

СТРУКТУРА ТА МОЛЕКУЛЯРНО-КІНЕТИЧНІ ПРОЦЕСИ РАДІАЦІЙНО МОДИФІКОВАНИХ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНУ

*Касперський А.В.,
доктор пед. наук, професор,
Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова*

*Гордієнко В.П.,
доктор хім. наук, професор,
Російська академія наук*

*Дейнека О.М.,
аспірант,
Національний педагогічний університет імені М.П. Драгоманова*

Досліджена структура та молекулярна рухливість у наповненому радіаційно - модифікованому поліетилені низького тиску.

Исследована структура и молекулярная подвижность в наполненном радиационном модифицированном полиэтилене низкого давления.

This paper considers structure and molecular motions in filled radiation treated HDPE.

Вступ. Присутність дисперсних наповнювачів у полімері сама по собі впливає на структуроутворення на різних рівнях організації, а тому визначає в залежності від концентрації можливі напрямки модифікації властивостей композицій.

Крім того, використання наповнювача з апретованою поверхнею частинок дає можливість інтенсифікувати структурні процеси, що веде до зміни ступеня кристалічності і розмірів кристалітів та кінетичних процесів у полімерних системах. Поряд з цим наявність у системі наповнювачів з частинками, що відрізняються розвиненістю поверхні і хімічною активністю, впливає на модифікаційні процеси за допомогою іонізаційного опромінення.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктом дослідження вибрано поліетилен низького тиску, наповнений дисперсними частинками аеросилу (SiO_2), діоксиду титану (TiO_2) та аліаеросилу (АА). На прикладі ПК на основі ПЕ оцінено взаємний вплив різних наповнювачів та дози опромінення на теплову кінетику і структуру полімерних систем.

Досліджувався вплив об'ємної концентрації даних частинок на процеси радіаційної модифікації композицій за ступенем кристалічності та параметрами теплопереносу.

Вибір меж концентрації наповнювачів та доз опромінення визначався роботами [1,2]. Температурний режим дослідження вибрано за аналогічним станом системи вище температури склування.

Результати та їх обговорення. Полімерні композиції на основі поліетилену (ПЕНТ) з дисперсним наповнювачем, модифіковані в процесі радіаційного та інсоляційного опромінення зазнають суттєвого впливу у ступені кристалізації та теплоємності, як інтегрованої кінетиці полімерних систем, наповнених різними мінеральними компонентами.

Така модифікація структури дає можливість напрямлено регулювати і передбачати одержання полімерних матеріалів із прогнозованими властивостями без впливу термодинамічних структуроутворюючих полів.

Очевидно, що ефективність впливу присутності наповнювачів при радіаційній модифікації залежить від хімічного і фізичного стану поверхні твердих інгредієнтів. Форма, концентрація, дисперсність частинок, розвиненість їх поверхні та хемосорбційна активність впливають на структуроутворення полімерної композиції з розплаву [1].

Поряд з цим частинки наповнювача при радіаційній модифікації активно впливають на утворення міжмолекулярних зшивок у полімері-матриці. Особливий технологічний інтерес становить можливість керування процесом зшивання за допомогою наповнювачів, що мають на поверхні активні функціональні групи, які хімічно взаємодіють з полімером.

У таких випадках спостерігається збільшення жорсткості систем, як, зокрема, у випадку радіаційної вулканізації каучуку. Використання органосіланів, як апретів наповнювача, визначає ефективність радіаційного зшивання поліолефінів [2].

Зміни структурних і молекулярно-кінетичних параметрів у поліетиленових композиціях, наповнених аеросилом з питомою поверхнею частинок $300 \text{ м}^2 / \text{г}$ та синтезованого на його основі аліаеросилом, а також діоксидом титану під впливом іонізуючого опромінення були оцінені за ступенем кристалічності (α) теплопровідністю і теплоємністю систем.

Максимальні значення ступеня кристалічності усіх композицій відповідають малому вмісту наповнювачів (рис.1).

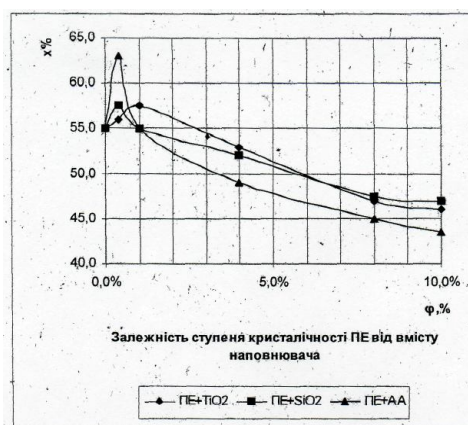


Рис. 1

Найінтенсивніші зміни структури спостерігаються у композиції PE+AA.

Той факт, що густина підсистеми полімеру-матриці за розрахунками в окремих випадках менша за експериментальну свідчить про наявність дефектів у кристалічних областях. Поряд з цим концентраційне зміщення максимумів ступеня кристалічності різних систем у більшій мірі пов'язане з різною величиною питомої поверхні і формою поверхні частинок наповнювачів, ніж з їх природою. Про це свідчать положення максимумів ступеня кристалічності систем із SiO_2 та аліаеросилу.

При збільшенні концентрації наповнювачів, тобто погіршенні умов утворення надмолекулярної структури, що пов'язане зі зменшенням рухливості макромолекул поблизу твердої поверхні частинок наповнювачів, ступінь кристалічності систем інтенсивно зменшується.

Відмінність у характері ходу концентраційної залежності PE+AA можна пояснити підвищеною спорідненістю частинок аеросилу з молекулами PE та утворенням хімічно-сорбційних зв'язків між PE і наповнювачем.

Рівень впливу опромінення на структуру полімеру, як правило, визначається ступенем міжмолекулярного зшивання і утворенням гель-фракції.

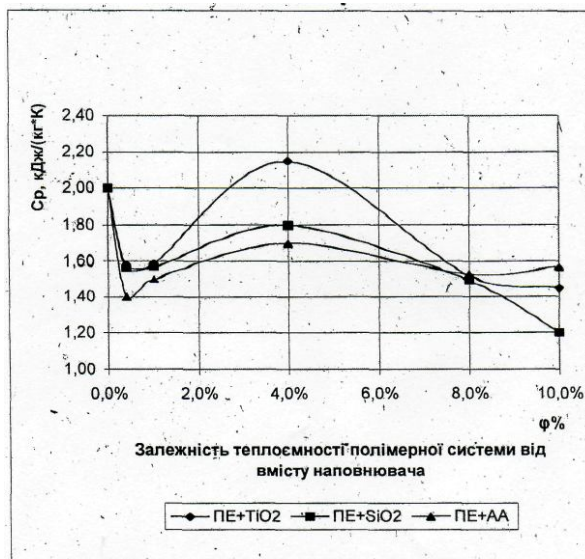


Рис. 2

Радіаційна модифікація поліетилену дозами 0,2 МГр практично не впливає на ступінь кристалічності. А при дозах 0,5 ÷ 1 МГр значення ступеня кристалічності зменшується.

Радіаційна модифікація наповнених полімерних систем супроводжується зміною ступеня кристалічності та розмірів кристалітів у залежності від вмісту і структурної активності наповнювача.

Найбільш характерні зміни відбуваються при незначному і високому вмісті використаних наповнювачів.

Вміст 0,4 об'ємних відсотка наповнювачів при дозі 0,2 МГр сприяє негативному відхиленню величини гель-фракції ПЕ у порівнянні з ненаповненим полімером. При цій дозі ступінь кристалічності у системі ПЕ + 0,4% TiO₂ зменшується, а при 0,5 МГр відзначається деяка добудова надмолекулярних структур за рахунок розірваних прохідних ділянок макромолекул.

При вмісті 10% TiO₂ і дозі 0,5 МГр спостерігається руйнування макромолекул у кристалічних і аморфних областях з утворенням низькомолекулярних продуктів радіолізу.

У системі ПЕ + 0,4% АА кількість зшивок нижча, ніж у інших систем на всьому інтервалі доз опромінення. Це свідчить про те, що міжмолекулярні зв'язки в опроміненіх полімерах, що кристалізуються, утворюються в основному в неупорядкованих областях внаслідок радикалізації макромолекул.

При великих концентраціях наповнювача (≈10%) максимальний вплив на міжмолекулярне зшивання ПЕ має алілаеросил. Очевидно це відбувається за рахунок сенсibiliзуючого впливу наповнювача.

Зазначені структурні зміни у наповненому та опроміненому полімері пояснюють зміну пружності системи та теплових кінетичних процесів у них.

У процесі наповнення, як це видно на рис.1, спостерігаються зміни надмолекулярної структури поліетилену, внаслідок чого теплова молекулярна рухливість значно зменшується в області малих концентрацій наповнювачів. Характерні відмінності у ході кривих теплоємності пояснюються зменшенням ступеня кристалічності

та утворенням зшивок уже в процесі наповнення різного рівня структурної активності наповнювачів.

Очевидну зацікавленість викликають зміни молекулярної рухливості у чистому і наповненому ПЕ при радіаційній модифікації. Вибір вмісту наповнювачів обумовлений максимальними змінами структури.

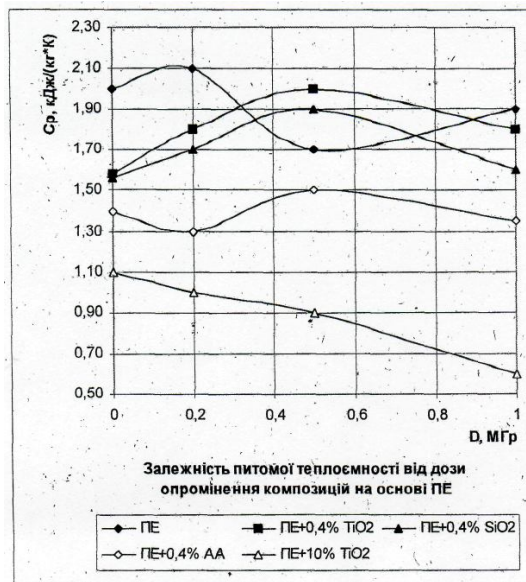


Рис. 3

На рис.3 представлена залежність C_p від дози опромінення. Як видно із залежності $C_p=f(D)$ зміни молекулярної рухливості в різних рівнів організації структури обумовлених наявністю гель-фракції у наповненому ПЕ та змінами в надмолекулярній структурі при значних дозах опромінення. Лише чистий ПЕ при дозі 0,7÷1 МГр зазнає суттєвих змін надмолекулярної структури міжмолекулярних і внутрішньомолекулярних порушень зв'язків, внаслідок чого проявляється рухливість низькомолекулярної фракції.

Висновки. Наявність наповнювача у поліетилені, в залежності від його вмісту і природи поверхні, впливає на регуляторну активність радіаційних перетворень структури і властивостей полімеру.

Список використаної літератури

1. А.В. Касперский, М.И. Шут, В.П. Дущенко. Широкотемпературное исследование влияния наполнителя на структуру и теплофизические свойства полиолефинов. // Исследование по молекулярной физике и физике твердых тел. –Киев: КГПИ им.М.Горького, 1976. – С. 157-162.
2. В.П.Гордиенко, С.Т.Янкова, А.В.Касперский. Радиационное модифицирование полиэтилена, содержащего аэросил с функциональными группами. // Композиционные полимерные материалы. – Киев: Наук. думка, Вып.42, 1979 – С.20-24.