

УДК 678.023:541.15

О РАДИАЦИОННОЙ СЕНСИБИЛИЗАЦИИ КАК УСЛОВИИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

В. В. СМИРНОВ¹, Н. Г. БЫКОВСКАЯ¹, В. М. СТАНКЕВИЧ^{1*}, А. В. КУРАШ², А. В. МАКАРЕНКО²

¹ Институт механики металлополимерных систем им. В. А. Белого НАНБ, ул. Кирова 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь.
² Мозырский государственный педагогический университет, ул. Студенческая 28, 247760, г. Мозырь, Беларусь.

В работе представлены результаты исследования влияния сенсибилизаторов различной химической природы на свойства прессовых композиций на основе полиэтилена высокой плотности и дивинилстирольного термозластопласта с 30% содержанием стирольных звеньев. Введение в полиэтилен растворов термозластопластов в растворителях различной химической природы, выполняющих функцию сенсибилизаторов радиационного структурирования, позволяет повысить эластичность сшитых композиций в области малых доз облучения.

Введение

При получении композиционных материалов на основе радиационно-модифицированных полимеров важное место занимает вопрос достижения оптимальных эксплуатационных свойств композитов при минимальных дозах облучения. Существенное влияние на структуру и свойства материала оказывают сенсибилизаторы. Сенсибилизаторы повышают эффективность радиационно-химических процессов при постоянстве таких основных параметров, как температура, давление, мощность дозы, поглощенная доза. Под повышением эффективности понимают ускорение процесса или возрастание радиационно-химического выхода полимеризации. Рассмотрение эффектов сенсибилизации на уровне элементарных реакций приводит к выводу о возрастании в этом случае скорости инициирования, радиационно-химического выхода инициирования или скорости роста цепи. Механизм радиационно-химического действия сенсибилизаторов заключается в передачи энергии излучения реакционной системе, что вызывает дополнительные химические превращения. Обычно в конденсированных системах в конечном итоге образуются свободные радикалы [1].

В данной работе исследовано влияние сенсибилизаторов различной химической природы на свойства прессовых композиций на основе полиэтилена высокой плотности и дивинилстирольного термозластопласта (ТЭП) с 30% содержанием стирольных звеньев [2].

Методы испытаний

В качестве объектов исследования был выбран ряд композиций, полученных с использованием растворов ТЭП в растворителях алифатического и ароматического ряда, введенных в суспензию полиэтилена в насыщенных низших углеводородах (бензин). Образцы в виде пленок толщиной 1 мм формировали из полученной смеси методом горячего прессования при температуре 523 К, давлении 10 МПа. Облучение пленок проводили в водной среде на установке РХМ-у-20. Структуру исследуемых композиций изучали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с использованием спинового зонда. В качестве зонда использовали стабильный нитроксильный радикал 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил, который вводили в полимер из газовой фазы при температуре 343 К в течение 5,4 кс. Концентрация радикала в образце составляла 10^{17} спин/см³. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ1306 [3]. Температуру образца (333 К) контролировали хромель-копелевой термопарой, точность терmostатирования ± 1 К. Термический анализ пленочных образцов исследуемых композиций проводился на дериватографе Q 1000D. Во всех случаях навеска составляла 130 мг, скорость нагрева 275,5 К/мин, диапазон температур 292–773 К. Физико-механические испытания материалов проводились на разрывной машине ZP-40 при скорости растяжения 40 мм/мин.

* Автор, с которым следует вести переписку.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальные данные, представленные на рисунке дозовыми зависимостями разрушающего напряжения при разрыве σ_p (а) и относительного удлинения при растяжении ϵ_p (б), показывают, что введение в композицию растворов термоэластопластов в разных растворителях приводит к экстремальному изменению физико-механических характеристик материалов [4].

На начальном этапе облучения происходит снижение в целом прочностных показателей композиций при резком подъеме ϵ_p в области поглощенной дозы 0,2 МГр. При облучении дозами выше 0,2 МГр происходит интенсивное сшивание в полизтиленовой матрице, которое ведет к повышению прочности материала и падению σ_p , а также нивелирует действие растворителей. Для объяснения экспериментальных данных было выдвинуто предположение о возможном проникновении части молекул растворителя в фазу ТЭП.

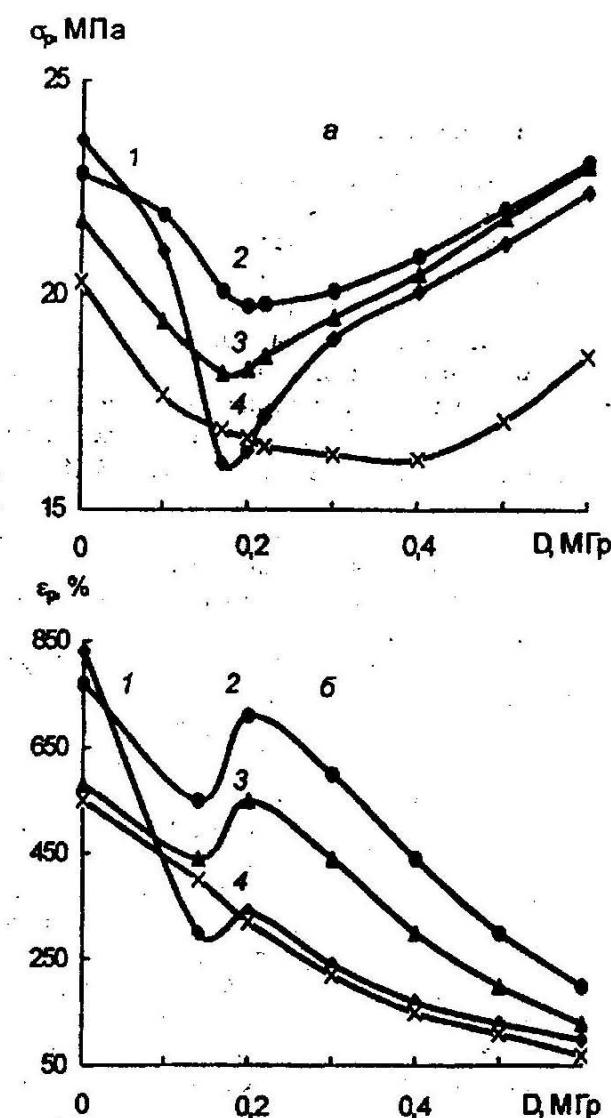


Рисунок. Зависимость σ_p (а) и ϵ_p (б) от дозы облучения для исследуемых композиций: 1 – фторбензол; 2 – четыреххлористый углерод; 3 – хлороформ; 4 – бензин

в процессе получения композиций и последующем радиолизе растворителя, который сенсибилизирует радиационное структурирование наполнителя [5].

Различие значений измеряемых величин исходных необлученных композиций определяется их структурными особенностями, при доминирующем влиянии морфологии ТЭП. Поскольку ТЭП на основе диено- и винилароматического углеводорода представляет собой блок-сополимер с двумя концевыми жесткими поливинилароматическими блоками и центральным эластичным блоком, то действие различных растворителей будет неодинаковым для полидиенов и полистирола и, соответственно, приводить к различной морфологии ТЭП.

Различие в структуре исходных композиций подтверждается результатами исследования вращательной диффузии нитроксильного радикала в композициях и данными дифференциального-термического анализа (таблица). Следует отметить, что термический анализ исходных композиций показал отсутствие пластифицирующего действия растворителя на исследуемые материалы.

При облучении композиции дозами до 0,1 МГр происходит уменьшение ненасыщенности полибутадиеновых звеньев за счет межмолекулярного сшивания и, соответственно, резкое падение σ_p . Снижение σ_p в данном диапазоне доз связано с увеличением плотности поперечного сшивания выше оптимального, обеспечиваемого в исходном ТЭП физическими связями в полистирольных доменах [6]. При дозах выше 0,1 МГр начинается процесс интенсивного радиолиза растворителей, который ведет к разрушению в полибутадиеновых блоках за счет присоединения радикалов молекул растворителей, образованию привитых структур и способствует значительному повышению эластичности. Величины максимумов и порядок расположения кривых в области доз 0,1–0,2 МГр на рисунке (б) определяются значениями выходов радикалов растворителей, которые, как известно, возрастают при переходе от ароматических к алифатическим углеводородам.

Выводы

Таким образом, введение в полизтилен растворов термоэластопластов в растворителях различной химической природы, выполняющих

Время корреляции вращательной диффузии и температура термоокислительной деструкции в композициях, полученных из разных растворителей

Растворители	Время корреляции, 10^{-10} с ⁻¹	Температура термоокислительной деструкции, К
Фторбензол	8,05	645
Четыреххлористый углерод	7,17	637
Хлороформ	6,32	625

функцию сенсибилизаторов радиационного структурирования, позволяет при существенном снижении энергии радиационного излучения повысить эластичность сшитых композиций в области малых поглощенных доз.

Обозначения

ТЭП – термоэластопласт; ЭПР – электронный парамагнитный резонанс; σ_p – разрушающее напряжение при разрыве; ϵ_p – относительное удлинение при растяжении.

Литература

1. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия (1988)
2. Термоэластопласти / Под ред. В. В. Монссева. М.: Химия (1985)
3. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зоны в физикохимии полимеров. М.: Наука (1986)
4. Малкин А. Я., Аскадский А. А., Коврига В. В. Методы измерения механических свойств полимеров. М.: Химия (1978)
5. Махлис Ф. А. Радиационная химия эластомеров. М.: Атомиздат (1976)
6. Плещакевич Ю. М., Смирнов В. В. Макаренко В. М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. Мин.: Наука і тэхніка (1991)

Smirnov V.V., Bykovskaya N.G., Stankevich V.M., Kurash A.V., Makarenko A.V.
On radiation sensitization as a condition for structuring polymer blends.

The work presents investigations in the effect of sensitizers of different origin on parameters of compression compositions based on high-density polyethylene and divinyl styrene thermoclastoplast with addition of 30% of styrene chains. Thermoelastoplastic solutions in solvents of different chemical origin functioning as sensitizers of radiation-induced structuring are introduced in the polyethylene to raise elasticity of cross-linked compositions under a low-dosage exposure.

Поступила в редакцию 22.06.2003.

© В. В. Смирнов, Н. Г. Быковская, В. М. Станкевич, А. В. Кураш, А. В. Макаренко, 2003.