

УДК 621-027.3

## ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ТЕРМОПЛАСТЫ С ДОБАВКАМИ, ПОВЫШАЮЩИМИ ЭЛАСТИЧНОСТЬ И АНТИФРИКЦИОННЫЕ СВОЙСТВА

А. В. МАКАРЕНКО

УО «Мозырский государственный педагогический университет им. И.П. Шамякина», ул. Студенческая, 28, 247760 г. Мозырь, Беларусь.

*Методами электронного парамагнитного резонанса и гель-анализа исследовано влияние ионизирующего излучения на структуру и свойства термопластов с добавками, повышающими их эластичность и антифрикционные свойства (графит, тальк). Показаны возможности регулирования структуры и свойств облученных композиций термопласт-термоэластопласт, содержащих различные минеральные наполнители и сенсибилизаторы при создании герметизирующих материалов.*

### Введение

Широкое использование изделий машиностроения в различных областях народного хозяйства выдвигает в ряд важнейших проблему долговечности их уплотнительных узлов. В настоящее время широкое применение в качестве уплотнительных элементов находят полимеры [1, 2], которые, однако, не всегда обеспечивают необходимую долговечность и надежность машин и механизмов. Уплотнительные узлы должны сочетать в себе зачастую противоречивые свойства, например, формуустойчивость и деформируемость, износостойкость и пластичность. Сочетание всего комплекса требуемых свойств в одном материале практически невозможно. Одним из путей решения поставленной проблемы является расширение номенклатуры герметизирующих материалов, в частности за счет использования модифицированных термопластов. Перспективным методом улучшения свойств многих термопластичных полимеров является радиационное сшивание. Известно, например, что радиационная обработка полиэтилена может приводить к существенному повышению его износостойкости и снижению коэффициента трения [3].

### Цель работы

Исследование влияния ионизирующего излучения на структуру сшивающихся композиций термопласт-термоэластопласт с добавками, повышающими эластичность и антифрикционные свойства и изучение возможности применения радиационно-модифицированных композиционных

материалов для герметизации узлов нефтепромыслового оборудования.

### Материалы и методы проведения исследования

В работе в качестве объектов исследования использовали термоэластопласты – бутадиен-стирольный термоэластопласт марки ДСТ-30 по ТУ 38.40327-98, каучук синтетический СКЭПТ-40 по ТУ 38.103252-92. В качестве термопласта был выбран полиэтилен низкого давления марки 277-73 по ГОСТ 16338-85. ПЭНД применяли в дисперсном виде и в гранулах. Для модифицирования полимерных связующих применяли минеральные антифрикционные наполнители: графит марки ГС-1 (ГОСТ 8295-73), тальк молотый марки ТРПН (ГОСТ 19729-74).

Радиационное модифицирование образцов производили на установке РХМ-гамма-20 излучением изотопа  $^{60}\text{Co}$ . Мощность поглощенной дозы составляла около 1 Гр/с, среда – воздух. Образцы облучали до поглощенной дозы 1,0 МГр. Степень сшивания оценивали методом гель-анализа. Экстракцию растворимой части осуществляли в кипящем толуоле до установления постоянной массы. Дозу гелеобразования определяли путем экстраполяции линии зависимости гель-фракции от дозы до пересечения с осью нулевого гелесодержания [4].

Спектроскопические исследования производили методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Метод ЭПР использовали для оценки сегментальной подвижности макромолекул в веществе с помощью метода «спинового зонда» [5]. В качестве парамагнитного зонда использова-

ли 2,2,6,6 – тетраметилпиперидин-1-оксил стабильный иминоксильный радикал (СИР), который вводили в исследуемый полимер из газовой фазы при температуре 333 К. Молекулярную подвижность оценивали временем корреляции вращения молекул зонда (уменьшению молекулярной подвижности соответствует увеличение времени корреляции), которое рассчитывали по известной формуле [6]:

$$\tau_c = K_{m1m2} \Delta H_{m2} [(I_{m2}/I_{m1})^{1/2} - 1],$$

где  $\tau_c$  – время корреляции;  $I_m$  – интенсивность компоненты сверхтонкой структуры (СТС);  $\Delta H_m$  – расстояние между максимальными значениями компоненты СТС;

$$K_{-1,+1} = 6,65 \cdot 10^{-10} \text{ с/Гс}; K_{0,-1} = 6,73 \cdot 10^{-10} \text{ с/Гс}.$$

Физико-механические характеристики изучаемых полимеров (разрушающее напряжение при растяжении и относительное удлинение при разрыве) определяли по ГОСТ 11262–80 на универсальном испытательном стенде INSTRON 5567 и разрывной машине ZP-40.

#### Результаты исследований и их обсуждение

Воздействие ионизирующего излучения на ДСТ обуславливает частичное сшивание макромолекул в гибких блоках при радиационно-химическом выходе сшивания ~2,5 и отсутствии заметных изменений в стирольных доменах [7, 8]. Чем больше содержание бутадиеновых блоков, тем интенсивнее изменяются свойства материала при облучении [9]. На рис. 1 приведены экспериментальные данные по влиянию состава и дозы  $\gamma$ -излучения на время корреляции вращения нитроксильного радикала. Видно, что высокоподвижная фаза ДСТ обладает большей сегментальной подвижностью, чем аморфная фаза ПЭНД. Обнаружено, что для исходных и радиационно-модифицированных компонентов, а также их смесей в спектре ЭПР парамагнитного зонда наблюдается триплет в области быстрых вращений, свидетельствующий о частичной совместимости аморфных

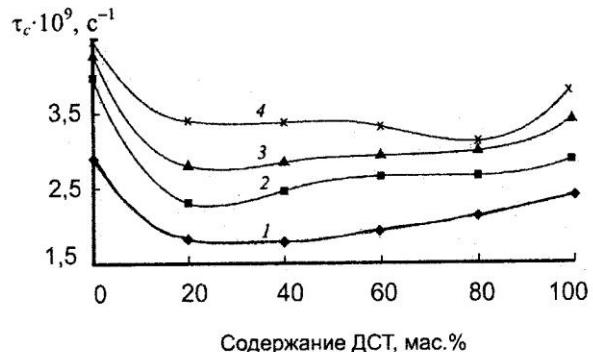


Рис. 1. Концентрационные зависимости времени корреляции вращения парамагнитного зонда в смесях ПЭНД-ДСТ, исходных (1) и облученных дозами: 2 – 0,1; 3 – 0,2; 4 – 0,5 МГр

фаз ПЭНД и ДСТ.

Радиационное модифицирование смесей, содержащих малые добавки ДСТ, нивелирует влияние наполнителя, а в области малых добавок ПЭНД и промежуточных составов интенсивно снижает сегментальную подвижность макромолекул. Эти результаты позволили рекомендовать для создания композиций на основе термопластов, предназначенных для последующего радиационного модифицирования, смеси содержащие 15–30 мас.% ДСТ и 70–85 мас.% термопласта.

Важной проблемой при разработке композиционных материалов на основе радиационно-модифицированных полимеров является достижение оптимальных эксплуатационных свойств композитов при минимальных дозах облучения. Существенное влияние на структуру и свойства облучаемого материала могут оказывать сенсибилизаторы. Исследовано влияние сенсибилизаторов из класса растворителей алифатического и ароматического ряда на свойства радиационно-модифицированных композиций. В состав последних входили ПЭНД и ДСТ с 30% содержанием стирольных звеньев. Растворы ДСТ вводили в суспензию ПЭНД в насыщенных низших углеводородах (бензин) [10]. Экспериментальные данные, представленные на рис. 2 в виде зависимостей разрушающего напряжения при разрыве  $\sigma_p$  (а) и относительного удлинения при растяжении  $\varepsilon_p$  (б) от дозы облучения, свидетельствуют, что введение в композицию растворов термоэластопластов приводит к экстремальному изменению физико-механических характеристик материалов.

Установлено, что введение в полиэтилен растворов термоэластопластов в растворителях, выполняющих функцию сенсибилизаторов радиационного сшивания, позволяет повысить эластичность сшитых композиций и существенно снизить необходимые для образования трехмерной структуры затраты энергии (за счет использования малых поглощенных доз ионизирующего излучения).

Предварительную оценку технологической совместимости высокомолекулярных компонентов в бинарных полимер-полимерных смесях и, в частности, термопласт-термоэластопласт проводили на основе комплексного анализа спектров ЭПР стабильного нитроксильного радикала, введенного в исследуемые композиции и в исходные материалы [11, 12]. Установлено, что значения  $\tau_c$  в аморфной фазе исходных полимеров возрастают в ряду СКЭПТ, ДСТ, ПЭНД. Отличия в форме спектров позволяют предположить, что их технологическая совместимость различна. Получены концентрационные зависимости для времени корреляции радикала в смесях ПЭНД-СКЭПТ, ПЭНД-ДСТ (рис. 3), свидетельствуют, что предел технологической совместимости смеси ПЭНД-СКЭПТ приблизительно 23% СКЭПТ. При введении малых количеств ДСТ (до 3 мас.%) увеличи-

мерных композитов, предназначенных для применения в качестве материала уплотнений нефтепромыслового оборудования [15].

### Обозначения

ДСТ – бутадиен-стирольный термоэластопласт; ПЭНД – полиэтилен низкого давления; ПЭТФ – полиэтилентерефталат; СИР – тетраметилпиперидин-1-оксил стабильный иминоксильный радикал; СКЭПТ – каучук синтетический; СТС – сверхтонкая структура; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс.

### Литература

1. Арзамасов, Б.Н. Справочник по конструкционным материалам / Б.Н. Арзамасов, Т.В. Соловьева, С.А. Герасимов и [др.]. – Издательство: МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2005. – 640 с.
2. Краснов, В.И. Ремонт центробежных и поршневых насосов нефтеперерабатывающих и нефтехимических предприятий: справочное издание / В.И. Краснов, А.М. Жильцов, В.В. Набережнев. – М.: Химия, 1996. – 320 с.
3. Плескачевский, Ю.М. Исследование фрикционного взаимодействия облученного полистирина / Ю.М. Плескачевский, В.В. Смирнов, С.В. Копылов // Трение и износ. – 1981. – Т. 2, № 6. – С. 1034–1039.
4. Махлис, Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров / Ф.А. Махлис. – М.: Атомиздат, 1972. – 328 с.
5. Рот, Г.К. Радиоспектроскопия полимеров / Г.К. Рот, Ф. Келлер, Х. Шнайдер. – М.: Мир, 1987. – 380 с.
6. Кузнецов, А.И. Метод спинового зонда. – М.: Наука, 1976. – 210 с.
7. Туторский, И.А. Влияние гамма-излучения на растворимость и механические свойства бутадиен-стирольных блок-сополимеров / И.А. Туторский, А.Н. Кондратьев, В.П. Шаталов и [др.] // Каучук и резина. – М.: 1973. – № 11. – С. 21–23.
8. Шерстнёв, П.П. Полимеры в медицинской технике / П.П. Шерстнёв. – М.: Медицина, 1980. – 192 с.
9. Бобович, Б.Б. Свойства, модификация и применение термоэластопластов / Б.Б. Бобович. – М.: ЦНИИ информации и технико-экономических исследований легкой промышленности, 1975. – 58 с.
10. Смирнов, В.В. О радиационной сенсибилизации как условии структурирования полимерных смесей / В.В. Смирнов, Н.Г. Быковская, В.М. Станкевич, А.В. Кураш, А.В. Макаренко // Материалы, технологии, инструменты. – 2003. – Т. 8, № 3. – С. 79–81.
11. Смирнов, В.В. Исследование совместимости компонентов полимерных смесей методом ЭПР / В.В. Смирнов, В.М. Станкевич, А.В. Макаренко, А.В. Кураш // Материалы, технологии, инструменты. – 2004. – Т. 9, № 4. – С. 170–110.
12. Станкевич, В.М. Исследование совместимости компонентов полимерных смесей методом ЭПР // В.М. Станкевич, А.В. Макаренко, А.В. Кураш, В.В. Смирнов // Новые функциональные материалы, современные технологии и методы исследования: тезисы докладов 2 Гом. рег. конф. молодых ученых, Гомель, 30–31 октября 2003 г. – С. 72–73.
13. Макаренко, А.В. Влияние ионизирующего излучения на структуру композиций полистирина высокой плотности – дивинил-стирольный термоэластопласт / А.В. Макаренко // Сб. науч. тр. / УО «Мозырский гос. пед. ун-т им. И.П. Шамякина». – Мозырь, 2007. – Вып. 3: Теория и практика инновационной подготовки инженеров-педагогов. – С. 168–173.
14. Станкевич, В.М. Радиационное модифицирование полимерных композитов, содержащих антифрикционные наполнители / В.М. Станкевич, В.В. Смирнов, Ю.М. Плескачевский, А.В. Макаренко, А.В. Кураш // Материалы, технологии, инструменты. – 2004. – Т. 9, № 2. – С. 82–85.
15. Селькин, В.П. Применение радиационно-сшитого фторполимера в узлах уплотнения плунжеров нефтегазопромысловых насосов / В.П. Селькин, А.З. Скороход, В.И. Родионов, А.В. Макаренко // Сб. науч. тр. / Пленарные доклады III Евразийского симпозиума по проблемам прочности материалов и машин для регионов холодного климата, Якутск, 14–18 августа 2006 г. / ИФТПС СО РАН – Якутск, 2006. – С. 201–205

Makarenko A. V.

**Effect of ionizing radiation on thermoplastic additives improving elasticity and anti-friction properties.**

By electron paramagnetic resonance and gel analysis methods the effect of ionizing radiation on the structure and properties of thermoplastics with additives that increase the elasticity and antifriction properties (graphite, talc) is studied. The possibilities of regulating the structure and properties of the irradiated thermoplastic-thermoplastic elastomer compositions containing mineral fillers and various sensitizers while creating sealant materials are shown.

*Поступила в редакцию 10.12.2013.*

© А. В. Макаренко, 2014.