

ВЛИЯНИЕ γ - РАДИАЦИОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПЭВП

А.С.Джафаров, М.Д.Насибова, А.В.Абдинова, Б.Ш.Агаева

Научно-производственное предприятие «ПОЛИМЕРКОМПОЗИТ», г. Баку

Разработан способ радиационной модификации базовых марок полиэтилена среднего давления (ПЭСД), способствующий повышению его теплостойкости, понижению усадки и коробления. Выбраны оптимальные условия стабилизации облученного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) путем высокотемпературного отжига.

Наиболее агрессивным внешним фактором воздействия на структуру и свойства полимерных диэлектриков, используемых в бортовых и навигационных радиоэлектронных аппаратах, является повышенное γ -радиационное излучение. Поскольку влияние γ -облучения большими дозами на структуру полиэтилена высокой плотности (ПЭВП), в частности, полиэтилена среднего давления (ПЭСД) мало изучено, была поставлена задача определить влияние облучения дозами до 1.2 МГр на его кристаллическую структуру [1].

Эксперименты показали, что степень кристалличности ПЭСД после облучения дозами 0.40-0.50 МГр уменьшается на 15-20% по сравнению с исходной, а плотность ПЭСД, облученного дозой до 0.5 МГр, снижается всего лишь на несколько десятых долей процента. Результаты исследования также показали, что уже при дозах облучения 0.30-0.40 МГр, независимо от температуры окружающей среды при облучении, степень сшивки полиэтилена, т.е. содержание гель-фракции достигает 90-95%. Облучение ПЭСД дозой 0.25 МГр приводит к уменьшению средних размеров сферолитов в 1.5-2 раза и снижению плотности на единицу площади. После отжига средние размеры сферолитов несколько увеличиваются, а наиболее неупорядоченные сферолиты расформируются, что приводит к повышению стабильности кристаллической структуры ПЭСД [2].

Известно, что при радиолизе полиэтилена в качестве промежуточных

продуктов образуются свободные радикалы, значительная часть которых при комнатной температуре в вакууме или атмосфере инертного газа может существовать в полимере в течение нескольких месяцев. Эти радикалы способны взаимодействовать с кислородом воздуха, образуя вещества, содержащие карбонильные, перекисные, гидроперекисные и другие полярные группы, приводящие к старению полимера [3].

Эффективным способом предотвращения образования долгоживущих радикалов является предварительная радиационная модификация готовых изделий (пленок, листов) из полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). Для выявления возможности получения радиационно-модифицированного ПЭВП необходимо было установить минимальное время высокотемпературной (от 150 до 250°C) стабилизации полиэтилена, при котором происходит «гибель» свободных радикалов. Кинетика «гибели» свободных радикалов изучалась методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в интервале температур 200-250°C (рис.1).

Было установлено, что облучение дозой 0.05 МГр не приводит к видимому изменению надмолекулярной структуры ПЭВП. С ростом дозы до 0.12 МГр надмолекулярная структура меняется, что особенно заметно в интервале 0.12÷0.25 МГр. Отжиг облученных образцов существенно влияет на их надмолекулярные структуры[3].

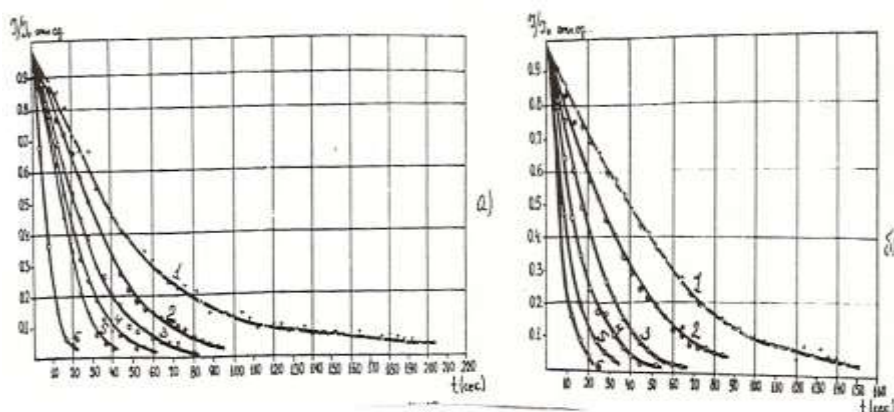


Рис.1. Зависимость относительной интенсивности сигнала ЭПР аллильных радикалов от времени при различных температурах отжига в аргоне для ПЭСД (а) и ПЭНД (б): 1 -150°C; 2 – 170°C; 3 – 190°C; 4 – 210°C; 5 – 230°C и 6 – 250°C.

Исследования механических характеристик облученного ПЭСД (рис.2) показали, что характер их изменения, особенности разрушающего напряжения при растяжении (σ_r) и относительного удлинения при разрыве (ε_r) полимера, главным образом зависят от степени сшивки, дозы и условий облучения. Твердость (H_B) облученных образцов

практически не зависит от дозы облучения, в то время как удельная ударная вязкость (a_k) находится в определенной зависимости от указанного параметра; a_k облученного ПЭСД резко возрастает при дозах облучения 0.25МГр и в дальнейшем практически не зависит от степени облучения.

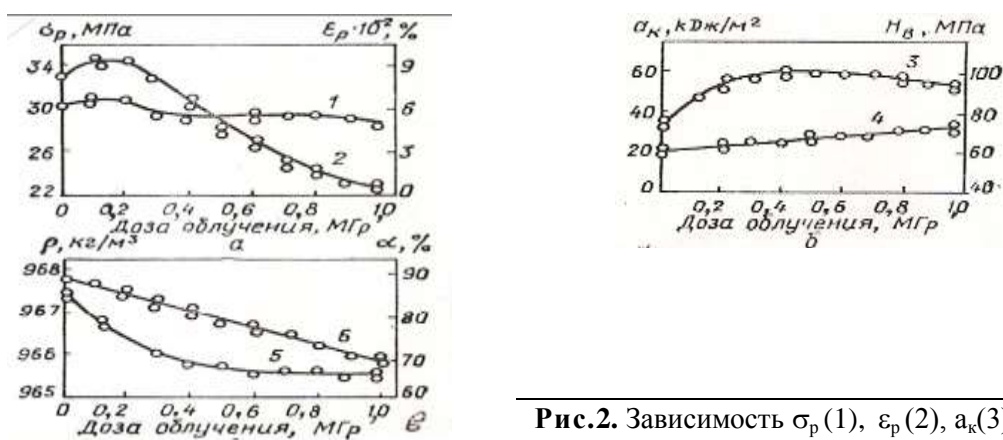


Рис.2. Зависимость σ_r (1), ε_r (2), a_k (3), H_B (4), ρ (5) и α (6) ПЭСД от дозы облучения

Уменьшение плотности (ρ) и степени кристалличности ПЭСД при увеличении дозы облучения также указывает на образование сетчатой аморфной структуры вследствие сшивания макромолекул.

Исследование влияния поглощенных доз при различных температурах облучения показало, что в интервале доз до 0.20 МГр значения тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta$) и диэлектрической проницаемости (ε^1) не претерпевают существенных изменений. Гамма радиационное

облучение значительно повышает также электрическую прочность ПЭСД. Если исходный ПЭСД обладает высокой электрической прочностью лишь до температуры 70-80°C, то облученный дозой 0.50 МГр ПЭСД обладает высокой электрической прочностью (50-60 кВ/мм) при температурах до 200°C, что особенно важно при использовании ПЭСД в качестве конструкционного диэлектрика [4].

Определение термической усадки в зависимости от дозы облучения и

температуры показало, что уже при дозе облучения 0.10-0.15 МГр термическая усадка уменьшается в 2 и более раз. Дальнейшее повышение дозы до 0.60 МГр незначительно действует на термическую усадку. Весьма важными факторами γ -радиационного сшивания являются повышенная сопротивляемость полиэтилена к растрескиванию и повышение его нагревостойкости. Образцы необлученного полиэтилена разрушаются при температурах около 1300С, а облученного – при 300-3200С. Степень деформации последнего в интервале температур 130-2800С составляет 10% [2,4].

Анализ ИК-спектров показал, что с увеличением дозы облучения наблюдаются некоторые изменения полос поглощения, обусловленные уменьшением числа концевых винильных групп, увеличением

числа трансвиниленовых двойных связей, образованием и изменением –ОН, С=О групп, увеличением числа метильных групп. Таким образом, облучение полиэтилена приводит к накоплению «дефектов» химического строения цепи (ненасыщенные звенья, третичные атомы углерода и т.д.), что делает материал уязвимым, в частности, к термоокислительной деструкции. Поэтому проблема стабилизации облученного полиэтилена путем его высокотемпературного отжига во время или после облучения представляет значительный интерес и имеет большое практическое значение. Результаты проведенных опытов показали, что облученный ПЭСД может быть стабилизирован путем нагревания при температурах 150-250°С как в атмосфере инертного газа, так и на воздухе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Джафаров А.С. // Пластические массы. 2008. № 7. С.45-50.
2. Гирченко А.Г., Джафаров А.С., Хоботов В.М. Физико-механические свойства полиэтилена среднего давления и его применение в радиотехнике. Киев: Наукова Думка. 1988. 184 с.
3. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка. 1985. 276 с.
4. Джафаров А.С. // Пластические массы. 2009. № 3. С.31-37.

γ -ŞÜALANMANIN YÜKSƏK SİXLİQLİ POLİETİLENİN STRUKTURUNA VƏ XASSƏLƏRİNƏ TƏSİRİNİN TƏDQIQI

A.S.Cəfərov, M.D.Nəsibova, A.B.Abdinova, B.Ş.Ağayeva

Orta təzyiqli polietilenin baza markalarının istiliyə, sıxılma və əyilməyə qarşı davamlılığını təmin edən radiasiya ilə modifikasiya üsulu işlənilib hazırlanmışdır. Yüksək temperaturda ərimə yolu ilə şüalanmış yüksək sıxlıqlı polietilenin stabilləşməsinin optimal şərtləri işlənilib hazırlanmışdır.

THE INFLUENCE OF γ -RADIATION ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE

A.S.Jafarov, M.D.Nasibova, A.B.Abdinova, B.Sh.Agayeva

A method of radiation modification of basic labels of average pressure polyethylene has been developed to raise its heat stability, reduce shrinkage and buckling. Optimum stabilization conditions of high density polyethylene have been identified by means of high temperature annealing.