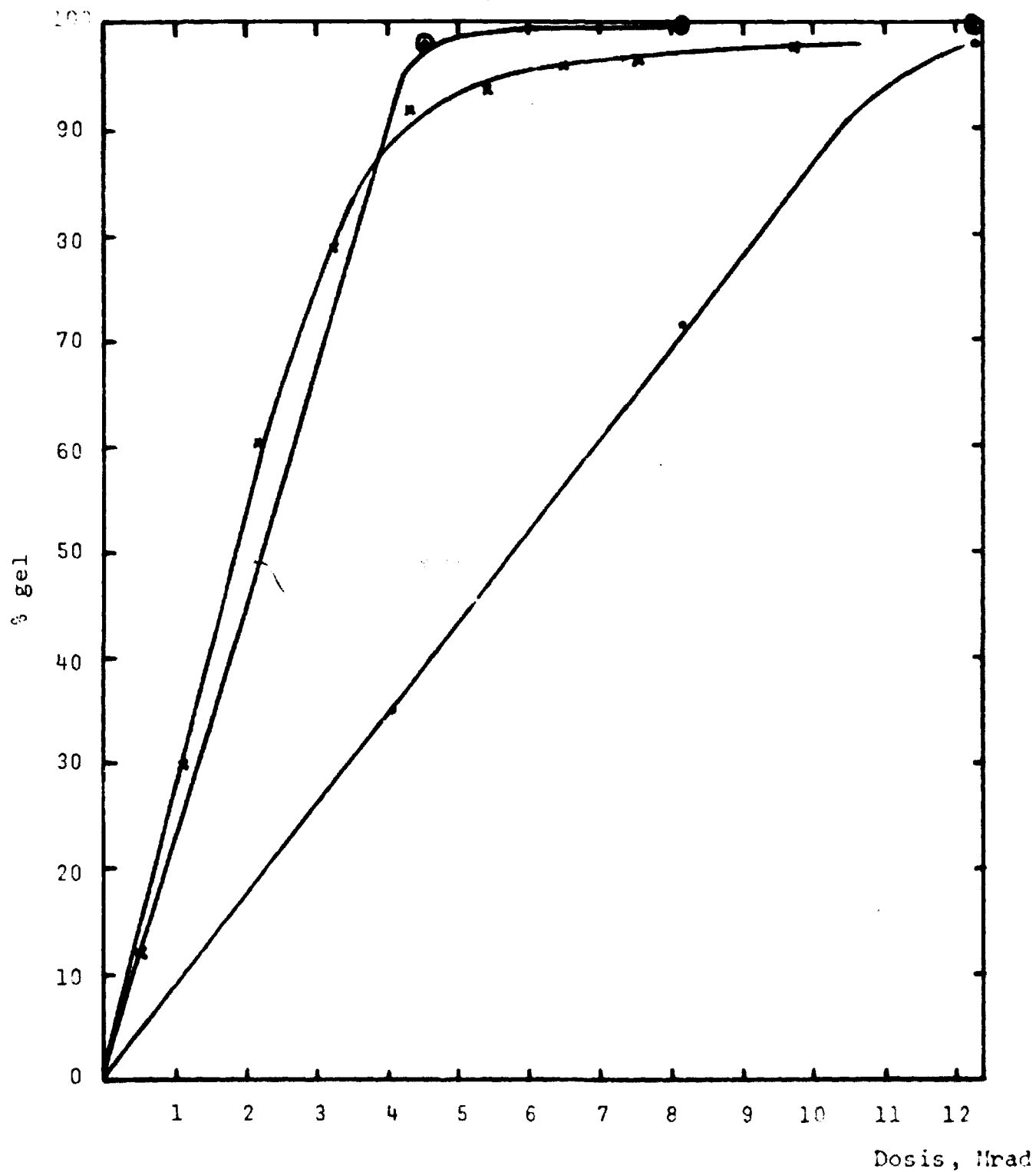


Fig. 4: Hærdningsforløbet for acrylprepolymer +  
M.M.A. blandinger

x: 78% acrylprepolymer A1 + 22% M.M.A

·: 49% acrylprepolymer A1 + 51% M.M.A.

o: 53% acrylprepolymer A2 + 47% M.M.A