

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

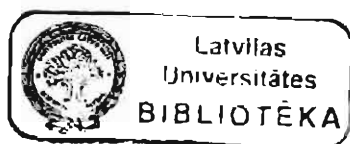


Ar rokraksta tiesībām

Dr. chem. VALDIS KAĻĶIS

**FIZIKĀLI – ĶĪMISKIE ASPEKTI
RADIĀCIJAS MODIFICĒTU POLIMĒRU
TERMONOSĒDMATERIĀLU IZVEIDES
NODROŠINĀŠANĀ, TO STRUKTŪRAS,
DEFORMATĪVO UN EKSPLUATĀCIJAS
ĪPAŠĪBU PĒTĪŠANĀ**

Habilitācijas darba referāts
Dr. habil. chem. grāda iegūšanai fizikālajā ķīmijā



Rīga
1998

Habilitācijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē laika posmā no 1972.g. līdz 1997. g.


Darba raksturs: publicēto darbu kopa ķīmijas nozarē fizikālās ķīmijas apakšnozarē.

Darba recenzenti: – Bruno Purinš, Dr. habil. chem.
– Jānis Drēģeris, Dr. habil. chem.
– Roberts Maksimovs, Dr. habil. sc. ing.

Darba aizstāvēšana notiks Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares habilitācijas un promocijas padomes atklātā sēdē 1998. g. 20. martā pulksten 14⁰⁰ K. Valdemāra ielā 48, 21. auditorijā.

Ar darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā, Kalpaka bulv. 4 un Latvijas Akadēmiskajā bibliotēkā, Rūpniecības ielā 10.

Padomes priekšsēdis
Dr. habil. chem., prof.

 A. Zicmanis

SATURS

IEVADS.....	4
Tēmas aktualitāte, problēmas stāvoklis Latvijā un pasaulē	4
Darba galvenie mērķi, zinātniskais, sociālais un ekonomiskais pamatojums	6
Darba apjoms un struktūra	7
Pētījumu metodes un materiāli.....	7
1. Priekšstats par TNM izveides pamatprincipiem.....	9
1. 1. Polimēru sašūšanās efektivitātes noteikšana	9
1. 2. Formas atmiņas efekts	14
2. Galvenie parametri, kas raksturo TNM īpašības	22
2. 1. Termorelaksācijas spriegumi un paliekošie nosēdspriegumi	22
3. TNM fizikāli – ķīmiskās īpašības	29
3. 1. Divkomponentu penetranta (HCl – H ₂ O) sorbcija un difūzija apstarotās poliolefīnu sistēmās.....	29
3. 2. TNM ilgizturība agresīvās vidēs saspriesti – deformatīvā stāvoklī	32
3. 3. Alkīdu iespaidkrāsu sorbcija un difūzija	33
3. 4. TNM termo- un gaismas stabilizācija	35
3. 5. TNM adhezīvās īpašības	36
3. 6. TNM, kas veidoti no ķīmiski un radiācijas sašūtiem polimēru kausējumiem, morfoloģisko, reoloģisko, mehānisko un termorelaksācijas īpašību raksturojums.....	37
4. TNM izveide no reciklētām izejvielām	39
5. Adhezīvi aktīvu un termoizturīgu polimērkompozītu termonosēdizstrādājumu izveide	41
5. 1. TNM izveide no heterogēniem polimēru maisījumiem	41
5. 2. Termoizturīgu TNM izveide	42
6. TNM kontroles metodes	44
6. 1. Akustisko metožu izstrāde jonizējošā starojuma absorbēto dozu un termorelaksācijas parametru noteikšanai orientētās sašūties spējīgās polimēru	

sistēmās	44
7. Lietišķie pētījumi par TNM izstrādi un to realizāciju	47
7. 1. Augstenerģētisko procesu modelēšana, izmantojot Latvijā pieejamos jonizējošā starojuma avotus	47
7. 2. Termonosēdplēves un lentes izveide	49
7. 3. Profilveida TNM un termonosēduzstavu ieguve	50
Secinājumi	53
Publicētie darbi par rehabilitācijas tēmu	54

IEVADS

Darbs saistīts ar fizikālās ķīmijas apakšvirzienu – radiācijas ķīmiju, konkrēti, ar polimēru radiācijas ķīmisko modificēšanu, kas balstās uz kondensēto vielu difūzijas, adhēzijas, reoloģisko, morfoloģisko, virsmolekulārās struktūras, deformatīvo u.c. īpašību izpēti, veidojot materiālus, kuru īpašības daudzos gadījumos ievērojami atšķiras no tiem, kas iegūti tradicionālajos ķīmiskajos procesos. Dažkārt tiek iegūti materiāli ar unikālām īpašībām, kādi dotajā gadījumā ir radiācijas ceļā modificēti poliolefīni un to kompozīcijas, kuru izpētei ir veltīts šis darbs.

Tēmas aktualitāte, problēmas stāvoklis Latvijā un pasaulē

Termonosēdmateriāli (TNM), kas iegūti no radiācijas vai ķīmiskā ceļā vulkanizētiem (“sašūtiem”) polimēriem, ir vēl joprojām populāri un rūpnieciski attīstītākajās valstīs tos izmanto vairākās tautsaimniecības un tehnikas nozarēs: plēves, lentes – dažādu priekšmetu vai materiālu iesaiņošanai; cauruļveida izstrādājumus (piem., manšetes) – ventilācijas gaisa vadu savienošanai un hermetizācijai, elektrisko vadu kūļu žņaugiem u. c.; biezsieni cilindriskas uznavas un citus profilizstrādājumus – dažādu cauruļvadu (ūdensapgādes u.tml.), elektrisko kabeļu savienošanai un hermetizācijai^{1,2,3,4}.

Galvenokārt TNM iegūst no sašūtiem kristalizētiem spējīgiem polimēriem – poliolefīniem vai to kompozīcijām. Pasaules valstīs šai jomā ir salīdzinoši liels

¹ Dole M. J. *Macromol. Sci.* 1981, A 16, 7, 1403.

² Singh A., Silverman J. *Radiation Processing of Polymers*, Oxford Univ. Press, N. Y., 1991.

³ Князев В. К., Сидоров Н. А. *Облученный полиэтилен в технике*, Химия, М., 1974.

⁴ Kalniņš M., Neimanis Ē., Kalpiņš V. *Lielmolekulārie savienojumi*, Zvaigzne, Rīga, 1981.

atsevišķu pētnieku vai firmu (piem., Ray Chem. Corp. u. c.) patentēto izgudrojumu klāsts. Pamatā tas attiecas uz TNM konfiguratīvo izpildījumu, tikai atsevišķos gadījumos uz tehnoloģisko risinājumu. Tāpat nav daudz darbu, kas apskatītu kompozīciju sastāvus un TNM radiācijas modificēšanas paņēmienus, kas ir saprotams, zināmu ekonomisku un stratēģisku apsvērumu dēļ. Kā zināms, publicēšanai netiek izpausti rezultāti, kas varētu atklāt komercnoslēpumus.

Pētnieciskais un tehnoloģiskais darbs šajā virzienā turpinās un par šīs problēmas aktualitāti nepārprotami liecina vērā ņemamais patentu daudzums pēdējos gados, kā arī zinātnisko publikāciju skaits radiācijas ķīmijas jomā, t.sk., attiecībā uz radiācijas modificēto un orientēto sistēmu pētījumiem (galvenokārt, J.Macromol. Sci., J.Mater. Sci., J.Amer. Chem.Soc., Polymer Sci., High Energy Chemistry u.c.).

Pētījumi par termonosēdmateriālu izveidi Latvijā iesākti jau sen. Septiņdesmitajos gados tika izstrādāta termonosēdplēves "Termoplen" ražošanas tehnoloģija, kas tika realizēta atsevišķās bijušās PSRS ražotnēs ("Plastpolimer" u.c.). Turpmākajos gados izstrādāti termonosēdlentes "Termoban", kā arī termonosēduznavu ieguves principi, kas sākumā tika realizēti Latvijā saimniecībā "Iecava", vēlāk arī z/s "AUDA".

Pamatā minētie TNM Latvijā tika izmantoti sanitārajā tehnikā aukstā un karstā ūdens metāla cauruļvadu savienošanai, ventilācijas cauruļvadu hermetizācijai un polimēru cauruļvadu savienošanai irigācijas sistēmās. Tie sākumā bija veidoti tikai no "tīra" zema vai augsta blīvuma polietilēna. Atsevišķos gadījumos tika pielietots hermetizējošais slānis no viegli kūstoša polimēra, piem., poliizobutilēna, tādēļ nebija iespējams izvēlēties un nodrošināt ekspluatācijā nepieciešamo deformatīvo, adhezīvo un ķīmisko īpašību kopumu. Pēdējo gadu pētījumi ļāva paplašināt TNM īpašību kompleksu, kas padarīja tos konkurētspējīgus ar pasaulē pazīstamu firmu materiāliem.

Izmantojot esošās zinātniski pētnieciskās atziņas un tehnoloģiskās izstrādnes (piem., izejvielas no polimēru maisījumiem, reciklētiem polimēriem,

t.sk. bināriem un ternāriem maisījumiem, bezatlikuma tehnoloģiju adhezīvi aktīvu termonosēduzstavu ieguvei), ir iespējams šo materiālu pielietojamības sfēru ievērojami paplašināt. Jau tagad interesi izraisa pieprasījums pēc speciāliem termonosēdizstrādājumiem, kurus varētu izmantot republikas nozīmes siltumtīklu, kā arī privātā sektora komunikāciju siltumizolācijas pārklājumu savienojumu vietu hermetizācijai (V/U “Centība”, SIA “Ripors” u.c.). Tādējādi projektā paredzētās pētnieciskās atziņas sekmētu arī citu republikā svarīgu nozaru attīstību.

Darba galvenie mērķi, zinātniskais, sociālais un ekonomiskais pamatojums

Habilitācijas darbā tika izvirzīti sekojoši galvenie mērķi un uzdevumi:

- Izstrādāt zinātnisko pamatojumu iespējai radīt ekspluatācijā ilgizturīgus TNM no ekonomiski izdevīgām izejvielām (t.sk. Latvijā pieejamām vai reciklētām), ar uzlabotu polimērkompozītu tehnoloģisko savietojamību, samazinātiem orientācijas procesā ienestiem iekšējiem spriegumiem un palielinātiem nosēd spēkiem;
- Izpētīt TNM (iekšējā adhezīvi aktīvā starpslāņa materiāla veidošanas gadījumā) nepieciešamos fizikāli ķīmiskos un termomehāniskos nosacījumus, kas uzlabotu gan pamatmateriāla, gan starpslāņa deformatīvās īpašības, to adhezīvo aktivitāti, izturību agresīvās vidēs un termostabilitāti;
- Izstrādāt jaunas adestruktīvās pētījumu metodes TNM īpašību kontrolei;
- Radīt iespēju izmantot esošos lieljaudas jonizējošā starojuma avotus (atomreaktora šķidro metālu radiācijas kontūru, elektronu paātrinātāju) polimēru materiālu radiācijas modificēšanai, tādējādi veicinot tālāku augstenerģētisko procesu un tehnoloģijas attīstību Latvijā.

Darbā izvirzītos pētījumus nevar risināt bez atsevišķo nozaru pētnieku kopējās sadarbības. Darba zinātniskajos pētījumos bez LU Ķīmijas fakultātes tika iesaistīti RTU Polimērmateriālu institūta, RTU Konstruktīvu aprēķinu

profilinstitūta un ZA Polimēru mehānikas institūta pētnieki, tādējādi nodrošinot minēto iestāžu pētnieku pieredzi polimēru ķīmijas un fizikas, augstenerģētisko procesu tehnoloģijas, radiācijas ķīmijas, polimēru reoloģijas un struktūrmehānikas, kā arī dispersu sistēmu fizikāli ķīmiskās mehānikas jomā. Šāda integrācija ļauj realizēt arī augstvērtīgu eksperimentālās bāzes un mēriekārtu nodrošinājumu. Uz veikto darbu bāzes izveidotas jaunas mācību programmas bakalaura, maģistra un doktorantūras ciklos LU Ķīmijas fakultātē, kā arī RTU Ķīmijas tehnoloģijas fakultātē.

Pētījumus šajā virzienā atbalsta arī Latvijas Zinātņu Padome, piešķirot pēdējo gadu laikā tiem nepieciešamo finansējumu. No sociālā viedokļa raugoties – darba zinātniskā pieredze nodrošinātu pasniedzēju un pētnieku jaunās paaudzes izaugsmi, bet praktiskā izmantošana radītu iespējamās darba vietas tehnoloģiju ieviešanas gadījumā.

Darba apjoms un struktūra

Apkopoto darbu cikli paredz atspoguļot sekojošus pētījumu rezultātus:

- **Fizikāli ķīmiskie aspekti TNM izveides nodrošināšanā un īpašību raksturošanā.**
- **TNM fizikāli ķīmiskās īpašības.**
- **Adhezīvi aktīvu un termoizturīgu polimērkompozītu TNM izveide.**
- **TNM īpašību kontroles metodes.**
- **TNM iegūšanas metodes, izmantojot augstenerģētisko procesu tehnoloģiju un Latvijā pieejamos jonizējošā starojuma avotus.**

Pētījumu metodes un materiāli

Pētījumos izmantotas: *iezīmēto radioaktīvo izotopu, Rtg-difraktometrijas, radiotermoluminiscences (RTL), termogravimetrijas (TG), optiskās spektrometrijas, viskozimetrijas, lineārās dilatometrijas, adhēzijas un gēla frakcijas noteikšanas, skanējošās elektronmikroskopijas (SEM), akustiskās, t.sk. ultraskaņas (US), diferenciālās skanējošās*

kalorimetrijas (DSK) metodes, kā arī klasiskās materiālu mehānisko, termomehānisko, deformatīvo un spriegumu noteikšanas metodes.

Kā galvenais bāzes materiāls izmantots zema blīvuma polietilēns (ZBPE), kas iegūts Novopolotskas Ķīmiskajā ražotnē (Krievija), ar sekojošiem raksturlielumiem: marka 108-02-20; blīvums $0,919 \text{ g/cm}^3$; molekulasmasas $M_w = 36\ 500$, $M_n = 19\ 500$; sazarotības pakāpe 4,5 (trešējo C atomu skaits uz 100 ķēdes atomiem); kristalizācijas pakāpe 54 %, kristāliskās fāzes kušanas temperatūra 378 K; intensīvās oksidēšanās temperatūra 488 K (abas temperatūras pēc DTA datiem); elastības modulis $E_0 = 91,1 \text{ MPa}$.

Par bāzes materiāliem izmantoti arī augsta blīvuma polietilēns (ABPE), polipropilēns (PP) un reciklētie poliolefīni (otreizējās izejvielas) ar dažādu destrukcijas pakāpi: zema blīvuma polietilēns (R-ZBPE) ar $M_n = 15\ 500$, kristalizācijas pakāpi $\kappa = 43,3 \%$, kušanas temperatūru $T_{kuš} = 382 \text{ K}$ un augsta blīvuma polietilēns (R-ABPE) ar $M_n = 22\ 900$, $\kappa = 59,3 \%$, $T_{kuš} = 398,5 \text{ K}$.

Polimērkompozītu maisījumu (kausējumu) iegūšanas nolūkā izmantoti: a) etilēna-propilēna-diēna kopolimēra sintētiskais kaučuks (EPDM) ar propilēna saturu 40 mol.%, diciklopentadiēna saturu 0,5-2 mol.%, blīvumu $0,87 \text{ g/cm}^3$; b) šķidro kristālu polimērs (ŠKP), kas veidots no polietilēntereftalāta un p-oksibenzoskābes kopoliēstera ar benzoskābes saturu 60 mol.% (ŠKP kušanas temperatūra 472 K).

TNM adhezīvo īpašību pētīšanā izmantoti starpslāņu materiāli plānu 0,2 mm biezu pārklājumu veidā no sekojošiem polimēriem: ataktiskais polipropilēns (APP) ar tecēšanas temperatūru T_{tec} no 333 līdz 353 K, etilēna-vinilacetāta kopolimērs (EVAK) ar $T_{tec} = 338...353 \text{ K}$, poliizobutilēns (PIB) ar $T_{tec} = 393...433 \text{ K}$, polidivinilstirols (PDVS) ar $T_{tec} = 373...423 \text{ K}$, polidivinilmetilstirols (PDVMS) ar $T_{tec} = 343...373 \text{ K}$. Izmantoti arī modificēti polimēri: ZBPE ar mazu sašūšanās pakāpi (apstarots ar γ -starojumu līdz absorbētai dozai 50 kGy*) un ZBPE / EPDM kausējumi ar masas attiecību (5-10)/ (95-90), kas apstaroti līdz absorbētām dozām 50 līdz 100 kGy, kuriem tecēšanas temperatūras nav.

TNM gaismas- un termostabilitātes nodrošināšanā izmantoti dažādi sensibilizatori, stabilizatori un antioksidanti: fenola un amīna tipa antioksidanti CaO-6 {2, 2' - tio-bis (6-tret-butil-p-krezols)}, 22-46 {2, 2'-metilēn-bis (4-metil-6-tret-butil)fenols}, Topanols CA {2, 2'-metil-4-oksi-5(tret-butilfenil)-butāns}, Diafēns {di- β -naftil-p-fenilēndiamīns} un gaismas stabilizators Tinuvīns-326, kā arī speciāli (LU un RTU) sintezētie produkti E-122 un E-144 (uz indandionu bāzes).

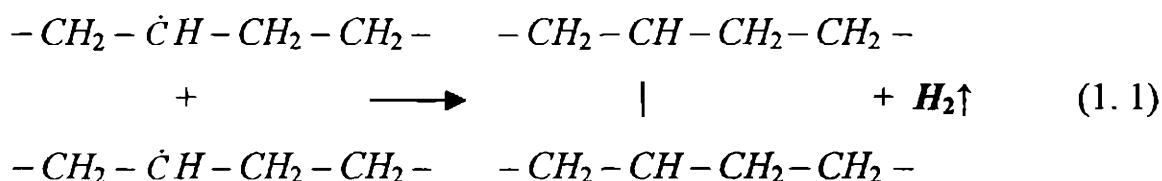
* Absorbēto dozu mēra grejos ($1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad} \approx 100 \text{ rentgeni}$)

1. Priekšstats par TNM izveides pamatprincipiem

1.1. Polimēru sašūšanās efektivitātes noteikšana

Jonizējošā starojuma ietekmē polimēros, kā zināms, notiek specifiskas radiācijas ķīmiskās reakcijas, kurās ņem dalību gan brīvie radikāļi, gan jonizētas un ierosinātas atomu grupas vai molekulas. Praktisku interesi izraisa polimēri, kuros šķērssaišu rašanās starp makromolekulām un telpiskas "sašūtas" struktūras veidošanās ir dominējošais gala rezultāts. Lai gan līdzīgu efektu var panākt arī ar ķīmisko sašūšanās aģentu palīdzību, praksē šie paņēmieni tiek maz lietoti, jo vairākas īpašības, piem., struktūras stabilitāte un tās regulējamība, termomehāniskās, t.sk., deformatīvās u.c. īpašības ievērojami atšķiras no tām, kas iegūtas radiācijas modificēšanas ceļā. Ķīmiski sašūtiem polimēriem šīs īpašības pamatā ir daudz sliktākas. Tas parādīts arī darbos, pētot polietilēna un termoelastoplastu (etilēna-propilēna-diēna kopolimēra) kausējumus [1, 2, 3, 4].

Poliolfīnos radiācijas sašūšanās pamatā notiek pēc radikāļu mehānisma, galvenokārt, rekombinējoties diviem makroradikāļiem:



Ar daudz mazāku efektivitāti noris, protams, arī citas iespējamās reakcijas ar brīvo radikāļu piedalīšanos, piem., ķēdes sazarošanās, disproporcionēšanās, dubulto saišu veidošanās, ciklizācija u.c. Spektārlo analīžu dati parāda grupu $-CH=CH_2$, $-CH=CH-$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-(CH=CH)_{3,4}-$ u.c. klātbūtni¹.

Polimēru sašūšanās galvenās sakarības raksturo Saito² vienādojums, kura risinājumam ir svarīga nozīme daudzu polimēra īpašību (sevišķi struktūras, ķīmisko, deformatīvo un akustisko) novērtēšanā:

¹ Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, N.Y., 1960.

² Saito O. J. Phys. Soc. Japan, 1958, 13, 198, 1451.

$$\frac{1}{n} \frac{\partial \varphi(n, x)}{\partial \varphi} = -2 \varphi(n, x) \int_0^{\infty} \varphi(n, x) d\varphi + \int_0^n \varphi(p, x) \varphi(n-p, x) d\varphi, \text{ kur} \quad (1.2)$$

n – sašūšanās pakāpe; $\varphi(n, x)$ – molekulu, kas satur n monomēra posmus, masas daļa; $\varphi(p, x)$ – molekulu, kas satur p sašūtos monomēra posmus, masas daļa.

Vienādojuma kreisā daļa nosaka monomēra n posmu saturošu molekulu augšanas ātrumu. Vienādojuma labās puses pirmā daļa nosaka molekulmasas palielināšanos, sašujoties molekulām, bet otrā daļa – n monomēra posmu saturošu molekulu rašanās ātrumu, sašujoties p posmu saturošām molekulām ar $n-p$ posmu saturošām molekulām.

Šķērssiņu blīvumu makromolekulā raksturo sašūšanās pakāpes ν vērtība un to nosaka:

$$\nu = \frac{N_C}{N_A} = \frac{\rho}{M_C}, \quad (1.3)$$

kur N_C – telpiskā režģa sašūto posmu skaits tilpuma vienībā; N_A – Avogadro skaitlis; M_C – molekulmasas vērtība virknes daļai, kas ieslēgta starp tuvākām šķērssiņiem režģveida polimērā (lineāram nesašūtam polimēram M_C raksturo makromolekulu ķēdes segmenta, kas ieslēgts starp ķēdes savijumiem, molekulmasu); ρ – blīvums.

Radiācijas ķīmijā telpiskā režģa rašanās efektivitāti novērtē enerģētiskās vienībās, nosakot sašūšanās *radiācijas ķīmisko iznākumu* $G_{saš}$, kas ir polimēra sašūto posmu skaits uz absorbētās enerģijas 100 elektronvoltiem (eV). Tā kā sašūšanās nepieciešamais nosacījums – minimums viens sašūšanās akts uz katru makromolekulu, tad $G_{saš}$ ir arī šķērssiņu skaits, kas rodas sašujoties diviem ķēdes posmiem un to izsaka Čarlzbī sakarība¹:

$$G_{saš} = 0,48 \cdot 10^5 / D_{abs} M_C, \quad (1.4)$$

kur D_{abs} – absorbētā doza, kGy.

Savukārt M_C var noteikt pēc Čarlzbī – Pinnera sakarības²:

¹ Charlesby A. Atomic Radiation and Polymers, Pergamon Press, N.Y., 1960.

² Charlesby A., Pinner S.H. Proc. Roy. Soc., 1959, A 249, 367.

$$M_C = M_n (s + s^{0.5}), \quad (1.5)$$

kur M_n – sākotnējā polimēra vidējā skaitliskā molekulmasa; s – zola frakcijas (polimēra daļas, kas izšķīst verdošos organiskos šķīdinātājos) saturs polimērā; $s = 1 - g$, kur g ir attiecīgā polimēra gēla frakcijas saturs.

Praktiski M_C nosaka ar līdzsvara uzbriedināšanas metodi, izmantojot sakaību (1.3), ko var izteikt :

$$M_C = \rho / (v / V), \quad (1.6)$$

kur v / V – tīkla ķēdes* blīvums, vai tīkla ķēdes molu skaits 1 cm^3 ; V – neuzbriedināta polimēra tilpums, cm^3 .

Ekstrakcijas ceļā, atdalot šķīstošo zola frakciju, gēla frakciju var atsevišķi izžāvēt, nosvērt, pēc tam uzbriedināt šķīdinātājā (polietilēna gadījumā, piem., ksilolā pie istabas temperatūras) līdz pastāvīgai masai, un pēc polimēra parauga maksimālās (līdzsvara) uzbriedināšanas vērtības φ_{pol} noteikt v / V , lietojot Florī – Renera vienādojumu¹:

$$v/V = - [\ln (1 - \varphi_{pol}) + \varphi_{pol} + \chi \varphi_{pol}^2] / A^* V_{sk} \varphi_{sk}^{2/3} (\varphi_{sk}^{1/3} - 2 \varphi_{pol} / F), \quad (1.7)$$

kur φ_{pol} un φ_{sk} – polimēra un šķīdinātāja tilpuma daļa uzbriedinātā paraugā; χ – Haginsa konstante, kas ņem vērā polimēra un šķīdinātāja mijiedarbību atkarībā no temperatūras; A^* – struktūras faktors; V_{sk} – šķīdinātāja molārais tilpums; F – funkcionalitātes koeficients ($F = 1, 2, 3$ vai 4).

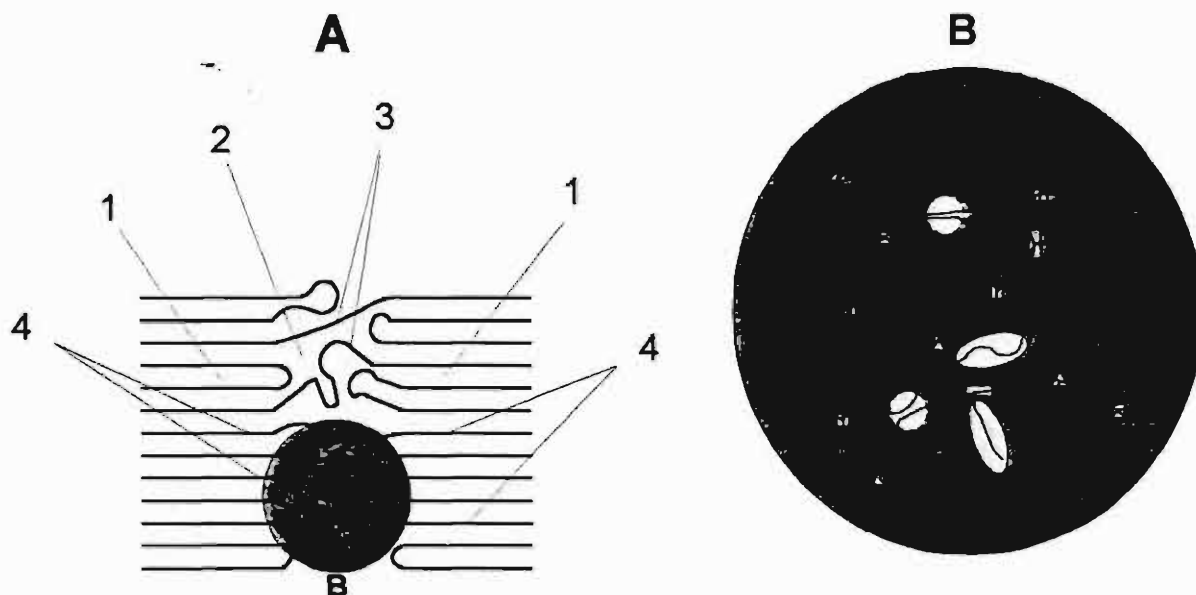
Ja uzbriedināšanas procesā notiek telpiskā režģa mezglu novirze, kad visu makromolekulāro ķēžu nobīde ir līdzvērtīga parauga izmēru maiņai (afīnā deformācija), tad struktūras faktors $A^* = 1$. Praktiski šis faktors atšķiras no vieninieka un pēc Florī – Marka sakarības ir saistīts ar tīkla funkcionalitāti F :

$$A^* = 1 - 2 / F \quad (1.8)$$

* Ar terminu "tīkla ķēde" jāsaprot makromolekulu posmu garumu starp divām šķēssaitēm

¹ Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry, Cornell. Univ. Press, Ithaka, N. Y., 1953.

1. zīmējumā attēlota strukturēta (sašūta) polimēra principiālā shēma, kas uzskatāmi parāda režģa funkcionalitāti, nesašūtos, kristāliskos un amorfos apgabalus, kā arī pārejošo molekulu veidošanos.



1. zīm. A – nesašūta un sašūta polimēra principiālā shēma: 1 – kristāliskā fāze; 2 – amorfā fāze; 3 – pārejošās molekulas, kas eksistē pirms apstarošanas; 4 – pārejošās molekulas, kas veidojas sašūšanās rezultātā. B – polimēra sašūtās amorfās daļas shēma: 1 – fizikālās sašūšanās posmi (ķēžu sablīvējumi); 2 – nesašūta makromolekula; 3 – tīkla ķēde; 4, 5, 6 un 7 – attiecīgi mono-, di-, tri- un tetra funkcionālie sašūtā tīkla mezgli.

Zinot telpiskā režģa blīvumu ν / V , var noteikt M_C un pēc sakarības (1.4) arī $G_{saš}$. Pamatā šo metodi var attiecināt tikai uz tīru ZBPE, kurā sašūšanās efekti ievērojami pārsniedz destrukcijas ienestās izmaiņas. Mūsu gadījumā noteiktais ZBPE $G_{saš} = 1,8$. Nosakot heterogēnu sistēmu sašūšanos, jāņem vērā atsevišķo fāžu $G_{saš}$, kā arī citu faktoru ietekme (piem., neorganisko pildvielu klātbūtne u. tml.). Šādās sistēmās gēla frakcijas noteikšana ir apgrūtināta, jo dažādi polimēri var šķīst dažādos šķīdinātājos. Tādēļ mūsu pētījumos izmantotas arī citas metodes, vai radītas jaunas, kas atļauj noteikt D_{abs} un ar to saistīto sašūšanās pakāpi. Šo metožu pamatā ir sekojošas sakarības.

Kinētiskā elastības teorija ļauj saistīt komplekso (līdzsvara) elastības moduli E_o ar saūšanās pakāpi¹:

$$E_o = \frac{3 \rho RT}{M_c} = 3\nu RT, \quad (1.9)$$

kur R – universālā gāzes konstante; T – temperatūra.

Šī vienādojuma sakarības var izmantot gan G_{sas} noteikšanai, gan destrukcijas iznākuma G_{des} novērtēšanai, pielietojot, piem., sprieguma relaksācijas noteikšanas metodi: izmēra elastības moduļa E_o vērtību izmaiņas atkarībā no temperatūras, ja paraugs ir apstarots deformētā stāvoklī, tādējādi nosakot M_c .

Formula (1.9) attiecas uz ideālu telpisku režģi, tādēļ praksē lieto šīs formulas atvasinājumu:

$$E_o = 3 \Phi \nu RT, \quad (1.10)$$

kur Φ – koeficients, kas atkarīgs no telpiskā režģa funkcionālajām neviendabībām, piem., ja ar jonizējošā starojuma palīdzību sašuj polimēru kausējumus, vai lieto ķīmiskos saūšanās aģentus, kad sevišķa ietekme ir to koncentrācijai u.c.

Mūsu pētījumos parādīts, ka saūšanās efektivitāti var noteikt ne tikai ar klasiskām, piem., gēla frakcijas noteikšanas metodēm, bet arī izmantojot adestruktīvās, piem., ultraskaņas (US) metodes [5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]. Šeit pamatā ir zināmās sakarības, kas saista US izplatīšanās ātrumu ar elastības moduli, kuras mūsu gadījumā transformējas vienādojumā:

$$C = \sqrt{\frac{3\Phi\nu RT}{\rho}}, \quad (1.11)$$

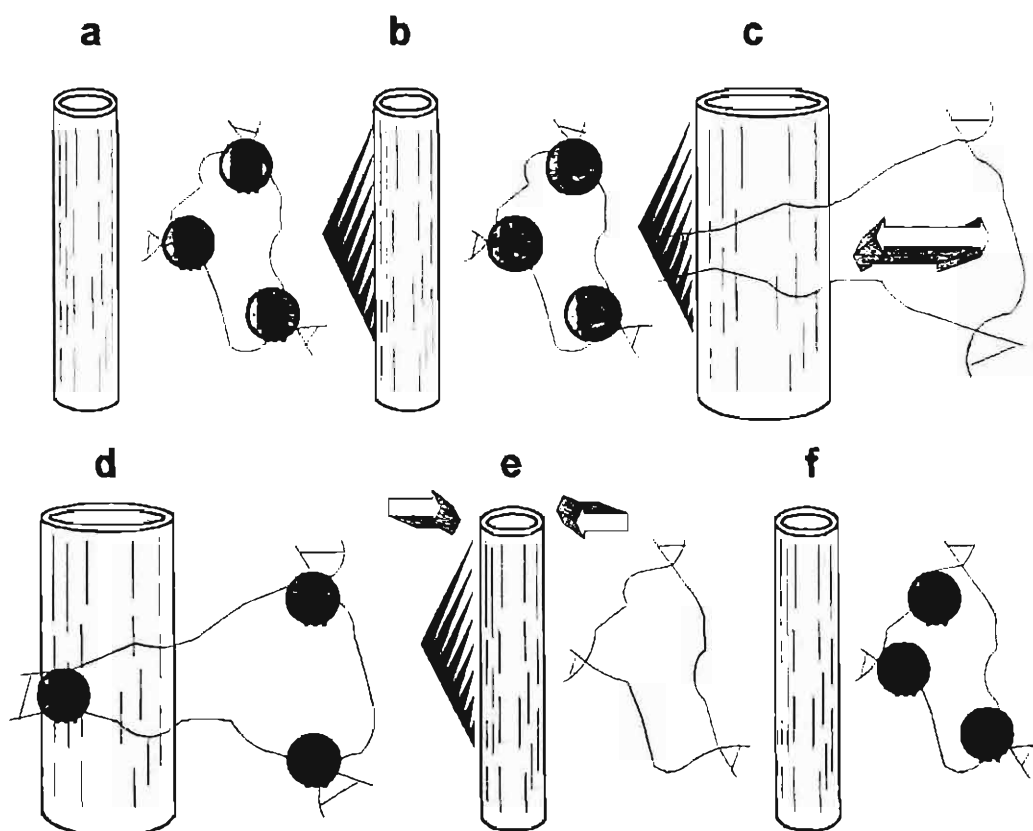
kur C – US viļņu izplatīšanās ātrums*.

¹ Волкештейн Э. В. Конфигурационная статистика полимерных цепей. Наука, М., 1959.

* Patentēta metode, kuras pamatā ir US virsmas (Lemba lieces) viļņu izplatīšanās ātruma korelācija ar gēla frakcijas saturu polimērā, lietojot eksponenciālos US pjezopārveidotājus ar punktvēda saskarses kontaktu pie frekvences 60 kHz [13].

1. 2. Formas atmiņas efekts

Telpiski sašūts un strukturēts polimērs paaugstinātā temperatūrā ir viegli pakļaujams superelastīgajām deformācijām, pie kam pat pēc kristāliskās fāzes kušanas tas nepāriet viskozi tekošā deformatīvā stāvoklī. Šī īpašība tiek izmantota, lai veidotu TNM, kuriem piemīt, tā sauktais, “formas atmiņas” efekts. Principiālā shēma, kas raksturo sašūto polimēru deformatīvās īpašības un kuras izmanto TNM veidošanā, attēlota 2. zīmējumā.



2. zīm. a – izstrādājums TNM izveides sākuma stadijā (polietilēns sastāv no amorfās un kristāliskās fāzes); b – karsējot kristāliskā fāze kūst; c – pēc kristāliskās fāzes izkušanas izstrādājums tiek orientēts; d – izstrādājuma jaunā forma, kas tiek fiksēta orientācijas kristalizācijas rezultātā; e – pēc atkārtotas karsēšanas kristāliskā fāze izzūd un tiek realizēts TNM atmiņas efekts (izstrādājums atgūst iepriekšējo formu); f – no jauna izveidojušās kristāliskās fāzes rezultātā, tiek fiksēti TNM izstrādājuma forma un izmēri.

Ir skaidrs, ka polimērs pēc orientēšanas paaugstinātā temperatūrā ir jāatdzesē izometriskos apstākļos, lai veidotos kristāliskā fāze. Polimēra

kristalītiem ir būtiska loma TNM izveidē, jo tie darbojas kā “mikroklemmes”, kas palīdz saglabāt izstrādājuma jauno formu un izmērus.

TNM izveides beigu posmā, kad notiek sašūtā polimēra kristalizācija, ārējo spēku iedarbībā rodas anizotropa kristāliskā fāze. Problēmas teorētisko apskatu veicis Gailords¹, parādot, kā notiek makromolekulu orientācija sprieguma pielikšanas virzienā. Šajā darbā pieminēti efekti, kas atspoguļo nesakristalizēto makromolekulu segmentu anizotropiju un saista to ar kristāliskās fāzes palielināšanās iespējām. Arī darbā [17] parādīts, ka tieši atšķirības kristāliskās un amorfās fāzes anizotropijā nosaka spriegumu veidošanos kinētisko atkarību no temperatūras TNM veidošanas stadijā.

Ar IS-starojuma polarizācijas spektroskopijas metodi var noteikt makromolekulu izvietojuma anizotropiju, ņemot par pamatu tās novērtēšanā makromolekulu dezorientācijas leņķi $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ un intensitātes izmaiņas absorbcijas joslās pie viļņu garumiem 1894 un 1303 cm^{-1} . Kristāliskai un amorfai fāzēm šo leņķi ar joslu dihiroismu saista sakarības²:

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle_{1894} = 1/3 \left[1 - \frac{4(R_{1894} - 1)}{(2 + R_{1894})} \right]; \quad (1.12)$$

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle_{1303} = R_{1303} / (2 + R_{1303}); \quad (1.13)$$

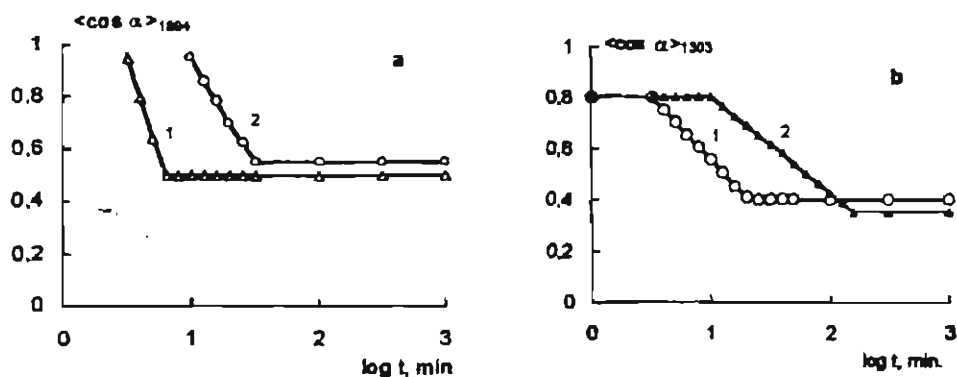
$$R_i = D_{//i} / D_{\perp i}, \quad (1.14)$$

kur $D_{//}$ un D_{\perp} – absorbcijas joslas optiskais blīvums parauga orientācijas // un \perp virzienos.

3. zīmējumā parādītas kristāliskās un amorfās fāzes anizotropijas parametru izmaiņas, ja sašūtu ZBPE plēves veida paraugu, kas orientēts pie temperatūras 418 K, strauji atdzesē līdz temperatūrai, kas var būt nedaudz lielāka (388 K) vai mazāka (363 K) par kristāliskās fāzes kušanas temperatūru un pie minētām temperatūrām zināmu laiku ļauj attīstīties orientācijas kristalizācijai, izturot paraugu izometriskos apstākļos.

¹ Gaylor R., J., Lohse D. Polym. Eng. And Sci., 1976, 16, 163.

² Киссин Ю. В., Фридман М. Л. Механика полимеров, 1977, 1, 143.



3. zīm. Anizotropijas parametra $\langle \cos \alpha \rangle$ izmaiņas orientētu ZBPE paraugu izometriskās dzesēšanas (izotermiskās kristalizācijas) laikā: a – kristāliskai fāzei; b – amorfai fāzei. Kristalizācijas temperatūra 1 – 363 K; 2 – 388 K. Parauga orientācijas temperatūra 418 K, izstiepšanas pakāpe 200 %.

Kristāliskai fāzei raksturīga stipri izteikta anizotropija kristalizācijas sākuma stadijā. Amorfai fāzei anizotropijas parametra vērtību līdz kristalizācijas sākumam nosaka deformācijas pakāpe un pat pie salīdzinoši lielām temperatūrām nemainās laikā. Iegūtie rezultāti atbilst Gailorda teorētiskiem uzskatiem, kā arī Madamsa un Preedi¹ eksperimentālo darbu secinājumiem. Šos datus, kas iegūti TNM izveides sākuma stadijā (izejmateriāla orientācijā un jauno izmēru fiksācijā), kā redzēsīm vēlāk, var attiecināt arī uz termonosēdināšanas procesa apstākļiem, kad pēc materiālā nosēdināšanas un dzesēšanas izometriskos apstākļos veidojas paliekošie nosēdspriegumi, kas tieši atkarīgi no jauna izveidojušās kristāliskās fāzes īpašībām.

Saistībā ar iepriekš minētiem anizotropijas pētījumiem tika noteiktas apstarotu un orientētu ZBPE paraugu radiotermoluminiscences (RTL) parādības (temperatūru diapazonā no 77 līdz 273 K), par pamatu ņemot sakarības, kas nosaka RTL intensitātes L atkarību no temperatūras:

¹ Maddams W. F., Preedy J. E. J. Polym. Sci., A 2, vol.6, 10, 67.

$$L = \alpha n_0 S \exp \left[-S \int_0^t \exp \left(-\frac{U}{RT} \right) dt \right] \exp \left(-\frac{U}{RT} \right), \quad (1.15)$$

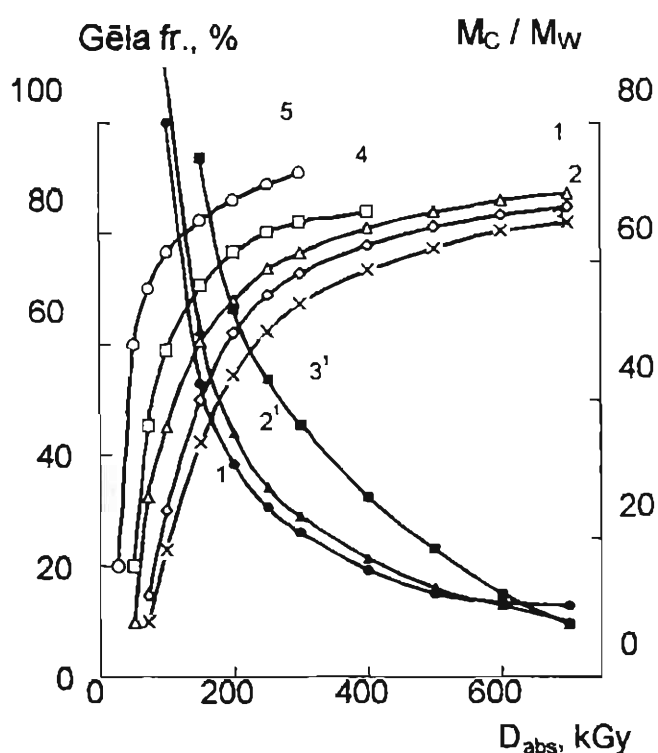
kur α - redzamās gaismas kvantu izstarošanas varbūtība jonu vai radikālu rekombinācijas rezultātā; n_0 – stabilizēto jonu pāru skaits karsēšanas sākumā; S – izstarojuma frekvences faktors; R – universālā gāzes konstante; T , t – karsēšanas sākuma temperatūra un laiks.

Noteikts, ka apstarota ZBPE orientācija pamatā ietekmē pārejošo molekulu konformāciju un sekojošas tās izmaiņas amorfajā fāzē, kas ir par iemeslu β -relaksācijas pārejas maksimuma pieaugumam, resp., RTL intensitātes pieaugumam. Jaunuma moments ir tas, ka pie salīdzinoši lielas apstarota ZBPE orientācijas pakāpes ($> 300\%$), izstarojuma β -maksimums sadalās divās komponentēs, ko var izskaidrot ar to, ka amorfajā fāzē rodas polimēra ķēdes fragmenti ar dažādām konformācijām – pārejošās molekulas ar dažādu funkcionalitāti, kā arī ķēžu savijumi un molekulu galu posmi. β -maksimuma intensitāte pieaug, pazeminoties paraugu deformācijas temperatūrai (palielinās kristāliskās fāzes anizotropija). To pašu novēro, ja paraugs ir orientēts virs kristāliskās fāzes kušanas temperatūras, bet kristalizāciju veic pie iespējami zemākas temperatūras, kas palielina kristalizācijas ātrumu un, tātad, arī anizotropiju.

Izvēloties TNM radiācijas modificēšanas parametrus, sevišķa nozīme ir JS absorbētās dozas D_{abs} lielumam, kas nosaka sašūšanās pakāpes vērtību. Savukārt, nepieciešamo sašūšanās pakāpi nosaka sākotnējais polimērs, resp., tā molekulmasa M_w , molekulmasas sadalījums, kristalizācijas pakāpe, sazarotības pakāpe, u.c. Teorētiski par optimālo D_{abs} vērtību var uzskatīt tādu, pie kuras vairākums sašūto makromolekulu piedalās atgriezeniskajā superelastīgajā deformācijā pie $T > T_{kuš}$. Tas realizējas pie $M_c \approx M_w$ un pie iespējami lielāka gēla frakcijas ψ_{gel} satura. Tā kā D_{abs} lielums būtiski ietekmē starojuma izmaksas, tad

acīmredzama ir tendence šo dozu samazināt, nepazeminot TNM īpašību kompleksu.

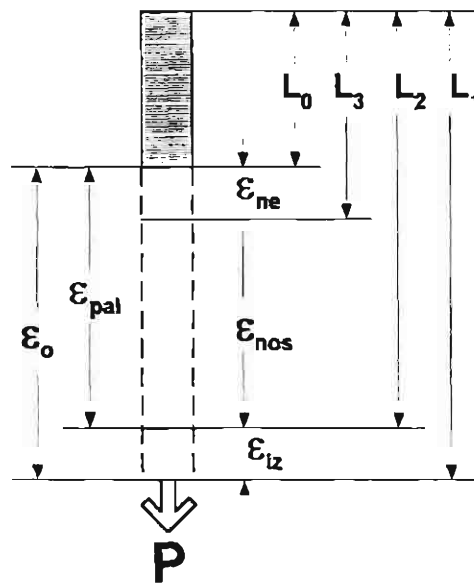
Šīs sakarības parādītas 4. zīmējumā. Kā redzams, tad nepieciešamo D_{abs} var samazināt, izvēloties polimērus ar pēc iespējas zemāku kausējuma indeksu, pielietojot sašūšanās sensibilizātorus vai arī izvēloties polimēru kompozīcijas (piem., heterogēnus kausējumus PE / EPDM u.c.), kurās notiek efektīvāka amorfās fāzes sašūšanās.



4. zīm. Gēla frakcijas (1, 2, 3, 4, 5) un sašūtā ķēdes fragmenta molekulmasas attiecības pret polimēra molekulmasu M_C / M_W (1^1 , 2^1 , 3^1) atkarība no absorbētās dozas D_{abs} materiāliem, kas izgatavoti no polietilēna ar kausējuma indeksiem $KI = 0,5$ (1, 1^1), $KI = 1,8$ (2, 2^1), $KI = 7,87$ (3, 3^1) un kompozīcijām, kas satur ZBPE / EPDM attiecībā 50 : 50 (4) vai sensibilizātoru – 5 % m-Fenilēndimalimīdu (5).

Eksperimentāli ir pierādīts, ka, atkarībā no izvēlētā izejmateriāla, nepieciešamā D_{abs} var mainīties no 100 – 300 kGy.

No teiktā redzams, ka galvenais priekšnoteikums TNM izveidē ir sākotnējā materiāla apstarošana, pēc tam orientācija. Orientācijai pamatā jāatbilst sekojošiem nosacījumiem: materiāla paliekošai deformācijai pēc orientācijas jābūt maksimāli lielai un tai jābūt maksimāli atgriezeniskai atkārtotas karsēšanas laikā. Parametri, kas nosaka TNM deformējamību [18], shēmas veidā attēloti 5. zīmējumā.



5. zīm. TNM deformējamību raksturojošie parametri: ϵ_0 – kopējā deformācija, kas tiek realizēta orientācijas procesa laikā; ϵ_{pal} – paliekošā deformācija pēc slodzes P noņemšanas pie jebkurām deformācijas temperatūrām; ϵ_{nos} – atgriezeniskā deformācija, kas izzūd nosēdināšanas laikā pie noteiktas temperatūras; ϵ_{ne} – neatgriezeniskā deformācija, kas paliek pēc parauga nosēdināšanas; ϵ_{iz} – kopējās deformācijas ϵ_0 daļa, kas izzūd pēc slodzes P noņemšanas un parauga atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai; L_0 – parauga sākotnējais garums; L_1 – kopējais parauga garums orientācijas beigu stadijā; L_2 – fiksētais parauga garums pēc orientācijas; L_3 – parauga garums pēc nosēdināšanas.

Parametru kopsakarību nosaka pēc formulām:

$$\epsilon_0 = (L_1 - L_0) / L_0 \cdot 100 \%, \quad (1.16)$$

$$\epsilon_{pal} = (L_2 - L_0) / L_0 \cdot 100 \%, \quad (1.17)$$

$$\epsilon_{iz} = \epsilon_0 - \epsilon_{pal}, \quad (1.18)$$

$$\epsilon_{ne} = (L_3 - L_0) / L_0 \cdot 100 \%, \quad (1.19)$$

$$\epsilon_{nos} = \epsilon_{pal} - \epsilon_{ne}. \quad (1.20)$$

TNM nosēdināšanas efektivitāti var raksturot arī ar nosēdināšanas koeficientu $K_n = L_3 / L_0$ [19]. Ja orientētā parauga atgriezeniskā deformācija ir 100 %, tad $K_n = 1$.

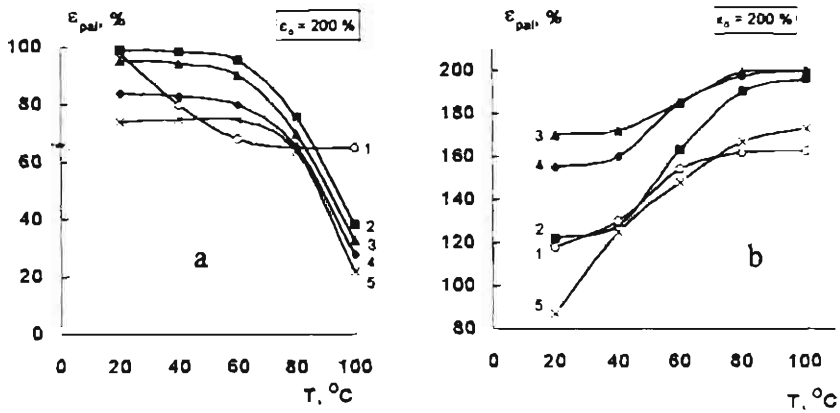
Kopējo deformāciju ε_o var raksturot:

$$\varepsilon_o = \varepsilon_{el} + \varepsilon_{se}, \quad (1.21)$$

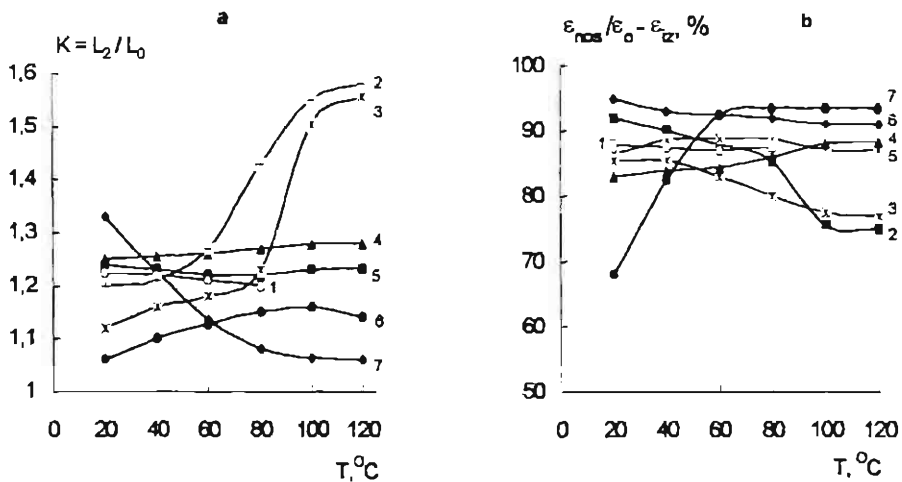
kur ε_{el} – elastīgā deformācija; ε_{se} – superelastīgā deformācija.

ε_{se} saistīta ar makromolekulu posmu kustīgumu molekulārās ķēdes statistiskā segmenta ietvaros. Šo posmu vērpes svārstības praktiski nav atkarīgas no pieliktā sprieguma lieluma un temperatūras, tādēļ deformācijas procesā attīstās momentāni un deformācija ir pilnībā atgriezeniska. Toties ε_{se} saistīta lielu makromolekulu fragmentu, kas veido virsmolekulāro struktūru, pārvietošanos. Šajā gadījumā relaksācijas laiks ir atkarīgs gan no sprieguma, gan temperatūras. Daļa no šīs deformācijas tiek fiksēta, paraugu atdzesējot. Vai šī deformācijas daļa ir pilnīgi atgriezeniska, vai arī veidojas, no TNM izveides viedokļa skatoties, neefektīva paliekošā deformācija ε_{ne} , ir jānosaka eksperimentāli. Apstarota ZBPE deformējamības un nosēdināšanas parametri atkarībā no temperatūras attēloti 6. un 7. zīmējumos.

Kā redzams 6. zīmējumā, pie orientācijas temperatūrām līdz 60 °C paliekošā deformācija pēc slodzes momentānas noņemšanas sastāda ~ 40 % no ε_o . Palielinoties temperatūrai, palielinās relaksācijas procesu intensitāte šķērssaišu elastīgo īpašību dēļ, un paliekošā deformācija strauji samazinās. Paraugu fiksācija deformētā stāvoklī pie 20 °C palielina ε_o un pie absorbētām dozām 100 – 200 kGy sasniedz maksimālo vērtību 85 – 95 % robežās. Pie lielāka šķērssaišu blīvuma ($D_{abs} > 300$ kGy) ε_{pal} samazinās, jo, acīmredzot, kristalizācijas procesā radušies spriegumi nespēj pilnībā kompensēt sašūtās un deformētās polimēra amorfās daļas veidotā tīkla spriegumu (7. zīm.). Virsmolekulārās struktūras izmaiņas, kas novērojamas šajos orientācijas procesos parādītas darbā [18].



6. *zīm.* Paliekošās deformācijas ε_{pal} atkarība no deformācijas temperatūras. Slodze noņemta uzreiz pēc parauga deformēšanas pie attiecīgās temperatūras (a); pēc deformēšanas paraugs izturēts 10 min. izometriskos apstākļos (b). Parauga izstiepšanas pakāpe 200 %. Absorbētā doza, kGy: 1 – neapstarots; 2 – 100; 3 – 150; 4 – 200; 5 – 250.



7. *zīm.* Nosēdināšanas koeficienta K_n (a) un atgriezeniskās deformācijas $\varepsilon_{nos} / (\varepsilon_o - \varepsilon_{ne})$, kas ņem vērā pēc orientācijas izzūdošo deformācijas daļu (b), atkarība no deformācijas temperatūras. Parauga izstiepšanas pakāpe 200 %. Absorbētā doza, kGy: 1- neapstarots; 2 – 100; 3 – 130; 4 – 150; 5 – 180; 6 – 200; 7 – 250.

Nosakot TNM nosēdināšanas parametrus, var redzēt, ka nosēdināšanas koeficients K_n , vai arī tā precīzāka izteiksme $\varepsilon_{nos} / (\varepsilon_o - \varepsilon_{ne})$, kas ņem vērā sākotnēji izveidoto neatgriezeniskās deformācijas daļu, ir atkarīgi no orientācijas temperatūras un absorbētās dozas.

Kā redzams no iegūtām sakarībām, nosēdināšanas parametri ir optimāli, ja orientāciju veic paaugstinātās temperatūrās un D_{abs} ir 180 – 200 kGy robežās.

Šajā nodaļā aplūkoti parametri, protams, ir tikai pamatnosacījumi, lai principā varētu izveidot TNM, kuriem piemīt formas atmiņas efekts. TNM ekspluatācijā bez minētā atmiņas efekta nodrošinājuma, svarīgi ir arī citi nosacījumi, kas ļauj veidot materiālus, kurus var izmantot dažādiem mērķiem: elastīgus, stingus, ar regulējamām nosēdīpašībām, termiski izturīgus, ar paaugstinātām adhezīvām īpašībām, paaugstinātu ķīmisko izturību u. tml. Šīs īpašības raksturo citi TNM parametri.

2. Galvenie parametri, kas raksturo TNM īpašības

2.1. Termorelaksācijas spriegumi un paliekošie nosēdīspriegumi

Kā vienu no galvenajiem parametriem, kas raksturo TNM īpašības, var minēt termonosēdīspēku, kas nepieciešams, lai realizētos formas atmiņas efekts. To izvērtē pēc *termorelaksācijas spriegumu* (σ_{TR}) vērtības. Pēc savas būtības tie ir orientācijas procesā ienestie iekšējie spriegumi, kas atbrīvojas materiālu karsējot (nosēdinot). Tos var noteikt un izmērīt, ja orientēto materiālu karsē izometriskā režīmā (t.i., pie nemainīga parauga garuma). Šos spriegumus nosaka lokālo spriegumu summa, saraujoties izstieptiem makromolekulas ķēdes posmiem. Tie var būt sevišķi izteikti, ja polimēru orientē pie temperatūras, kas zemāka par kristāliskās fāzes kušanas temperatūru (T_{kust}).

No vienas puses varētu gaidīt, ka lielas σ_{TR} vērtības ir nepieciešamas, jo TNM tad saraujas ar ievērojami lielāku spēku. Tomēr šajā gadījumā iekšējie spriegumi orientācijas procesā noved pie makromolekulu atsevišķu rajonu neviendabīgas deformācijas (iespējama arī valences leņķa deformācija), virsmolekulārās kristāliskās struktūras (piem., krokotās) lokālas izirdināšanas, kas gala rezultātā var radīt materiāla trūkšanu jau orientācijas procesā, bet nosēdinot – materiāla neviendabīgu saraušanos. Turklāt, materiāls var sākt deformēties (sarauties) jau pie uzglabāšanas temperatūras.

Protams, šo efektu var daļēji novērst, ja izejmateriālā palielina sašūšanās pakāpi, resp., to apstaro līdz $D_{\text{abs}} = 300 - 500$ kGy, kā rezultātā rodas lielāks skaits saistības elementu – “pārejas molekulu” starp kristālisko un amorfo fāzi, vai arī starp kristalītiem.

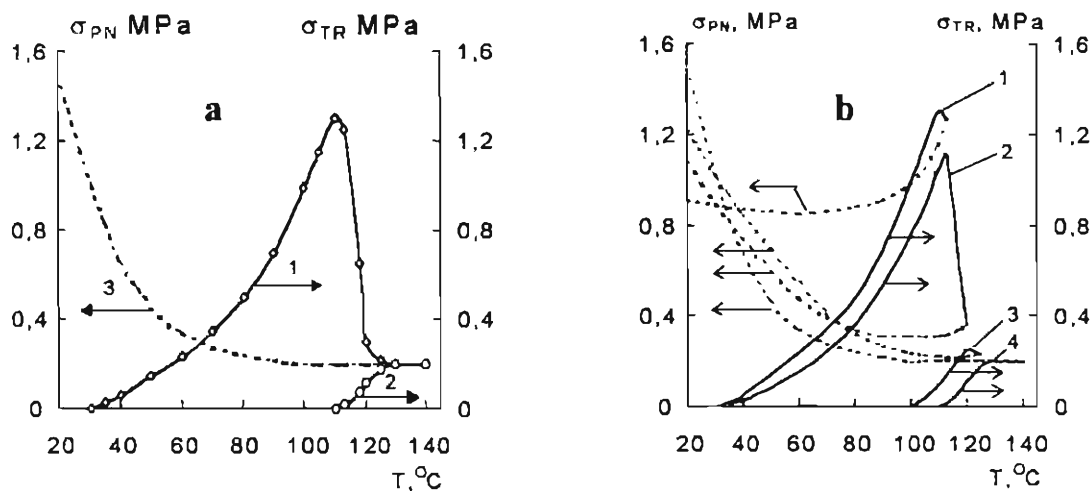
Pēc termīnosēdināšanas TNM atdziest un polimērā atkal izveidojas kristāliskā fāze, tagad jau jaunos apstākļos. Orientācijas kristalizācijas rezultātā materiāls atrodas saspriegti-deformētā stāvoklī un, atdziestot materiālam līdz istabas temperatūrai, veidojas nosēdspēki, kurus raksturo *paliekošo nosēdspriegumu* (σ_{PN}) vērtības. σ_{PN} veidošanās kinētiku var noteikt, uzņemot orientēto paraugu izometriskās karsēšanas – dzesēšanas diagrammu. Praktiski to dara sekojoši: pēc σ_{TR} maksimālās vērtības sasniegšanas izometriskās karsēšanas procesu beidz un tālāk turpina tā paša parauga izometrisko dzesēšanu. Vislielākos paliekošos nosēdspriegumus iegūst, ja TNM nosēdina tikai par 10 – 20 %. [17, 20, 21]. Šo spriegumu vērtības var būt mazas vai līdzināties nullei, ja TNM nosēdina līdz sākotnējai formai (par 90 % un vairāk), ko praksē nekad nedara.

Iepriekš minēto parametru mijiedarbība redzama 8.a zīmējumā, kurā parādīts, kā orientācijas temperatūra ietekmē σ_{TR} un σ_{PN} veidošanās kinētiku.

No 8. b zīmējumā attēloto kinētisko līkņu rakstura var spriest, kāda ir kristāliskās fāzes ietekme uz σ_{PN} vērtību, ja materiālu orientē pie dažādām temperatūrām un pie šīm pašām temperatūrām nosēdina (līknes uzņemtas, izmantojot vienu un to pašu paraugu, to periodiski karsējot un atdzesējot izometriskā režīmā, pie kam katrā ciklā parauga karsēšanas beigu temperatūra sakrīt ar maksimālo σ_{TR} vērtību).

Kā redzams, tad pamatā σ_{PN} veidošanā piedalās tikai tā kristāliskās fāzes daļa, kas veidojas orientācijas kristalizācijas rezultātā, nevis kristalīti, kas sākotnēji deformēti pie mazām temperatūrām orientācijas procesā. Tādēļ orientācija ir jāveic pie temperatūrām, kas pārsniedz ZBPE kristāliskās fāzes

kušanas temperatūru (≈ 383 K), vai vēl labāk, pie temperatūras, kas tuva vai vienāda ar polimēra līdzsvara kušanas temperatūru (mūsu gadījumā 433 – 448 K), lai orientācijas kristalizācijā izveidotos pilnvērtīga kristāliskās fāzes struktūra.

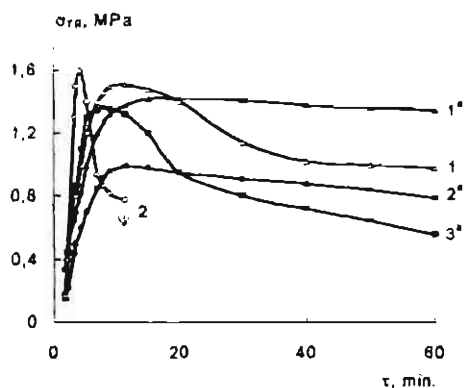


8. zīm. a – iekšējo spriegumu veidošanās kinētika sašūtā ZBPE atkarībā no orientācijas temperatūras izometriskās karsēšanas (1 – orientācijas temperatūra 373 K; 2 – orientācijas temperatūra 403 K) un dzesēšanas (3 – orientācijas temperatūra 373 un 403 K) laikā. b – izometriskās karsēšanas un dzesēšanas diagramma, kas parāda σ_{TR} un σ_{PN} atkarību vienam un tam pašam paraugam, ja dzesēšanas procesu periodiski sāk ar sprieguma relaksācijas sākumu, kas atbilst parauga orientācijas temperatūrai (1 – 373 K; 2 – 378 K; 3 – 393 K; 4 – 403 K). Absorbētā doza 150 kGy. Izstiepšanas pakāpe 100 %.

Iepriekšējie pētījumi parādījuši, ka kristalizācijas pakāpes vērtību orientācijas kristalizācijas procesā var palielināt, ja izometrisko dzesēšanas procesu veic noteiktā režīmā (temperatūrā, laikā), tādējādi uzlabojot TNM īpašības [17]. Dzesēšanas procesu var veikt divējādi. Pirmajā paņēmienā dzesēšanu izdara lēni (ne ātrāk kā 10 °C/min.). Šajā gadījumā dzesēšanas process var ilgt stundu un vairāk. Otrs paņēmiens ir ātrāks: orientēto izstrādājumu strauji atdzesē līdz 110 ± 2 °C, iztur 20-30 min., pēc tam dzesēšanu var paātrināti nobeigt. Abos gadījumos izveidojas pilnvērtīga kristāliskā fāze, par ko liecina rentģenstruktūranalīzes dati.

Raksturīgi, ka σ_{TR} stipri izteiktais maksimums (smailes formā) kristāliskās fāzes orientācijas gadījumā novērojams pie temperatūrām, kas tuvas parauga orientācijas temperatūrai. Atkarībā no karsēšanas ātruma var būt izmaiņas gan smailes formā (ass vai izplūdis izliekums), gan temperatūras nobīdes lielumā. Pēc kinētisko likņu rakstura var novērtēt σ_{TR} rašanās apstākļus, kā arī relaksācijas procesu dziļumu (pilnvērtību) pie jebkuriem temperatūras – laika nosacījumiem. Tādējādi var prognozēt TNM īpašības neizotermiskās karsēšanas apstākļos arī tad, ja karsēšanu veic ar dažādu vai nevienmērīgu siltuma padevi. Procesa matemātisko modeli veido sakarības, kas iegūtas eksperimentālā ceļā, pētot σ_{TR} veidošanos kā temperatūras un laika funkciju, un nosakot šo procesu relaksācijas laikus (arī aktivācijas enerģijas).

Izpētot σ_{TR} veidošanos un relaksāciju izotermiskās atlaidināšanas laikā^{*}, var iegūt sakarības, kas attēlotas 9. zīmējumā.



9. zīm. Termorelaksācijas sprieguma σ_{TR} atkarība no atlaidināšanas laika izometriskos apstākļos pie noteiktas temperatūras neapstarotiem (1 – 2) un apstarotiem līdz absorbētai dozai 100 kGy (1^a – 3^a) ZBPE paraugiem. Paraugi orientēti pie 328 K. Izstiepšanas pakāpe 200 %. Atlaidināšanas temperatūra: 1, 1^a – 343 K; 2, 2^a – 363 K; 3^a – 393 K.

Pie atlaidināšanas temperatūrām $T_{at} \geq 90$ °C notiek neapstarota ZBPE paraugu sagraušana, ja tie izturēti samērā neilgu laiku fiksētā (orientētā) stāvoklī

* Ar atlaidināšanu jāsaprot parauga (brīvā vai fiksētā stāvoklī) izturēšanu ilgstošu laiku pie noteiktas paaugstinātas temperatūras. Process līdzīgs piem., sakarsēta stikla atkvēlināšanai, lai novērstu iekšējo spriegumu rašanos

(sk. 9. zīm., līkne 2), pie kam novērojams līknes ekstremālais raksturs. Līkņu maksimumi novērojami arī pie citām atlaidināšanas temperatūrām, kā neapstarotiem, tā apstarotiem paraugiem. Tas norāda uz to, ka notiek procesu summēšanās, kad sākuma stadijā rodas iekšējo spriegumu “atsaldēšanās”, pēc tam relaksācijā, resp., pirmajā stadijā notiek polimēra ķēžu segmentu kustības palielināšanās, kristāliskās fāzes pārstrukturēšanās un kušanas sākums, elastisko entropisko^{**} spēku rašanās, pēc tam ķēžu izslīdēšana un to sagrūšana, kas noved pie sprieguma relaksācijas. Ātrums, ar kādu notiek šie procesi, kā arī procesu savstarpējā attiecība ir atkarīgi lielumi no orientācijas un atlaidināšanas temperatūras.

Apstarota ZBPE gadījumā līkņu raksturs izmainās. Paraugi nesagrūst ilgā laika periodā, ķēžu izslīdēšana praktiski nenotiek un termorelaksācijas spriegumu nosaka sašūtie polimēra posmi.

Pēc σ_{TR} kinētisko līkņu sākuma un beigu stadijām var noteikt procesu relaksācijas laikus. Tā, piem., σ_{TR} veidošanās sākuma un beigu stadijas apraksta eksponenciālas funkcijas:

$$\frac{\sigma_{TR}(\tau)}{\sigma_{TR}^{\max}} = 1 - e^{-\tau/\Theta_s}, \quad (2.1)$$

$$\frac{\sigma_{TR}(\tau^1)}{\sigma_{TR}^{\max}} = e^{-\tau^1/\Theta_b}, \quad (2.2)$$

kur $\sigma_{TR}(\tau)$ un σ_{TR}^{\max} – termorelaksācijas spriegums laika momentā τ sprieguma veidošanās sākuma stadijā un attiecīgā sprieguma maksimālā vērtība; $\sigma_{TR}(\tau^1)$ – termorelaksācijas spriegums laika momentā τ^1 pēc tam, kad sasniegta sprieguma maksimālā vērtība ($\tau^1 = \tau - \tau_{\max}$; τ_{\max} – laiks, kad sasniegta σ_{TR} maksimālā vērtība); Θ_s un Θ_b – sprieguma relaksācijas laiki spriegumu veidošanās sākuma stadijā un pēc maksimālās vērtības sasniegšanas.

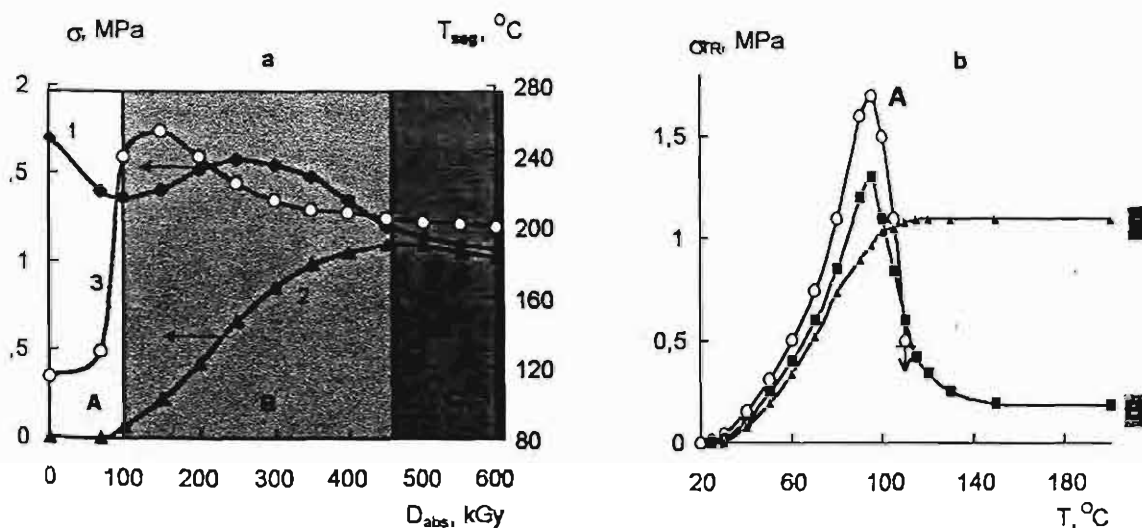
^{**} Saistīts ar entropijas samazināšanos.

Pēc vienādojumiem (2. 1 un 2. 2) var noteikt spriegumu veidošanās procesu kopsakarību pie uzdotā karsēšanas ātruma un pie noteiktas temperatūras. Absorbēto dozu intervālā 100 – 150 kGy ir spēkā sekojoša σ_{TR} – temperatūras (T) funkcionālā sakarība:

$$\sigma_{TR}(T) = \sigma_{TR}^{\max} \left(1 - e^{-\frac{T-T_0}{v \cdot \Theta_s}} \right) \cdot e^{-\frac{T-T_0}{v \cdot \Theta_b}}, \quad (2.3)$$

kur $\sigma_{TR}(T)$ – termorelaksācijas sprieguma vērtība dotajā temperatūrā, MPa; v – sildīšanas ātrums, K/min.; T_0 – sildīšanas sākuma temperatūra, K; T – temperatūra dotajā laikā, K.

Nosakot ZBPE sašūšanās pakāpes ietekmi uz σ_{TR} un σ_{PN} veidošanos, var novērot sekojošas likumsakarības, kas attēlotas 10. zīmējumā. Saistot minēto spriegumu veidošanos ar parauga sagraušanas temperatūru, absorbēto dozu intervālu var nosacīti sadalīt trijos apgabalos: A, B un C.



10. zīm. (a) – Termorelaksācijas sprieguma σ_{TR} (1), paliekošā nosēdssprieguma σ_{PN} (2) un ZBPE parauga sagraušanas temperatūras T_{sag} (3) atkarība no absorbētās dozas vērtības. (b) - Termorelaksācijas sprieguma σ_{TR} atkarība no temperatūras un absorbētās dozas vērtības: A – neapstarotam; B – 150 kGy; C – 500 kGy. Orientācijas temperatūra – 373 K, izstiepšanas pakāpe 100 %.

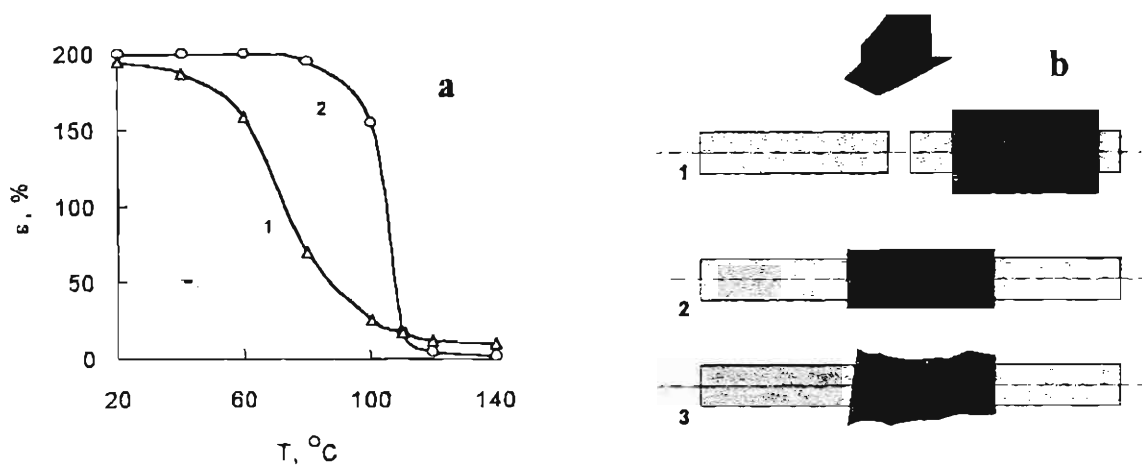
Apgabals *A* (maza sašūšanās pakāpe) raksturīgs ar to, ka notiek polimēra sagraušana jau pie kušanas temperatūras (zīm. 10.a, līkne 3). Raksturīgā izometriskās karsēšanas diagramma šī apgabala robežās parādīta 10. b zīmējumā (līkne *A*).

Apgabals *B* raksturīgs ar σ_{PN} rašanos un to vērtību pieaugumu līdz ar absorbētās dozas palielināšanos (zīm. 10.a, līkne 2). Šim apgabalam atbilst izometriskās karsēšanas diagramma (zīm. 10.b, līkne *B*).

Pie lielām absorbētām dozām (apgabals *C*) σ_{TR} un σ_{PN} vērtības kļūst vienādas (zīm. 10.a, līknes 1, 2) un izometriskās karsēšanas diagrammā novērojama līknes forma bez maksimuma (zīm. 10.b, līkne *C*).

No teiktā var secināt, ka TNM izveidei nepieciešamos nosacījumus (šajā gadījumā, lai radītu nosēd spēkus bez izteiktā spriegumu maksimuma) var panākt, ne tikai paaugstinot orientācijas temperatūru. To var panākt, paaugstinot absorbētās dozas lielumu, bet, kā jau tas iepriekš minēts, lielas absorbētās dozas ir enerģētiski un ekonomiski neizdevīgas.

Nodaļas nobeigumā var raksturot TNM īpašības, ja tie veidoti ar lieliem iekšējiem spriegumiem, vai bez tiem. 11. zīmējumā parādīta šādu apstarotu ZBPE paraugu nosēdīpašības atkarībā no nosēdināšanas temperatūras. Kā redzams, TNM, kuriem ir lieli iekšējie spriegumi, nosēžas pie zemākām temperatūrām (līkne 1), tie var deformēties pat uzglabāšanas laikā (ja temperatūra pārsniedz 323 K), bet nosēdinot tie var radīt izstrādājuma izkropļošanu, it sevišķi tad, ja karsēšanu veic ar nevienmērīgu temperatūras padevi.



11. zīm. (a) – Apstarotu ($D_{abs} = 150$ kGy) un orientētu (izstiepšanas pakāpe 200 %) ZBPE paraugu parametru izmaiņas atkarībā no nosēdināšanas temperatūras: 1 – orientācijas temperatūra 373 K; 2 – orientācijas temperatūra 413 K.

(b) – TNM formas: 1 – izejmateriālam; 2 – pēc nosēdināšanas (izejmateriāls orientēts pie 413 K, iekšējie spriegumi nav); 3 – pēc nosēdināšanas (izejmateriāls orientēts pie 373 K, lieli iekšējie spriegumi).

3. TNM fizikāli ķīmiskās īpašības

3. 1. Divkomponentu penetranta ($\text{HCl} - \text{H}_2\text{O}$) sorbcija un difūzija apstarotās poliolefīnu sistēmās

TNM ķīmiskā izturība agresīvās vidēs vairums gadījumos nosaka to lietderību, tādēļ gāzu un šķidrumu caurlaidībai ir svarīga nozīme šo materiālu ekspluatācijā. Ja gāzu caurlaidība polimēru sistēmās ir labi izpētīta, tad par agresīvas vides iedarbību, it sevišķi, vairākkomponentu sistēmu (šķīdinātāju) iedarbību, ir mazāk datu.

Uzskatot, ka polimēru sagraušanu agresīvās vidēs pamatā izraisa notiekošie ķīmiskie procesi (tieša ķīmisko saišu saraušana), tad tos sākuma stadijā iniciē fizikālie procesi (agresīvo agentu difūzija un sorbcija polimērā). Tādēļ dotajā pētījumu ciklā fizikālo faktoru ietekmei pievērsta sevišķa uzmanība.

Difūzijas procesus polimēros sarežģī polimēru virsmolekulārā struktūra, to kristalizācijas iespējamība, kā arī sistēmas heterogenitāte (piem., neorganisko pildvielu klātbūtne u.c.). Difūzijas procesu izpēte ir apgrūtināta, ja penetrants ir

vairākkomponentu sistēma, piem., elektrolīts – ūdens, lai gan ir pazīstamas un tiek pielietotas vairākas pētīšanas metodes^{1, 2, 3}. Gravimetriskās un difūzijas metodes parasti ļauj noteikt summāro vai viena atsevišķa penetranta sorbciju, bet otra komponenta sorbciju nosaka ar matemātiskajām aprēķinu metodēm.

Sistēmas $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ sorbcijas pētīšanā izmantojot sāļsskābi, kas satur iezīmēto Cl^{36} izotopu ($T_{1/2} = 0,44 \cdot 10^6$ gadi, β -starojums ar enerģiju $E = 0,7$ keV), noteikts, ka HCl polimēra matricā difundē nedisociētā stāvoklī, tādējādi Cl^{36} radioaktivitāte ir proporcionāla difundēto HCl molekulu daudzumam [39,42,45,46,55,56,59]:

Var noteikt arī sorbēto H_2O molekulu skaitu n :

$$n = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M_{\text{HCl}}}{G_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ kur} \quad (3.1)$$

$M_{\text{H}_2\text{O}}$ un M_{HCl} – attiecīgi H_2O un HCl molekulmasas; G – sorbētā penetranta daudzums.

Pēc sorbcijas datiem un Fika vienādojuma, ja nepieciešams, var aprēķināt divkomponentu penetranta difūzijas koeficientus [56].

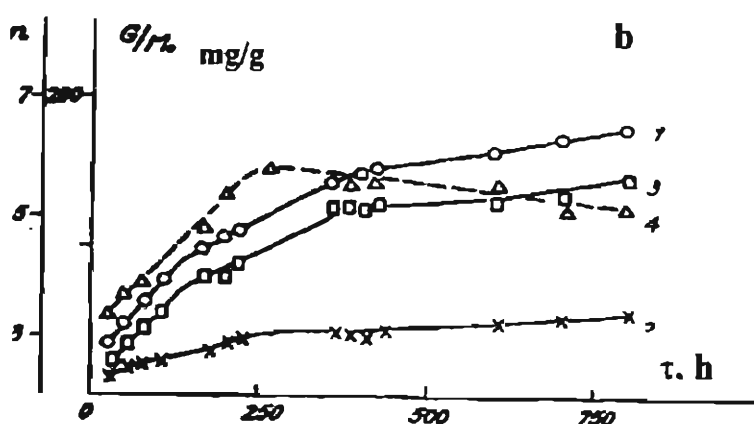
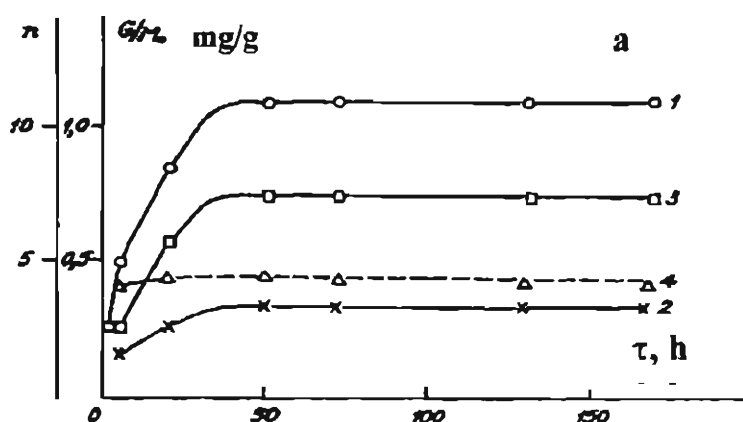
Kā jau minēts, difūzijas procesus polimēros būtiski ietekmē pildvielu saturs. Darbā [46] izpētīta HCl sorbcija heterogēnā sistēmā ZBPE – talka, izmantojot iezīmēto atomu metodi. Parādīts, ka talka satura palielināšana ievērojami palielina penetranta sorbciju, resp., agresīvās vides iedarbība tiek pastiprināta. Tā, piem., ja tūrā ZBPE (150 μm plēvē, $D_{\text{abs}} = 100$ kGy) sorbcija tiek limitēta un tā apstājas pēc 30 h iedarbības, tad pie 20 % talka satura sorbcijas process turpinās pat 500 h un vairāk. 12. zīmējumā parādīta šo sistēmu sorbcijas kinētika.

¹ Рейтлингер С. А., Проницаемость полимерных материалов, М., Химия, 1969, 268 с.

² Мищенко С. А., Шевченко А. Н., Способ определения глубины проникновения воды в полимерах. Авт.св. 396592, 1970.

³ Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Томина Л. П., Высокомолекулярное соед., 1969, вып. А, 4, 887.

Minētajā darbā ir noteikts, ka palielinoties polimērā ievadītā talka daudzumam (no 0, 3 – 21 tilp. %), palielinās sorbētās sālskābes daudzums, ko izsauc polimēra masā izveidojušies $\text{HCl} \cdot 5\div 6 \text{H}_2\text{O}$ hidrāta makroagregāti. Pie talka satura 17 tilp.% sorbētās sālskābes daudzums sasniedz maksimumu. Pie lielāka talka satura sorbcija nepalielinās, jo polimēra matrica pret darbojas aizvien lielākam sālskābes makroagregātu pieaugumam. Jāatzīmē, arī tas, ka pie talka satura, kas lielāks par 25 – 30 tilp.%, TNM izveide nav lietderīga, jo strauji samazinās nosēdināšanas koeficienta K vērtība.



12. zīm. Sālskābes sorbcijas kinētiskās līknes nepildītā (a) un pildītā (talka saturs 21,1 tilp.%, $D_{\text{abs}} = 100 \text{ kGy}$) 150 μm biezā ZBPE plēvē pie 318 K (b): 1 – $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 – HCl ; 3 – H_2O ; 4 – n . G/M_0 – sorbētā penetranta daudzums, kas attiecināts uz parauga masu, n – sorbētā ūdens daudzums, kas attiecināts uz 1 molekulu HCl .

3. 2. TNM ilgizturība agresīvās vidēs saspriegti – deformētā stāvoklī

TNM, kas nosēdināti uz izstrādājumu, piem., uz dzelzs cauruļvadu u.tml., parasti atrodas saspriegti – deformētā stāvoklī. Nesašūtie polimēri šādā stāvoklī agresīvās vidēs, piem., elektrolītos (skābēs, sārmos), vai virsmas aktīvo vielu (sulfoskābju atvasinājumu u.c.) klātbūtnē parasti īsā laika periodā sagraujas, rodas plaisas¹. Radiācijas modificēšana daudzkārt palielina gan ZBPE, gan ABPE ilgizturību agresīvās vidēs saspriegtā stāvoklī. Darbos [40,49,52,53] noteikts, ka ar ultraskaņas (US) metodes palīdzību var noteikt un pat prognozēt TNM ilgizturību tādās vidēs, kā k. H₂SO₄, k. CH₃COOH, k. HCl, k. NH₃ ūdens šķīdumā, benzolā, virsmas aktīvo vielu šķīdumos (OP-10), O₃, H₂O tvaikos, kā arī UV-starojuma apstākļos. Ilgizturību raksturo US impulsu virsmas viļņu (pie frekvences 1,8 MHz) izplatīšanās ātruma C izmaiņas atkarībā no parauga izturēšanas laika dažādās vidēs pie dažādiem spriegumiem, kas atbilst TNM paliekošiem nosēdspriegumiem (σ_{PN}). Saspriegti – deformatīvā stāvokļa modelēšanas nolūkā izmantotas metaloplasta² plāksnes ar dažādu lieces leņķi.

Agresīvās vides iedarbību uz polimēru, saistot to ar sagrauto struktūrvienību koncentrācijas izmaiņu ātrumu laika periodā, var noteikt pēc sakarības³:

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau, \quad (3. 2)$$

kur c_0 un c – struktūrelementu koncentrācijas pirms un pēc agresīvās vides iedarbības; k – reakcijas ātruma konstante; τ – vides iedarbības laiks.

Ja struktūrelementu koncentrācijas izmaiņas raksturo ar lielumiem, kas iegūti nesagraujošos eksperimentos, piem., ar dinamisko elastības moduli E_0 , un zinot, ka sagraušanas spriegums $\sigma_{sag} \approx 0,1 E_0 \sim C^2$, tad vienādojumu (3. 2) var izteikt kā US ātruma logaritmisko atkarību:

$$\log C = \log B - (k/2) \tau, \quad (3. 3)$$

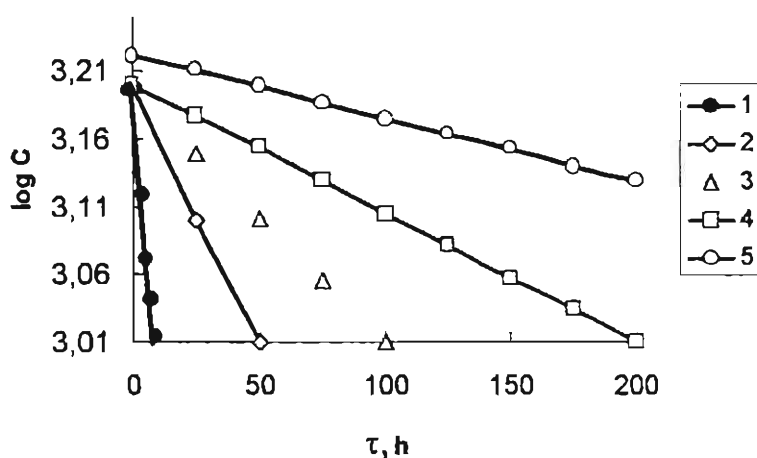
¹ Зуев Ю. С., Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., Химия, 1972, 229 с.

² Калинин М., Карливан В., Метра А. Пластические массы, 1972, 10, 32.

³ Аскадский А. Деформация полимеров, М., Химия, 1973, 448 с.

kur B – konstante. Tādā veidā grafisko US viļņu izplatīšanās ātruma atkarību no parauga izturēšanas laika agresīvās vidēs var izteikt logaritmiskās koordinātēs $\log \sigma - \tau$, iegūstot taisnes, kas krustojas ar abscisas asi plaisu rašanās (parauga sagraušanas) momentā.

13. zīmējumā attēlotas eksperimentāli iegūtās sakarības. Uzņemot pēc noteikta laika perioda pat tikai, piem., trīs eksperimentālos punktus un ekstrapolējot iegūto taisni, var prognozēt materiālā plaisu rašanās sākumu.



13. zīm. US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma C atkarība no ZBPE (ar 8 % talka saturu) paraugu izturēšanas laika agresīvās vidēs: 1 – k. NH_3 ūdens šķ.; k. HCl ; k. CH_3OOH ; 2 – UV-starojums; 3 – 10 % virsmas akt.v. OP-10 ūdens šķ.; 4 – k. H_2SO_4 ; 5 – apstarots ZBPE visās minētās vidēs.

3. 3. Alkīdu iespaidkrāsu sorbcija un difūzija

TNM ķīmisko īpašību raksturojuma klāstā var minēt arī tipogrāfijā lietojamo alkīdu krāsu (uz poliēsteru bāzes), kā arī to atsevišķo komponentu difūzijas un sorbcijas nosacījumus. Šie nosacījumi skar arī sistēmas polimērs – krāsa adhēzijas problēmas. Ja poliolefīnu un to kompozīciju adhezīvā kontakta veidošanās pie metālu virsmām visā pilnībā ir apskatīta akadēmiķa Kalniņa

monogrāfijā¹ u.c. darbos^{1,2,3}, tad, aplūkojot krāsu (vairākkomponentu sistēmas) adhēzijas kontakta veidošanos pie polimēru virsmām jāreķinās ar difūzijas un sorbcijas problēmām pašā polimērā. Darbos [28,29,30,38] apskatīti tipogrāfisko alkīdu krāsu sorbcijas jautājumi, pētījumos pielietojot iezīmēto atomu metodi. Pētīšanā izmantots radioaktīvais Co^{57} ($T_{1/2} = 270$ dienas, $E_{\gamma} 0,12197; 0,13631$ keV), kurš tika ievadīts krāsu pigmentu sastāvā $\text{Co}^* \text{Cl}_2$ veidā kopā ar kobalta-naftenāta sikatīvu, pēc tam krāsu ar speciālu tipogrāfisko spiedi "iespiežot" ZBPE plēvē. Pēc krāsas atslāņošanas (dažāda biezuma kārtu) tika novērtēts absorbētās krāsas daudzums un tās dziļums polimērā.

14. zīmējumā parādīts "iezīmētās" krāsas enerģētiskais spektrs, kas uzņemts uz daudzkanālu analizatora, pēc kontakta ar substratu (šajā gadījumā ZBPE paraugiem). Noteikts, ka palielinoties absorbētās dozas lielumam līdz 250 kGy, sorbētās krāsas daudzums un līdz ar to arī adhēzija, pieaug 2,5 reizes.

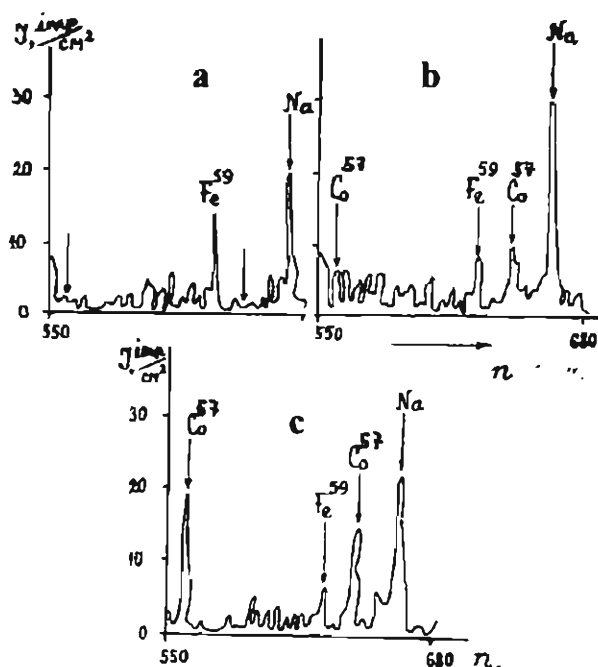
Tā kā TNM nosēžoties pakļauti deformācijas ietekmei, tika izpētīta γ -starojuma ietekme uz sistēmu polimērs – krāsa apstākļos, kad šī sistēma pakļauta stiepes deformācijai. Noteikts [29], ka augstspiedes tipogrāfiskās krāsas iespietums (burtu drukājums), saistot to ar iepriekš minētiem sorbcijas efektiem, ir ievērojami atkarīgs gan no absorbētās dozas lieluma, gan no parauga orientācijas pakāpes. Par optimāliem jāuzskata nosacījumi, kad $D_{abs} \leq 200$ kGy un termonosēdināšanas parametri mazāki par 25 %.

¹ Kalnins M. Adhesive Interaction of Polyethylene with Steel, Rīga, Zinatne, 1990

¹ Kalnins M. J. Adhesion, 1991, 35, 173.

² Kalnins M. Mechanics of Composite Materials, 1990, 26 (5), 1990.

³ Kalnins M., Malers L. J. Adhesion, 1997, 61, 175



14. zīm. Enerģētiskie spektri ZBPE paraugiem pēc krāsas atslāpošanas: **a** – bez kontakta ar kobalta substratu; **b** – neapstarotiem; **c** – apstarotiem līdz absorbētai dozai 200 kGy.

3. 4. TNM termo- un gaismas stabilizācija.

TNM ekspluatācijas laikā vairums gadījumos pakļauti gaisa skābekļa (arī ozona), temperatūras un apgaismojuma, t.sk., UV-starojuma iedarbībai. Literatūrā aprakstīts, ka apstarota polietilēna termo- un gaismas stabilizācija var padarīt izstrādājumus (piem., plēves) līdzvērtīgus polipropilēnam un polietilēntereftalātam¹. Izpētīta fenola un amīna tipa antioksidantu CaO-6 {2, 2'-tio-bis (6-tret-butil-p-krezols)}, 22-46 {2, 2'-metilēn-bis (4-metil-6-tret-butil)fenols}, Topanola CA {2, 2'-metil-4-oksi-5(tret-butilfenil)-butāns}, Diafēna {di-β-naftil-p-fenilēndiamīns} un gaismas stabilizatora Tinuvīns-326, kā arī speciāli (LU un RTU) sintezēto produktu (2-fenilindandions-1,3, o-oksifenilazodimedons, produkti E-122 un E-144, kas veidoti uz indandionu bāzes) ietekme uz ZBPE termomehāniskām īpašībām. Noteikti stabilizēta un apstarota ZBPE gaisa skābekļa indukcijas periodi un stiprības (stiepes

robežsprieguma un relatīvā pagarinājuma) īpašības pēc izturēšanas vezerometrā (UV-starojuma, paaugstināta mitruma $W = 80 \%$, temperatūras līdz 423 K) apstākļos [22]. Parādīts, ka TNM īpašības vislabāk uzlabo antioksidantu CaO-6 un E-144 piedeva (1 % masas d.), palielinot termostabilitāti pie 393 K no 50 līdz 300 stundām, vienlaicīgi saglabājot TNM nosēd spēkus 90 % apmērā. Līdzīgu efektu antioksidanti dod arī heterogēnu polimērkompozītu gadījumos (pildvielas litopons, aerosils, TiO_2 līdz 15 tilp.% [22,23,24]. Šajos darbos parādīti arī sinerģētiskie efekti, ko dod vairāku stabilizatoru kopējā iedarbība.

3. 5. TNM adhezīvās īpašības

Noteiktos ekspluatācijas apstākļos svarīgas ir TNM adhezīvās īpašības, it sevišķi tad, kad izstrādājums jāekspluatē paaugstinātas temperatūras un slodzes, šķidrums u.c. agresīvu faktoru klātbūtnē. Adhezīvās īpašības galvenokārt nosaka paša TNM ķīmiskais sastāvs un struktūra, nosēdināšanas temperatūra, kā arī σ_{TR} un σ_{PN} . Vairums gadījumos tīra TNM adhezīvās īpašības ir nepietiekamas. Tādēļ tos izgatavo ar speciālu hermetizējošu starpslāni. Šī darba sākumā norādīti materiāli, kas izpētīti un izmantoti kūstošu un nekūstošu starpslāņu veidošanā. Jāpiebilst, ka nekūstošie adhezīvi aktīvie starpslāņi ir efektīvi gadījumos, kad tiek izmantota bezatlikumu tehnoloģija, piem., termonosēduznavu iegūšanai (sk. turpmāk). Parasti kā adhezīvo hermētiķi izmanto, piem., poliizobutilēnu, kura mīksttapšanas temperatūra ir ap 333 K. Darbā [78] izvēlēti citi starpslāņu materiāli un noteikts, ka labākās adhezīvās īpašības (atslāņošanās pretestība A , kN/m^2) uzrāda ZBPE, kas apstarots līdz 50 kGy, ZBPE / EPDM (etilēna-propilēna-diēna kopolimērs) kausējumi attiecībā (5 – 50) / (50 – 95), kā arī pildītas (talks, kaolīns) sistēmas un reciklētās izejvielas, piem., R-ZBPE un R-ABPE, R- ABPE / ZBPE / PP, kas aprakstītas vairākos darbos [78, 79, 81]. Paaugstinātas adhezīvās īpašības uzrāda arī TNM,

¹ Пьянков Г. Н., Мелешевич А. П., Радиационная модификация полимерных материалов, Киев, Наука, 1969, 150 с.

ja starpslāni veido, piem., ZBPE, pie kura radiācijas ceļā piepotēts akrilonitrils [68].

Heterogēnu sašūtu polimērkompozītu (pildītu sistēmu, polimēru maisījumu, kopolimēru) TNM, adhezīvās īpašības, salīdzinājumā ar ķīmisko un radiācijas strukturēšanas paņēmieniem, apskatītas vairākos darbos, t. sk. pēdējo gadu starptautisko konferenču materiālos [1, 2, 3]. Pierādīts, ka radiācijas modificēšana ievērojami labāk uzlabo TNM adhezīvās īpašības, salīdzinot ar materiāliem, kas sašūti ķīmisko aģentu klātbūtnē. Ķīmiskā sašūšana, pirmkārt, veido neregulējamu adhezīvo īpašību kompleksu, otrkārt, sašūšanas procesā var nepiedalīties viena vai otra dispersā polimērkompozīta fāze (iespējamās gan stēriskas dabas grūtības, kas samazina polimēra kristalizācijas iespēju, gan samazināta brīvo radikāļu veidošanās atsevišķu fāzu antiradiācijas īpašību dēļ [1]).

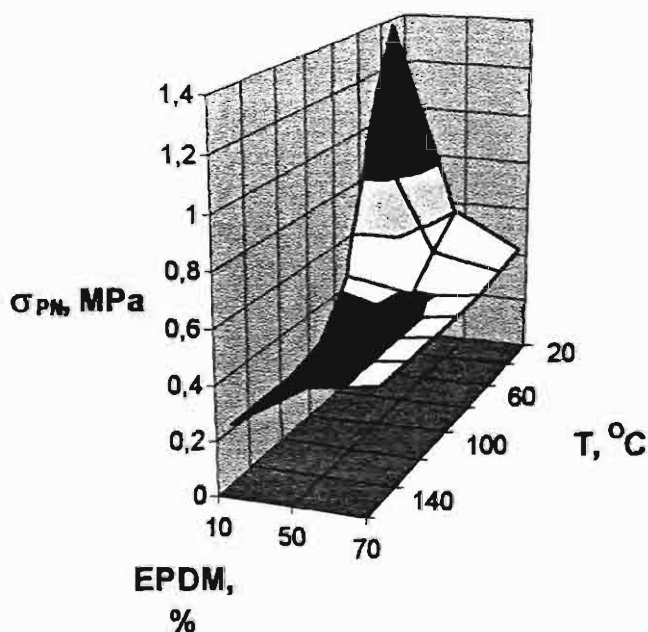
3. 6. TNM, kas veidoti no ķīmiski un radiācijas sašūtiem polimēru kausējumiem, morfoloģisko, reoloģisko, mehānisko un termorelaksācijas īpašību raksturojums

Uzskatot, ka poliolefīnu fizikālā modifikācija ir viens no ekonomiskākajiem veidiem termoplastu un termoelastoplastu īpašību uzlabošanā, izpētītas TNM heterogēnās sistēmas, salīdzinot tās ar ķīmiskās modificēšanas paņēmieniem. Darbā [1] aplūkoti ZBPE / etilēna-propilēna-diēna kopolimēra (EPDM kaučuka) kausējumi, kuri telpiski strukturēti: A – ķīmiskā ceļā izvēlēti sašujot elastomēra fāzi; B – radiācijas ceļā, kad tiek sašūtas abas dispersās fāzes. Izpētītas šo sistēmu **efektīvā viskozitāte, stiprības īpašības, triecienizturība, kristalizācijas pakāpes, mikrocietības parametri, adhezīvās, deformatīvās un termorelaksācijas īpašības, morfoloģija, u.c. parametri**, kas viennozīmīgi parāda radiācijas modificētu materiālu priekšrocību.

Ja arī ir iespējams veidot TNM no ķīmiski sašūtām kompozīcijām (A-sērija), kā tas parādīts minētajā darbā, jo, piem., 50 m. % EPDM piedevu gadījumā σ_{TR} un σ_{TR} vērtības, lai arī zemas, attiecīgi ir 0,15 un 0,4 MPa, tad

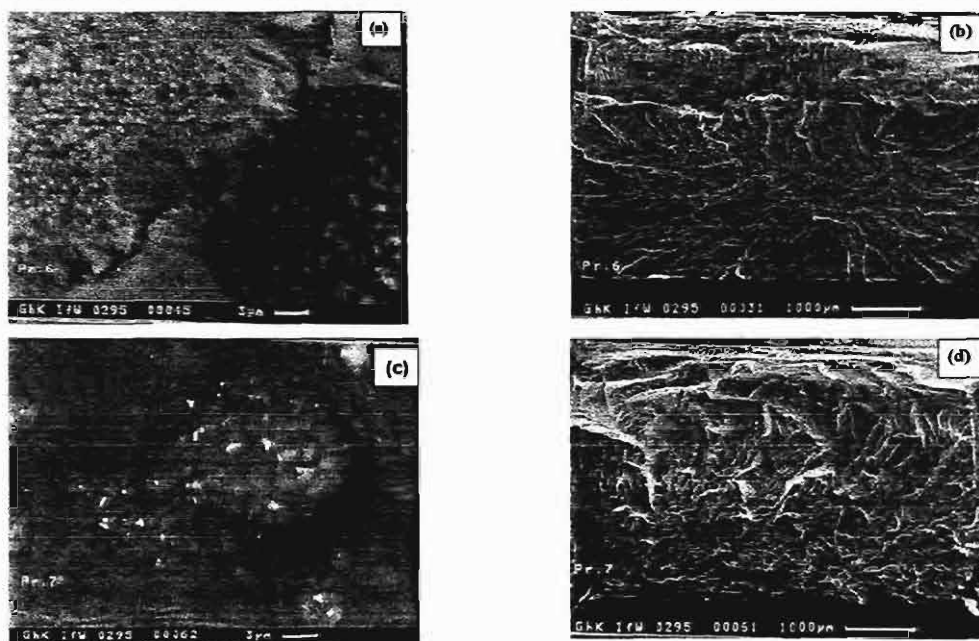
kompozīciju adhezīvās īpašības praktiski ir vienādas vai tās var salīdzināt ar tīra ZBPE īpašībām. Šādi parametri, protams, nenodrošina TNM izveidei nepieciešamo īpašību kompleksu. Īpaši jāatzīmē radiācijas modificēto B-sērijas paraugu adhezīvās īpašības, kas strauji pieaug līdz ar EPDM satura palielināšanos maisījumā (50 – 90 m. %) un sasniedz 2 – 3 kN/m pie absorbētām JS dozām 50 – 100 kGy. Šis fakts ir īpaši svarīgs, jo no šāda materiāla var veidot adhezīvi aktīvu TNM starpslāni, kas pie orientācijas temperatūrām nekūst (pat tad, ja EPDM saturs ir 95 m. %) un, kā jau iepriekš minēts, ir pielietojams termonosēdļentu un termonosēduznavu bezatlikuma tehnoloģijā.

15. zīmējumā parādīts, ka izmantojot radiācijas modificētus ZBPE/EPDM kausējumus, var iegūt TNM ar īpaši lieliem termorelaksācijas spriegumiem ($> 0,4$ MPa) un līdzīgas vērtības paliekošiem nosēdspriegumiem, tādējādi iegūstot elastīgus, gumijai līdzīgus materiālus, ar pietiekoši labām adhezīvām īpašībām.



15. zīm. TNM, kas izgatavoti no radiācijas modificētu ZBPE/EPDM kausējumiem (ar EPDM saturu no 10 līdz 70 m. %), termonosēdspriegumu vērtības. $D_{abs} = 150$ kGy; $\epsilon = 100$ %.

Būtiskas ir virsmolekulārās struktūras izmaiņas, kas novērotas apstarotā materiālā. 16. zīmējumā parādītas SEM mikrofotogrāfijas, kas uzskatāmi parāda atšķirības abu izpētīto sistēmu morfoloģijā.



16. zīm. ZBPE/EPDM (50 : 50) kausējumu virsmas mikrofotogrāfijas pie dažādiem palielinājumiem (a, c – 3 μm; b,d – 1000 μm) : a, b – ķīmiski sašūtiem; c, d – radiācijas sašūtiem.

Ja pie ķīmiskās sašūšanas labi novērojamas divas atšķirīgas dispersās fāzes (attēlā – elastomēra fāze globulu veidā), tad radiācijas sašūšanā notiek abu disperso fāžu homogenizācija, pārejošo makromolekulu skaita palielināšanās, uz ko norāda struktūras fibrilizācija. Atšķirības novērojamas arī TNM termonosēd spēku raksturā: σ_{TR} un σ_{PN} vērtības pamatā ir 2 reizes lielākas radiācijas sašūtām kompozīcijām.

4. TNM izveide no reciklētām izejvielām

Polimēru otrreizējā pārstrāde ir viens no ceļiem, kā risināt plastmasu atkritumu problēmu, kura ir īpaši aktuāla, ņemot vērā lielo plastmasu īpatsvaru dažādās dzīves jomās. Pēc statistikas datiem ievērojamu daļu no plastmasu sadzīves atkritumiem (siltumnīcu plēves, maisiņi, trauki, tehnoloģiskās atlūzas

u.c.) veido poliolefīni. To atkārtotu pārstrādi apgrūtina gan dažādā destrukcijas pakāpe, kas saistīta ar polimēru novecošanas parādībām, gan arī vairāku polimēru nesavietojamība. Pamatā visiem reciklētiem polimēriem ir ievērojami sliktākas fizikāli mehāniskās un reoloģiskās īpašības, kas neļauj, piem., veidot izstrādājumus, kas būtu līdzvērtīgi tiem, kas iegūti no tīriem polimēriem, tādēļ izstrādājumu loks, kurus var ražot no otrreizējām izejvielām, ir visai ierobežots.

Latvijā iesāktie pētījumi, kas saistīti ar reciklēto polimēru, t.sk., to bināro un ternāro maisījumu (ZBPE, ABPE, PP, citi elastomēri) radiācijas ķīmisko modificēšanu, nolūkā radīt TNM, ir pirmie pasaulē [79, 80, 82]. Šo pētījumu mērķis bija noteikt jonizējošā starojuma ietekmi uz dažādas destrukcijas pakāpes otrreizējiem poliolefīniem un to maisījumiem, izpētīt izmaiņas to struktūrā, oksidēšanās spējā, kristalizācijas pakāpē, stiepes – deformācijas parametros, kā arī orientētu materiālu termonosēdīpašībās. Jaunuma momenti, kas noteikti izpētīt šos materiālus ir sekojoši.

Pirmkārt, lai radītu priekšnoteikumus TNM izveidē, visiem reciklētiem polimēriem, kā arī to maisījumiem, bija nepieciešamība pēc lielākām absorbētām JS dozām (150 kGy), kas ir skaidrs, jo lineārā enerģijas pārnese uz makromolekulu fragmentiem (varētu teikt, atliekām) ir apgrūtināta dažādu faktoru dēļ (kristalizācijas pakāpes palielināšanās, vienlaicīga destrukcija, brīvo radikāļu paātrināta rekombinācija u.c.). Savukārt, pie dozām, kas lielākas par 250 kGy, šādos materiālos sāk dominēt destrukcija, iespējams notiek makromolekulu segmentu pārkārtošanās, jaunu kristālu veidošanās, kas kavē amorfās fāzes sašūšanos (paraugos novērota kristāliskuma pakāpes palielināšanās). Šī parādība tīram PE nav raksturīga, jo absorbēto dozu intervalā 100 līdz pat 1000 kGy dominē tikai sašūšanās.

Otrkārt, apstaroto reciklēto R-ZBPE un R-ABPE maisījumu (70 : 30) termogrammā var novērot tikai vienu kopēju kušanas maksimumu gadījumā, kad R-ABPE iepriekš bija ievērojami destruģēts ($M_n = 22,9 \cdot 10^3$). Tā kā vispārzināms, ka ABPE un ZBPE ir savstarpēji termodinamiski nesavietojami

un maisījumā katrs kristalizējas un kūst pie savas temperatūras (atbilstošās termogrammas uzrāda divus maksimumus), tad šis efekts bija negaidīts. Tas liek domāt, ka pastāv abu polimēru zināma savietojamība, kura iespējams saistīta ar sašūšanos destrūgētajā amorfajā fāzē un pārejas fāzes veidošanos. Izometriskās karsēšanas diāgrammas apstarotiem un orientētiem kā R-ABPE, tā arī R-ZBPE un R-ABPE maisījumiem uzrāda ievērojami paaugstinātus (salīdzināmus ar tīru materiālu) termorelaksācijas spriegumus. Kopumā šie efekti liecina uz to, ka reciklētos poliolefinos iespējama ne tikai klasiskā šķērssiāšu veidošanās, piem., starp makromolekulām, bet notiek arī atsevišķo destrūgēto polimēra posmu savstarpēja sašūšanās, kas līdzīga kopolimerizācijai. Tādējādi reciklēto poliolefinu radiācijas modificēšana daļēji atjauno materiāla struktūru un no tiem var veidot termonosēdmateriālus. 1. tabulā attēlotas dažas reciklēto materiālu salīdzinošās īpašības pirms un pēc radiācijas modificēšanas:

1. tabula

JS ietekme uz reciklēto poliolefinu fizikāli – mehāniskām īpašībām

Polimērs	D_{abs} , kGy	$\sigma_{stiepes}$, MPa	ϵ , %	Gēla fr., %	Krist. pak., %	σ_{TR} , MPa
R-ZBPE	neapst.	11,7	330	12,3	43,3	-
R-ZBPE	100	13,8	400	54,7	41,8	0,15
R-ABPE	neapst.	17,5	60	0	59,3	-
R-ABPE	100	23,8	142	46,8	61,8	0,33

5. Adhezīvi aktīvu un termoizturīgu polimērkompozītu termonosēdizstrādājumu izveide

5.1. TNM izveide no heterogēniem polimēru maisījumiem

Darbos [73, 77, 78, 81] parādīts, ka TNM sekmīgi var izveidot no adhezīvi aktīvām termoplastu kompozīcijām uz tehnoloģiski savietojamu polimēru bāzes, kā arī no pildītām sistēmām, kas satur neorganiskas dabas pildvielas, piem., talku, kaolīnu, alumīnija oksīdu u.c. Kā piemēru var minēt dažas kompozīcijas

ar īpaši paaugstinātām adhezīvām īpašībām, kas atbilst TNM izveides prasībām un kuru galvenie parametri attēloti 2. tabulā:

2. tabula

Adhezīvi aktīvu TNM un to starpslāņu īpašības

Kompozīcija ($D_{abs} = 150 \div 200$ kGy)	Pamatmateriāls				Adhēzija $A, \text{kN/m}$
	Orientācijas pakāpe, %	Orientācijas temp. °C	Termonosēd spēki σ_{TR}, MPa σ_{PN}, MPa		
50% ABPE + 50% PP	100	125	0,5	2,4	1,6
90% R-ABPE + 10% kaolīns	100	140	0,2	1,2	3,5
70% R-ZBPE + 20% R-ABPE + 10% PP + 5% EPDM	100	175	0,18	1,2	2,6

Kompozīcija ($D_{abs} = 100$ kGy)	Starpslāņu materiāls				Adhēzija $A, \text{kN/m}$
	Orientācijas pakāpe, %	Orientācijas temp., °C	Termonosēd spēki σ_{TR}, MPa σ_{PN}, MPa		
50% ZBPE + 50 % EPDM	100	125	0,5	0,8	2,5
5 % ZBPE + 95 % EPDM	100	125	0,3	0,3	3,2
80% R-ABPE + 20% EPDM	100	140	0,2	0,4	2,6

5. 2. Termoizturīgu TNM izveide

Termoizturīgus TNM, kas ilgstoši spēj izturēt deformācijas slodzi paaugstinātā temperatūrā, var iegūt dažādā veidā. Parastā ceļā no ZBPE iegūtie TNM var tikt ilgstoši ekspluatēti temperatūrās, kas nav augstākas par 353 – 373 K. Viens no ceļiem, kā paaugstināt ilgizturību paaugstinātā temperatūrā ir iepriekš minētās termostabilizācijas metodes, kas paaugstina ekspluatācijas temperatūru līdz 423 K. Paaugstināt termoizturību, piem., līdz 473 K ir iespējams, ievadot TNM pamatmateriālā politetrafluoretilēnu (2,5 – 3,5 sv.%) kopā ar heksafluorpropilēna/ vinilidenfluorīda kopolimēru (2 – 3 sv.%) un

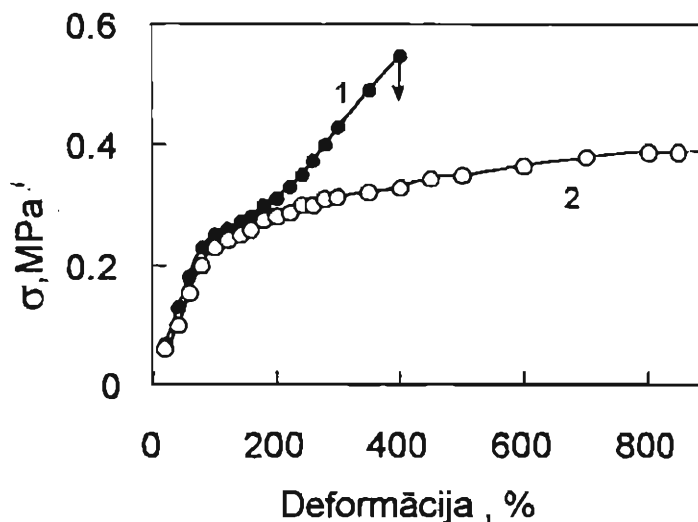
termostabilizatoru, piem., 2, 2¹ – metilēn-bis-(4-metil-6-tret-butilfenolu), kā tas parādīts darbā [46].

Perspektīvs virziens termoizturības problēmas risināšanā ir termotropo šķidro kristālu polimēru (ŠKP) izmantošana. Visplašāk pazīstamie ŠKP veidoti no polietilēntereftalāta un p-oksibenzoskābes kopolimēriem, kas iegūti polikondensācijas ceļā¹. Lai gan to kušanas temperatūras ievērojami atšķiras no poliolefīnu kušanas temperatūras (> 473 K), tomēr ir metodes kā tos nelielos daudzumos var tehnoloģiski savietot, piem., ar ABPE un PP. Šajā gadījumā tiek izmantota ŠKP spēja viegli orientēties pārstrādes laikā deformējošas slodzes ietekmē, kas palīdz realizēties, tā sauktam, pašarmējošam efektam. Tādā veidā tiek iegūti termoplastiski materiāli, kas armēti ar ŠKP fibrillām, kurām ir augsta mehāniskā un termiskā izturība (iegūst heterogēnus polimērkompozītus *in situ* stāvoklī)².

17. zīmējumā parādītas atšķirības apstarota ABPE un apstarotas kompozīcijas ABPE / ŠKP (10 sv. %) sprieguma – deformācijas līkņu raksturā pie temperatūrām, kas pārsniedz ABPE kristaliskās fāzes kušanas temperatūru un uzskatāmi parāda kompozīcijas ilgizturību. Ja sašūts tīrs ABPE deformējas kā tipisks kaučukveidīgs polimērs (17. zīm., līkne 1) un pie izstiepšanas pakāpes 300 – 350 % trūkst, tad ŠKP ievadišana un kompozīcijas radiācijas modificēšana palielina materiāla “plūstamību” pie ievērojami lielākas izstiepšanas pakāpes – 1000 un vairāk % (līkne 2). Šī plūstamība saglabājas arī pie temperatūrām virs 473 K un palielina TNM termoizturību deformējošu slodžu gadījumos. Acīmredzot, notiek ŠKP molekulu radiācijas piepotēšana, kas nodrošina minēto efektu.

¹ Jackson W., Kuhfuss H. J. Polym. Sci., 1976, 14, 2043.

² Maksimov R., Sterzynski T. Mechanics of Composite Materials, 1994, vol.30, 4, 442.



17. zīm. Apstarota ABPE (1) un kompozīcijas ABPE + 10 % ŠKP (2) sprieguma – deformācijas līknes pie 413 K. $D_{abs} = 150$ kGy.

6. TNM kontroles metodes

6. 1. Akustisko metožu izstrāde jonizējošā starojuma absorbēto dozu un termorelaksācijas parametru noteikšanai orientētās sašūties spējīgās polimēru sistēmās

Vairāku TNM parametru, it sevišķi JS absorbētās dozas, sašūšanās pakāpes, orientācijas pakāpes, termorelaksācijas spriegumu un paliekošo nosēd spēku, kā arī kompozītu sastāva noteikšanai ir teorētiska un praktiska nozīme. Īpaši tas attiecināms uz gadījumiem, kad jāizpēta vai jākontrolē TNM (ne tikai paraugu, bet gatavu izstrādājumu) ekspluatācijas īpašības noteiktā laika periodā un dažādās vidēs. Minēto parametru noteikšanai lieto dažādas atšķirīgas metodes (pamatā mehāniski vai ķīmiski sagraujošas), nepieciešami dažādi paraugu izmēri, vai arī eksperimentu veikšana prasa lielu darba ietilpību un laika patēriņu. Darbos [5, 6, 7, 9, 10, 11, 12] izstrādātas un patentētas vairākas metodes, kas ļauj unificēt un vienkāršot minēto parametru noteikšanu. Pamatā izstrādātās metodes attiecas uz akustiskām nesagraujošām metodēm, izņemot

metodi, kas ļauj noteikt JS absorbētās dozas lielumu pēc orientētu paraugu termorelaksācijas spriegumu vērtībām [12].

Akustisko metožu pamatā ir ultraskaņas (US) impulsu virsmas viļņu izplatīšanās ātruma korelatīvo kopsakarību noteikšana TNM paraugos vai gatavos izstrādājumos, izmantojot noteiktas frekvences eksponenciālos pjezopārveidotājus – viļņu koncentrātorus.

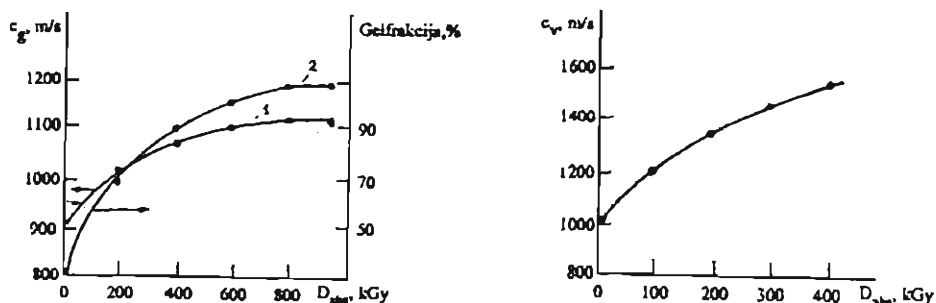
Tā kā, caurskaņojot TNM, parasti jāreķinās ar nelielu materiāla sienīņu biezumu (0,2 līdz 5 mm), tad teorētisko apsvērumu pamatā tika izvēlēta Releja virsmas viļņu modifikācija – Lemba lieces viļņi (C_L) kurus ar parastām materiāla (plaknes vai biezienu detaļu) caurskaņošanas metodēm, t. i., ar šim nolūkam izmantojamo garenvilņu (C_{gp}) ātrumu, saista sakarība:

$$\frac{C_L}{C_{gp}} = \frac{\operatorname{tg} \frac{2h}{\lambda} \pi \sqrt{1 - \frac{C_L^2}{C_{gp}^2}}}{\operatorname{tg} \frac{2h}{\lambda} \pi \sqrt{\left(1 - \frac{C_L^2}{C_{gp}^2}\right) \cdot \frac{2}{(1 - \mu)}}}, \quad (6.1)$$

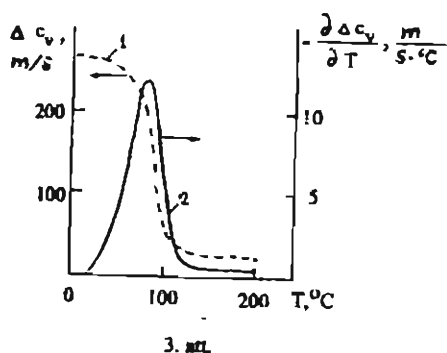
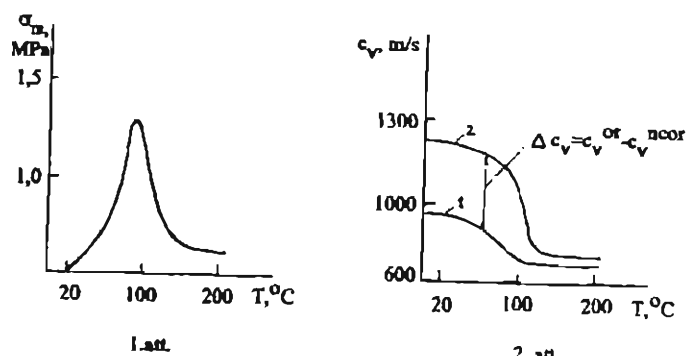
kur λ - US viļņu garums; h – paraugu biezums; μ - Puasona koeficients.

Izvēlētā metode ļauj aprēķināt absorbētās dozas vērtību arī polimēru kompozīcijās, t. sk., ar neorganisko pildvielu klātbūtni, ja iepriekš ir noteiktas speciālas korelatīvās sakarības. Noteiktas frekvences US izplatīšanās ātruma izmaiņu kopsakarība ar polimēra struktūras izmaiņām balstās uz vairākām likumsakarībām polimēru struktūrmehānikas jomā, un viena no galvenām, kas ņemta mērījumu pamatā, ir zināmā US ātruma sakarība ar dinamisko elastības moduli un materiāla blīvumu ($C = \sqrt{E_o / \rho}$).

Apkopojot darbu rezultātus, kas veltīti šo metožu izstrādei, var parādīt noteiktās sakarības, kas attēlotas 18. zīmējumā.



18. a zīm. Sakarības, kas nosaka US izplatīšanās ātruma korelāciju ar absorbēto dozu un gēla frakciju (līkne labā pusē attiecas uz orientētu $\varepsilon = 100\%$ ZBPE).



18. b zīm. Sakarības, kas noteiktas akustiskās metodes pielietošanā termorelaksācijas parametru noteikšanai:

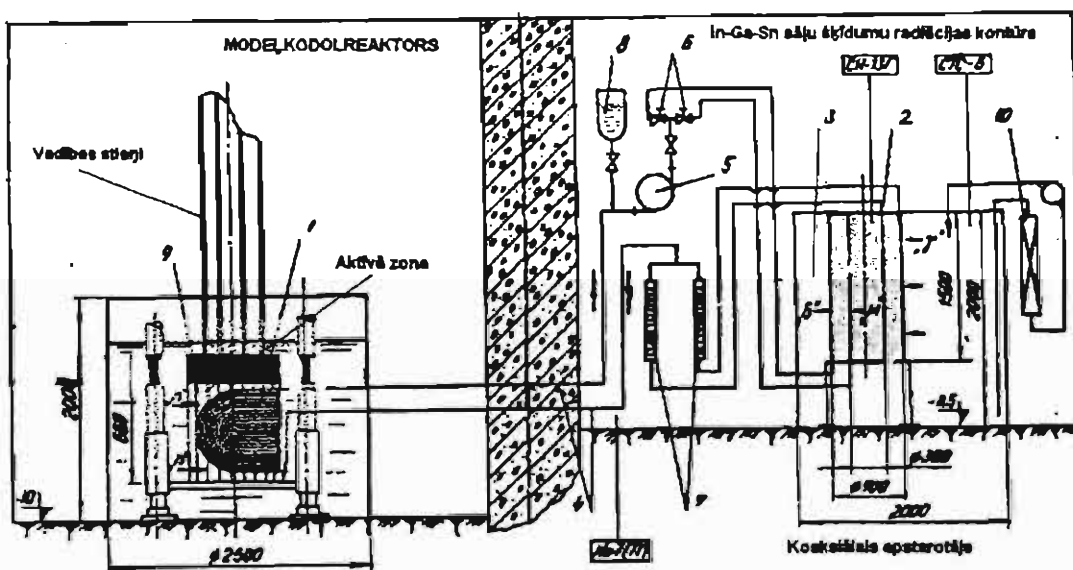
1 – izometriskās karsēšanas diagramma, kas noteikta ar statisko metodi; 2 – eksperimentālās līknes, kas parāda US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma atkarību no temperatūras neorientētā paraugā (1) un orientētā paraugā; 3 – aprēķinu ceļā iegūtās sakarības: US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu starpība orientētā un neorientētā materiālā un šīs sakarības negatīvais atvasinājums pēc temperatūras, kas korelē ar termorelaksācijas sprieguma vērtību.

7. Lietišķie pētījumi par TNM izstrādi un to realizācija

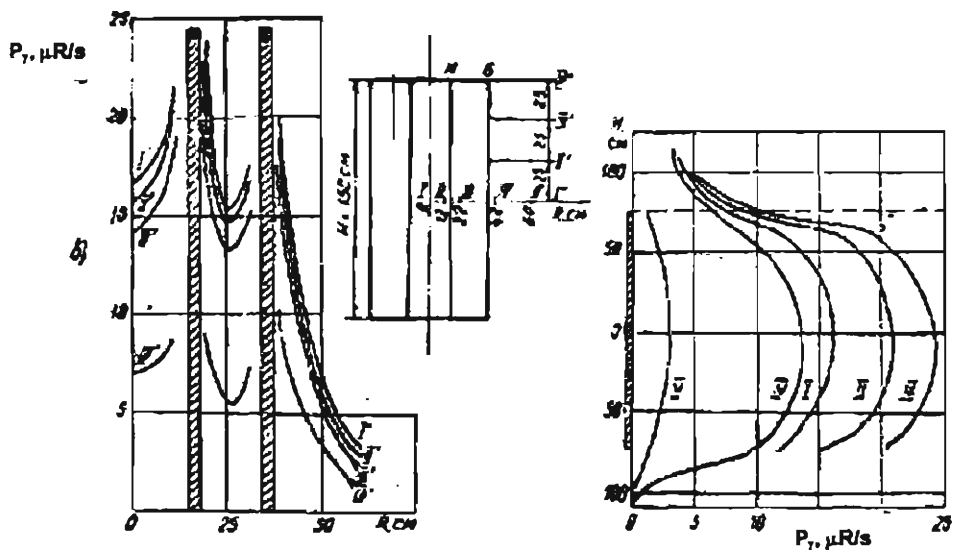
7. 1. Augstenerģētisko procesu modelēšana, izmantojot Latvijā pieejamos jonizējošā starojuma avotus.

Darbos [26, 27, 28], kas veltīti pirmā Latvijā In – Ga – Sn radiācijas modeļkontūrā RK – MI izveidē, ir parādīti gan nepieciešamie kodolfiziskie parametri un nosacījumi, kas jāievēro, lai radītu šādu iekārtu, t. sk. “gamma-nesēja” In ^{116m} parametri, modeļkodolreaktora (izveidots ar pilnīgi identisku urāna aktīvo zonu, kā pamatrektoram, vienīgi palaišanas jauda mērījama dažos vatos, nevis MW) darbības nosacījumi, kā arī speciālu apstarotāju izveide, ar kuru palīdzību tika modelēti lieljaudas iekārtām nepieciešamie ekspozīciju dozu lauku sadalījumi.

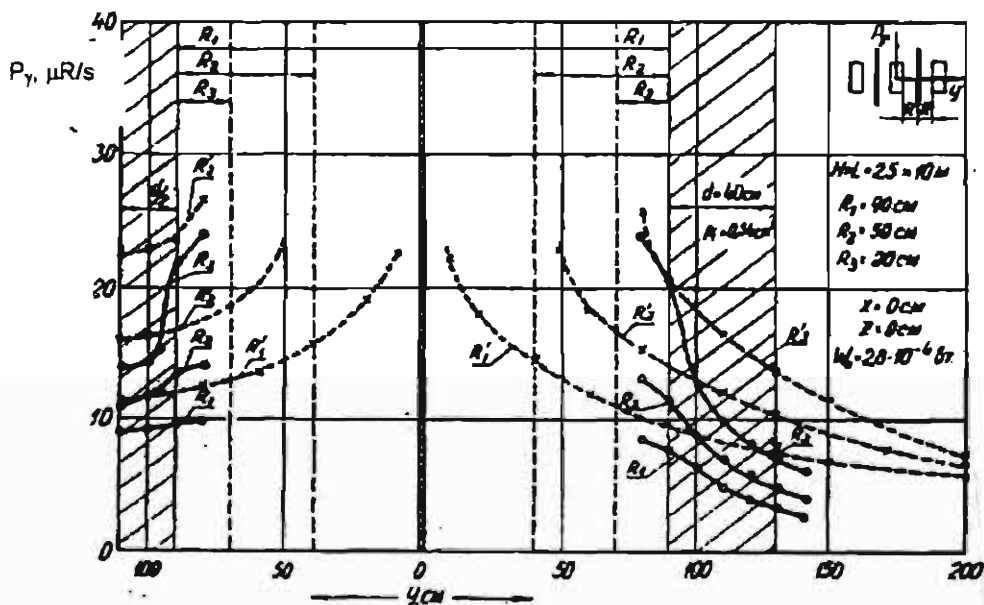
Izveidotā modeļkontūra principiālā shēma attēlota 19. zīmējumā. 20. un 21. zīmējumos attēloti JS ekspozīcijas dozu lauku sadalījumi liela izmēra koaksiālos cilindriskos un plaknes veida apstarotājos. Iegūto mērījumu rezultātus var izmantot, lai aprēķinātu nepieciešamo apsorbēto dozu un tās vienmērību apstarojamā materiālā, piem., polimēros.



19. zīm. Eksperimentālā iekārta lieljaudas γ -starojuma avotu modelēšanai.



20. zīm. JS dozas lauka sadalījums cilindriskā koaksiālā apstarotājā.

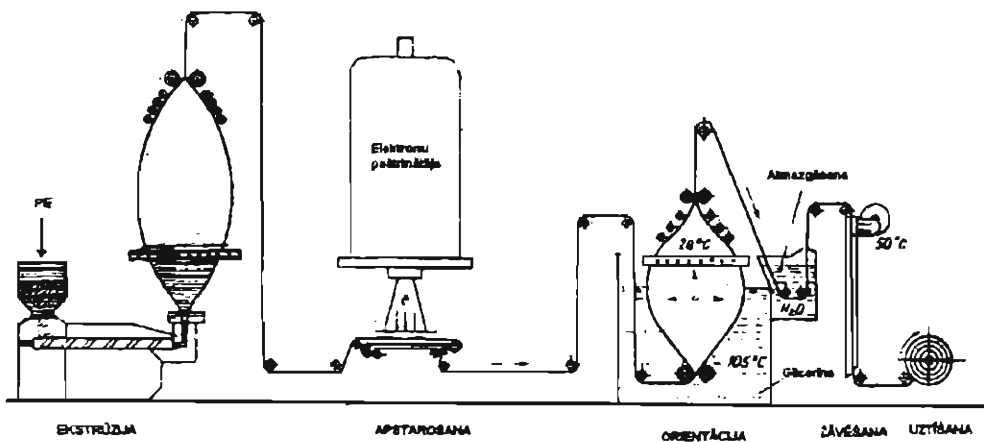


21. zīm. JS dozas lauka sadalījums plaknes veida apstarotājā



7. 2. Termonosēdplēves un lentes izveide

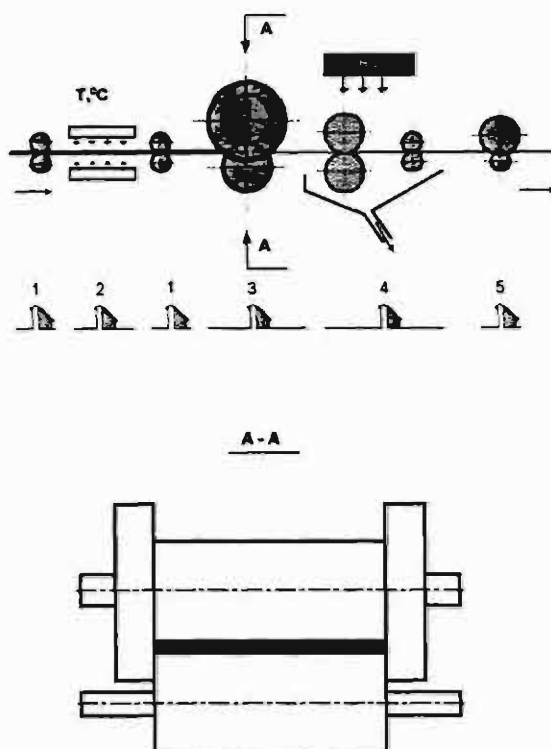
Termonosēdošas plēves iegūšanas pamatā ir apstarotas plēves divasīga orientācija, izmantojot izpūšanas metodi [25, 33, 35, 36, 43, 72, 75]. 22. zīmējumā parādīta termonosēdplēves iegūšanas principiālā shēma. Orientācijas ātrumi parasti tiek saskaņoti ar plēves apstarošanas ātrumu uz elektronu paātrinātāja.



22. zīm. Termonosēdplēves ieguves principiālā shēma.

Termonosēdlenti iegūst, ja apstaroto izejmateriālu lentes veidā (platums 100 līdz 200 mm, biezums līdz 4 mm) pēc uzkaršanās pakļauj vienasīgi virzītai orientācijai ar speciālu valču sistēmu palīdzību, pēc tam materiālu dzesē izometriskos apstākļos, fiksējot orientācijā ienestos parametrus [75]. Orientācijas (galveno) valču sistēma izveidota tādējādi, ka vienam no valčiem ir robežsiena, kas nepieļauj lentes orientāciju šķērsvirzienā, un orientācijas pakāpi nosaka attālums līdz valču spiedējvirsmām. Saturētājvalču sistēma nodrošina polimēra lentei jaunas (orientētas) struktūras fiksāciju dzesēšanas laikā.

Nospiedējvalču sistēma nodrošina liekā dzesēšanas aģenta atdalīšanu, bet kalibrējošo valču sistēma veic radiālo izmēru kalibrēšanu un virsmas profila (ja tas nepieciešams) veidošanu.

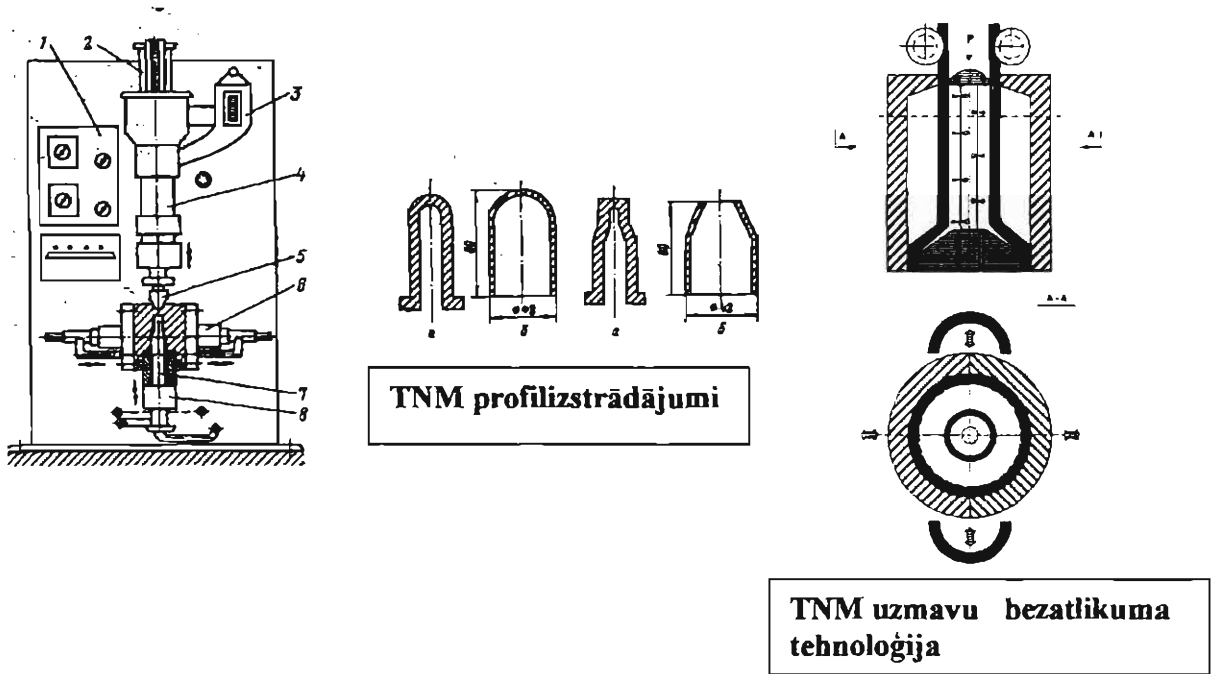


23. zīm. Termonosēdlentes ieguves shēma.

7. 3. Profilveida TNM un termonosēduzmavu ieguve

Profilveida TNM iegūst ar izpūšanas metožu palīdzību [64]. Patentēta ir bezatlikumu tehnoloģija termonosēduzmavu iegūšanai [78]. Ar šīs tehnoloģijas palīdzību var iegūt termonosēduznavas, kam orientācijas procesā neveidojas tehnoloģiskie galu atlikumi, pie tam vienlaicīgi var orientēt starpslāņa materiālu jebkurā temperatūras diapazonā, kas nepieciešams pamatmateriāla orientācijai. Ar minēto paņēmieni var veikt arī TNM iekšējā slāņa termooksidāciju, ja tas nepieciešams adhezīvo īpašību uzlabošanai [78]. Orientācijas ierīce sastāv no divvirzienu kustībā esošām karsēšanas un jaunās formas fiksācijas pusformām, kā arī izejmateriāla (polimēru cauruļvads, kas, piem., saīts rituļa veidā) transportēšanas, nepieciešamās caurules galu hermetizācijas un saspiesta gaisa padeves sistēmām. Saspiestais gaiss, kas tiek padots no cauruļvada rituļa sākuma

gala, izpūš formā uzkarsēto un orientācijai pakļaujamo izstrādājuma daļu. Pēc orientācijas attiecīgā izstrādājuma daļa tiek nogriezta, atstājot nelielu (orientētu) cauruļvada daļu, kas nepieciešama jaunam orientācijas ciklam (sk. shēmu).

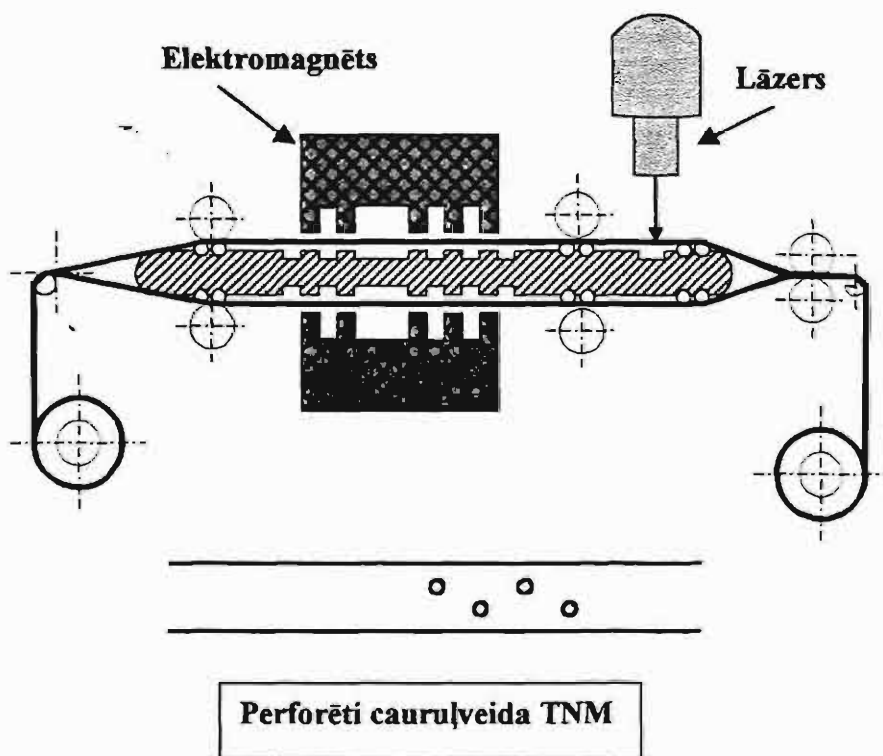


24. zīm. Termonosēdošu profilizstrādājumu ieguves shēmas.

Dažkārt nepieciešami cauruļveida TNM ar perforāciju, piem., ja izgatavo mikrorasināšanā pielietojamās šļūtenes, vai cauruļvadus irigācijas sistēmām. TNM priekšrocība ir tā, ka iespējams izgatavot agresīvās vidēs izturīgas, kompaktas un transportēšanai ērtas sistēmas. Šajā gadījumā apstarota polimēra cauruļvada orientāciju aizstāj ar saplacināšanu (to var darīt arī tad, ja sienu biezums ir salīdzinoši liels). Saplacināto cauruļvadu var ērti satīt ritulī. Montāžas laikā ar karstu saspiestu gaisu var atgūt cauruļvada iepriekšējo formu.

Nepieciešamo cauruļvadu perforāciju veic ar iekārtas palīdzību, kuras shēma attēlota 25. zīmējumā. Metode ir īpaši noderīga, ja cauruļvada sienu biezums nav liels (0,1 līdz 1 mm). Iekārta sastāv no cauruļveida izstrādājuma padeves mehānisma un perforācijas mezgla, kura pamatā ir lāzers, ar attiecīgu

optisko sistēmu. Padeves sistēma aprīkota ar serdeni atstarpes nodrošināšanai un magnetiskās saistības mezglu, kas uztur šo serdeni fiksētā stāvoklī.



25. zīm. Perforētu cauruļveida termonosēdizstrādājumu ieguve, izmantojot lāzertehniku.

SECINĀJUMI

- Radīta koncepcija par *iekšējo spriegumu, termorelaksācijas spriegumu un paliekošo tērmonosēdspēku* veidošanās mehānismu radiācijas vulkanizētās un orientētās heterogēnās polimērkompozītu sistēmās, kā arī teorētiskie pamati jaunu TNM iegūšanai no polimēru maisījumiem ar paaugstinātu adhezīvo aktivitāti, ķīmisko izturību agresīvās vidēs un paaugstinātā temperatūrā;
- Izstrādātas jaunas fizikālās pētījumu metodes, kas balstās uz ultraskaņas virsmas (Releja) viļņu modifikācijas – Lemba lieces viļņu izmantošanu *jonizējošā starojuma absorbētās dozas, sašūšanās pakāpes, pildvielu satura, orientācijas pakāpes un termorelaksācijas spriegumu* noteikšanai sašūtās polimēru sistēmās;
- Izpētītas ķīmiski un radiācijas vulkanizētu polimēru sistēmas, kas satur gan “tīras”, gan reciklētas izejvielas, šķidro kristālu polimērus, neorganiskās pildvielas, dažādu polimēru kausējumus u.c., kā arī pierādīta radiācijas modificēšanas priekšrocība, pamatojoties uz polimēru struktūras, morfoloģijas, adhezīvo, deformatīvo un ekspluatācijas īpašību pētījumu rezultātiem;
- Pierādīts, ka reciklēto polimēru gadījumos radiācijas vulkanizācija rada ne tikai klasisko šķērssaišu veidošanos starp makromolekulām, bet arī jaunu pārejošo molekulu veidošanos, saistot un “sašujot” savā starpā iepriekš destrukcijai pakļautos polimēra makromolekulu fragmentus, tādējādi atjaunojot materiāla elastību, triecienizturību u.c. fizikāli ķīmiskās un mehāniskās īpašības, resp., materiālu var atkārtoti lietot pārstrādē, orientēt un veidot TNM;
- Radīti praktiski priekšlikumi TNM (lentes, uznavu, citu profilveida izstrādājumu) ieguvei, balstoties uz bezatlikuma tehnoloģijas izveidi un pielietojot speciālus adhezīvi aktīvos polimēru starpslāņa materiālus;

- Izstrādāti principi, kas nodrošina jonizējošā starojuma (γ -starojuma un paātrināto elektronu) izmantošanu augstenerģētisko procesu tehnoloģijā, lietojot atomreaktora šķidro metālu kausējuma (In-Ga-Sn) radiācijas kontūra cilindriskos vai plaknes veida apstarotājus, kā arī elektronu paātrinātāju.

PUBLICĒTIE DARBI PAR HABILITĀCIJAS DARBA TĒMU:

1. *Kalkis V., Zicans J., Kalnins M., Bocoka T., Bledzki A.* Studies on Morphology, Rheological, Mechanical and Thermorelaxation properties of chemically and radiation modified Polyethylene/Ethylene-Propylene-Diene Copolymer Blends. Proceedings of the 12th Bratislava International IUPAC/EPF Conference on Polymers «Modified Polyolefins for advanced Polymeric Materials», Bratislava, Congress center, 1997, CL-18, 48.
2. *Kalkis V., Bocok T., Zicans J., Kalnins M.* Structure and properties of the thermoplastic elastomers on the base of high density polyethylene and rubber, Tarptautines konferencijās pranešumu medžiaga. Polymer chemistry and technology, Kauno, Technologija, 1997, 70.
3. *Kalkis V., Bocoka T., Zicans J., Kalnins M.* Dynamic thermoplastic elastomers based on blends of ethylene-diene-rubber and polyolefins, Workshop "Achievements of Tempus project JBP 06154", Riga, RTU, 1996, 42.
4. *Kalkis V., Zicans J., Bocoka T.* Termosēdoša adhezīvi aktīva termoplastu kompozīcija, Latvijas pat. piet. P-97-99 (poz. lēm. 28.05.97), 1997.
5. *Калькис В., Голдштейн А.* Способ получения поглощенной дозы ионизирующего излучения в сшивающихся полимерах, авт. свид. № 545181, 1976.
6. *Калькис В., Голдштейн А.* Способ получения поглощенной дозы ионизирующего излучения в сшивающихся полимерах, авт. свид. № 486576, 1976.
7. *Калькис В., Голдштейн А.* Способ определения поглощенной дозы ионизирующего излучения в композитных полимерах, авт. свид. №1099736, 1984.
8. *Калькис В., Голдштейн А.* Прибор ультразвукового контроля степени сшивания и степени ориентации при радиационном модифицировании полиэтиленовых изделий в непрерывном режиме на ускорителях электронов, Информ. лист. «Наука производству», Рига, ЛГУ, 1986.
9. *Калькис В., Голдштейн А.* Контроль некоторых качественных показателей термоусаживаемых полимерных муфт «Термобан», В сб.: Способы определения качества товаров народного потребления в процессе хранения, Рига, ЛГУ, 1989.

10. *Kaļķis V., Kalniņš M., Zicāns J.* Metode jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanai polimēros, kuri spēj sašūties, Latvijas patents, Nr. 11570, 1996.
11. *Kaļķis V., Kalniņš M., Zicāns J.* Metode jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanai polimēru kompozītu materiālos, Latvijas patents, Nr. 11571, 1996.
12. *Kaļķis V., Kalniņš M., Zicāns J.* Metode jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanai orientētos polimēros, Latvijas pat. piet. P-97-10 (poz. lēm. 06.06.97), 1997.
13. *Kalkis V., Bocoka T., Zicans J., Kalnins M.* Ultrasonic method for the determination of absorbed dose of irradiation and thermorelaxation stresses, Work-shop "Achievements of Tempus project JBP 06154", Riga, RTU, 1996, 40.
14. *Kalkis V., Zicans J., Kalnins M.* Ultrasonic method for the determination of absorbed dose of irradiation and thermorelaxation stresses in heat-shrincable polymer composites, The Polymer Processing Society, Europe/Africa region meeting Conference of Polymers processing, Gothenburg (Poster), 1997, 1.
15. *Kalkis V., Kalnins M., Zicans J.* Application of Ultrasonic method for the control of thermosetting materials, Mechanics of Composite Materials, 1997, vol. 33, 281.
16. *Kalkis V., Zicans J., Kalnins M., Bledzki A.* Use of acoustic methods for the determination of the absorbed dose and thermosetting qualities of oriented polymers modified by ionizing radiation, Die Angew. Macromol. Chem. (in press), 1988.
17. *Калькис В., Креслиньш Э., Муктпавел В.* Исследование образования анизотропной кристаллической фазы и ее плавления в термоусаживаемых материалах на основе радиационно-сшитых полиолефинов, В сб.: Модификация полимерных материалов, Рига, РПИ, 1981, 12.
18. *Калькис В., Раявее Э., Грантсберг А.* О некоторых механических свойствах ориентированной полиэтиленовой пленки, В сб.: Физико химические свойства конденсированных систем, Рига, ЛГУ, 1972, 67.
19. *Калькис В., Раявее Э., Нейманис Э., Грантсберг А.* Влияние температуры на обратимость деформации термоусадочной полиэтиленовой пленки, В сб.: Физико химические свойства конденсированных систем, Рига, ЛГУ, 1972, 79.
20. *Калькис В., Креслиньш Э.* Внутренние напряжения в термоусаживаемых материалах на основе радиационно сшитых полиолефинов, Тезисы докладов «Всесоюзная конференция по прикладной и теоретической радиационной химии», Обнинск, Наука, 1984, 191.
21. *Калькис В., Креслиньш Э., Осис Я., Нейманис Э., Креслия Л.* Об особенностях проявления напряжений термоусадки в рвдиационно-сшитом полиэтилене, Изв. АН Латв. ССР, 1979, 5, 564.

22. *Калькис В., Карливан В., Раявее Э. Янсон И.* Термо- светостабилизация облученной полиэтиленовой пленки, В сб.: Модификация полимерных материалов, Рига, Зинатне, 1972, III, 86.
23. *Калькис В., Карливан В., Янсон И., Раявее Э.* Эффективность некоторых антиоксидантов в процессах термоокислительной деструкции облученного полиэтилена. В сб.: Модификация полимерных материалов, Рига, Зинатне, 1972, III, 107.
24. *Калькис В., Карливан В., Янсон И., Раявее Э.* Термостабилизация облученного наполненного полиэтилена. В сб.: Модификация полимерных материалов, Рига, Зинатне, 1972, III, 100.
25. *Калькис В.* Радиационная технология модифицирования полиэтиленовой термоусаживаемой пленки, В сб.: Радиационное модифицирование полимеров, Рига, РПИ, 1972, 20.
26. *Калькис В., Томсон Э., Раявее Э., Диндун А.* Создание модельного радиационного контура РК-М1 для исследования дозных полей промышленных облучателей, Известия АН Латв ССР, сер. физ. и техн. наук, 1972, 6, 3
27. *Калькис В., Долацис Я., Раявее Э.* Исследование дозных полей гамма-излучения в реакционном объеме прототипа цилиндрических облучателей радиационных контуров, Известия АН Латв ССР, сер. физ. и техн. наук, 1972, 6, 16.
28. *Калькис В., Долацис Я., Раявее Э.* Исследование дозных полей гамма-излучения в реакционном объеме прототипа промышленных плоскостных облучателей для радиационного модифицирования полимерных материалов на радиационных контурах, Известия АН Латв ССР, сер. физ. и техн. наук, 1972, 6, 9.
29. *Калькис В., Браслиньш У., Раявее Э., Карлсон И., Нейманис Э.* О методе термоимпульсной сварки облученной полиэтиленовой пленки, В сб.: Физико химические свойства конденсированных систем, Рига, ЛГУ, 1972, 73.
30. *Калькис В., Метра А., Хожевец Д.* Применение метода меченных атомов для определения диффузии печатной краски в полиэтилене, В сб.: Материалы НТ конфер. «Новые исследования в области химии и химической технологии», Рига, РПИ, 1973, 15.
31. *Калькис В., Хожевец Д., Карливан В.* Печатные свойства облученного и ориентированного полиэтилена, В сб.: Материалы НТ конфер. «Обработка поверхности и декорирования полимеров», Таллин, ТПИ, 1973.
32. *Калькис В., Жожевец Д., Катшенок Л.* К вопросу о сорбции краски на алкидных основах при печати на полиэтилене, В сб.: Химия и химическая технология, Рига, Зинатне, 1973, 1, 107.

33. *Калькис В., Грантсберг А., Карлсон И., Нейманис Э.* Технология радиационного-химического модифицирования пленки «Термоплен», В сб.: Наука – производству, Рига, ЛГУ, 1974.
34. *Калькис В., Карлсон И., Нейманис Э.* Разработка и исследование прозрачных фотополупроводниковых слоев для целей фотопластической записи, Аннот. важнейших научно-исслед. работ ЛГУ, Рига, ЛГУ, 1974.
35. *Калькис В., Карлсон И., Нейманис Э., Стока И.* Получение радиационным способом термоусаживаемой полиэтиленовой пленки, Аннот. важнейших научно-исслед. работ ЛГУ, Рига, ЛГУ, 1974.
36. *Калькис В., Раявее Э., Перепекин В.* Разработка технологии для опытного производства радиационно-химически модифицированной термоусаживаемой пленки «Термоплен», Аннот. важнейших научно-исслед. работ ЛГУ, Рига, ЛГУ, 1974.
37. *Калькис В., Карлсон И., Нейманис Э.* Использование люминисцентных методов физико-химического анализа для изучения совместимости и стабилизирующих эффектов некоторых наполнителей облученного полиэтилена, Аннот. важнейших научно-исслед. работ ЛГУ, Рига, ЛГУ, 1974.
38. *Kaļķis V., Neimanis Ē., Karlsone I.* Lielmolekulāro savienojumu ieguves un un pārstrādes tehnoloģija, Rīga, LU, 1974.
39. *Калькис В.* Радиационная технология модифицирования полиолефиновой термоусаживаемой пленки, В сб.: Школа по радиационному модифицированию полиолефинов, Рига, 1972, 50.
40. *Калькис В., Хожевец Л., Карливан В., Метра А., Раявее Э.* Влияние гамма-излучения на адгезию печатной краски к наполненному полиэтилену, В сб.: Химия и химическая технология, Рига, Зинатне, 1975, 3,
41. *Калькис В., Грантсберг А.* Сорбция и перенос соляной кислоты в радиационно-химически модифицированных полиэтиленовых композитах, Труды 1-ой межвузовской конференции «Химия и физика твердого тела», Москва, ВИНТИ, деп. № 3479, 1975, 215.
42. *Калькис В., Цицанс Я., Грансберг А., Креслиньш Э.* Исследование влияния агрессивных сред на полимерное покрытие металлопласта «Стапен» в напряженном состоянии ультразвуковым методом, Труды 1-ой межвузовской конференции «Химия и физика твердого тела», Москва, ВИНТИ, деп. № 2731, 1975, 205.
43. *Калькис В., Грантсберг А., Нейманис Э., Лиена Г.* Разработка технологии и оснастки для изготовления термоусаживающихся фасонных изделий из радиационно-сшитых полиолефинов, Инф. Лист. «Наука – производству», Рига, ЛГУ, 1975.

44. Калькис В., Грантсберг А. Диффузия соляной кислоты в наполненном облученном полиэтилене, Тезисы докладов 2^{ой} Всесоюзной конфер. молодых ученых по радиационной химии Обнинск, 1975.
45. Калькис В., Грантсберг А., Страздс Э. Влияние наполнителей на сорбцию системы HCl – H₂O в радиационно-модифицированных полиэтиленовых композитах, Тезисы докладов Всесоюзного совещания «Воздействие ионизирующего излучения на гетерогенные системы», М., Наука, 1976.
46. Калькис В., Торнер Р., Панадий О., Брагинский Р., Финкель Э. Изоляционная композиция, авт. св. № 538559, 1976.
47. Калькис В., Грантсберг А. Метод комплексного исследования сорбции двухкомпонентного пенетранта полимерами с помощью меченных атомов, Известия АН Латв ССР, сер. химическая, 1977, 5,
48. Калькис В., Грантсберг А., Нейманис Э., Миктанова Д. Сорбция соляной кислоты в системе полиэтилен – тальк, Известия АН Латв ССР, сер. химическая, 1977, 5, 531.
49. Калькис В., Нейманис Э. Исследование механизмов радиационно-химических процессов в полимерах, разработка технологии получения композитных материалов, В сб.: Результаты научных исследований, Рига, ЛГУ, 1977.
50. Калькис В., Грантсберг А., Нейманис Э., Креслинъш Э. Влияние некоторых наполнителей на химические и терморелаксационные свойства полиэтиленовых композитов, Тезисы докладов межотрас. координ. Совещания «Производство и применение упаковки из термоусадочных пленок Калуга, ВНИИЭКТУ, 1977.
51. Калькис В., Грантсберг А., Велическис А., Ансонс Д. О влиянии сорбции водных растворов поверхностно активного вещества ОП – 7 на физико-механические свойства полиэтилена, Тезисы докладов первой конференции молодых специалистов по механике полимеров, Рига, Зинатне, 1977.
52. Калькис В., Грантсберг А., Нейманис Э. Физико-химические свойства полиэтиленовых композитов, содержащих Al₂O₃ и AlOOH, Тезисы докладов первой конференции молодых специалистов по механике полимеров, Рига, Зинатне, 1977.
53. Калькис В., Креслинъш Э., Нейманис Э. Исследование старения изделий из полиэтилена в напряженно-деформированном состоянии в агрессивных средах акустическим методом, Тезисы докладов первой конференции молодых специалистов по механике полимеров, Рига, Зинатне, 1977.
54. Калькис В., Грантсберг А., Нейманис Э., Ансонс Д. Влияние некоторых агрессивных сред на гетерогенные полиэтиленовые композиты, Тезисы докладов 7^{ой} научно-технич. конференции «Физика и механика металлополимеров», Гомель, 1977.

55. Калькис В., Грантсберг А., Креслиньш Э. Исследование влияния агрессивных сред на покрытие металлопласта в нагретом состоянии ультразвуковым методом, Тезисы докладов 7^{ой} научно-технич. конференции «Физика и механика металлополимеров», Гомель, 1977.
56. Калькис В., Грантсберг А., Креслиньш Э., Осис Я., Нейманис Э. Влияние некоторых параметров ориентирования на силу термоусадки радиационно модифицированного полиэтилена, Тезисы докладов 7^{ой} научно-технич. конференции «Физика и механика металлополимеров», Гомель, 1977.
57. Калькис В., Грантсберг А., Ансонс Д., Нейманис Э., Кантс Л. Влияние наполнителей на сорбцию и перенос системы HCl – H₂O в полиэтиленовых композитах, Тезисы докладов III Всесоюзной конфер. «Диффузные явления в полимерах», Рига, РПИ, 1977.
58. Калькис В., Грантсберг А., Ансонс Д., Локенбаха М. Влияние радиационно-химического модифицирования полиэтиленовых композитов на сорбцию и перенос системы HCl – H₂O, Тезисы докладов III Всесоюзной конфер. «Диффузные явления в полимерах», Рига, РПИ, 1977.
59. Калькис В., Нейманис Э. Разработка технологии и оборудования для получения термоусаживаемых бандажей для ссоединения воздухопроводов, Тезисы докладов конференции «Пути развития санитарно-технических работ в организациях Прибалтики и Белоруссии», Рига, ЛатНИИИИТ, 1978.
60. Калькис В., Креслиньш Э., Осис Я., Нейманис Э. Об особенностях проявления напряжений терморелаксации в радиационно-сшитом полиэтилене, Тезисы докладов Симпозиума по радиационной химии, Тбилиси, Мещнирева, 1978.
61. Калькис В., Грантсберг А., Ансонс Д., Нейманис Э. О диффузии водных растворов соляной кислоты в радиационно-химически модифицированном полиэтилене, Тезисы докладов Симпозиума по радиационной химии, Тбилиси, Мещнирева, 1978.
62. Калькис В. Использование термоусаживаемых изделий из облученного полиэтилена в строительстве, В сб.: Информационные сообщения НИИ строительства ЛССР, Рига, Минстрой, 1978, 6.
63. Калькис В., Нейманис Э. Изделия из облученного полиэтилена, Наука и техника, 1979, 5.
64. Калькис В., Финкель Э., Нейманис Э., Торнер Р. Термоусаживаемые изделия из радиационно сшитого полиэтилена, Пластические массы, 1979, 5, 31.
65. Калькис В., Голдштейн А., Креслиньш Э., Нейманис Э. Способ определения силы термоусадки ориентированных полимеров, авт. свид. № 675355, 1979.

66. *Калькис В.* Термоусаживающиеся изделия из радиационно спитого полиэтилена, Тезисы докладов на Сессии радиационной химии Научного Совета по химии высоких энергий, АН СССР, Обнинск, 1982.
67. *Калькис В., Креслинш Э., Грантсберг А., Лерумс И.* Создание термоусаживаемых изделий из радиационно-химически спитого полиэтилена, Материалы 5^{ой} респ. Выставки научных работ ученых вузов, Рига, ЛГУ, 1983.
68. *Калькис В., Креслина Л., Яунземе А.* Привитая сополимеризация акриловой кислоты к радиационно-химически модифицированному ПЭНП, Тезисы докладов «Всесоюзная конференция по прикладной и теоретической радиационной химии», Обнинск, Наука, 1984, 192.
69. *Калькис В.* Разработка опытно-промышленной технологии изготовления термоусаживаемых бандажей из радиационно-химически спитого полиэтилена, Доклады Всесоюзного совещания по химии полимеров Минхимпрома, Минвузов и Академии Наук СССР, Суздаль, 1985.
70. *Калькис В., Голдштейн А., Креслинш Э., Граудинш У.* Опытнo-промышленная технология получения термоусаживаемых муфт и бандажей типа «ТЕРМОБАН» на базе РХМ полиэтилена, Информ. лист., «Наука – производству», Рига, ЛГУ, 1986.
71. *Калькис В., Голдштейн А., Креслинш Э., Граудинш У.* Разработка технологии получения и исследование эксплуатационных свойств термоусаживаемых муфт на базе РХМ полиэтилена для соединения трубопроводов водоснабжения и канализации, Информ. лист., Совета по механизации сельского хозяйства РСФСР, Москва, 1986.
72. *Калькис В., Голдштейн А., Граудинш У.* Способ получения термоусаживаемых муфт «Термобан» на основе полиэтилена низкой плотности, авт. свид., № 1463499, 1988.
73. *Калькис В., Голдштейн А., Бриеде М., Виднере М.* Исследование адгезии полиэтилена к алюминию ультразвуковым методом, В сб.: Способы определения качества товаров народного потребления в процессе хранения, Рига, ЛГУ, 1989, 20.
74. *Kaļķis V., Kalniņš M., Zicāns J.* Metode termorelaksācijas spriegumu un termonosēdspēku noteikšanai orientētos polimēros, Latvijas patents, Nr. 11569, 1996.
75. *Kaļķis V., Kalniņš M., Zicāns J.* Metode un ierīce termonosēdošas polimēru lentes iegūšanai, Latvijas pat. piet. P-96-138 (poz. lēm. 26.11.96), 1996.
76. *Kaļķis V., Zicāns J.* Ierīce polimēru materiālu perforēšanai, Latvijas pat. piet. P-96-139 (poz. lēm. 26.11.96), 1996.
77. *Kaļķis V., Strazds J.* Termoplastu kompozīcija, Latvijas pat. piet. P-96-195 (poz. lēm. 26.11.96), 1996.
78. *Kaļķis V., Kalniņš M., Zicāns J.* Metode un ierīce adhezīvi aktīvas polimēru termonosēduznavas iegūšanai, Latvijas pat. piet. P-96-200 (poz. lēm. 26.11.96), 1996.

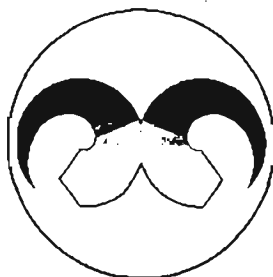
79. *Kalkis V., Viksne A., Zicans J.* Heat shrincable film on the base of modified polyolefin Waste, Work-shop "Achievements of Tempus project JBP 06154", Riga, RTU, 1996, 34.
80. *Kalkis V., Viksne A., Zicans J.* Thermoshrinkable films based on recycled polymers, Tarptautines konferencijos pranešimu medžiaga. Organine Chemija. Kauno, Technologia, 1996, 51.
81. *Kalkis V., Bocok T., Zicans J., Kalnins M.* Dynamic thermoelastoplasts based on rubber EPDM and polyolefins, Tarptautines konferencijos pranešimu medžiaga. Organine Chemija. Kauno, Techologia, 1996, 31.
82. *Kalkis V., Viksne A., Zicans J., Bledzki A.* Heat-shrinkable films based on polyolefin waste, Die Angew. Macromol. Chem. , 1997, **249**, 151.
83. *Калькис В., Алкснис А., Грантсбергс А., Анцэнс Г.* Вотополимеризующая композиция, авт. св. № 976787, 1982.

THE POLYMER
PROCESSING
SOCIETY

PRELIMINARY PROGRAM

**EUROPE/AFRICA REGION MEETING
GOTHENBURG, SWEDEN
August 19-21, 1997**

Conference of Polymer Processing



Organized by

**Chalmers University of Technology
Department of Polymeric Materials
Gothenburg, Sweden**

The conference is arranged in collaboration with

Faculty of Technology Zlín
Helsinki University of Technology
Luleå University of Technology
Norwegian University of Science and Technology
SINTEF
Swedish Institute for Fibre and Polymer Research
Swedish National Testing and Research Institute
Technical University of Denmark

Invitation Message

On behalf of the Conference Committee of the PPS Europe/Africa Regional Meeting 1997, we would like to invite engineers and scientists working in the fields of polymer processing, both in academia and industry worldwide, to participate in the regional meeting, which will be held August 19th to August 21st, 1997 at Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden.

The Polymer Processing Society (PPS)

The PPS was founded in March 1985 in Akron, Ohio, USA. The goal of the PPS, as embodied in its constitution, is to foster scientific understanding and technical innovation in polymer processing. In addition to the annual conferences, the PPS activities include the arrangement of regional and local meetings in various parts of the world, publication of the journal "*International Polymer Processing*" and sponsorship of educational seminars.

Membership of the PPS is open to all individuals who feel the activities of the society advance their professional development. Members receive the Journal, *free of charge*, and attend the meetings at reduced fees. The annual membership fee is \$ 65 US.

Meeting Location

Gothenburg is easy to access by air. The Gothenburg International Airport is about half an hour from the meeting site and hotels. Chalmers University of Technology in Gothenburg on the west coast of Sweden - where this meeting is to be held - was founded in 1829. It offers 4.5 year MSc programmes in all principal fields of technology and in architecture as well as shorter BEng programmes. PhD degrees and the intermediate degree of Licentiate are also awarded. Two thirds of Chalmers' annual turnover is spent on research activities of both basic and applied nature.

Since the 1st of July 1994 Chalmers is a foundation university.

The PPS-meeting will take place in the halls of the School of Mechanical and Vehicular Engineering at Hörsalsvägen 7.

Technical Program

A list of symposia and symposia organizers is summarized below:

1. Extrusion Processes

Ion Postoaca, Lund, Sweden
Anthony J. Ryan, Manchester, UK
Petr Sáha, Zlín, Czech Republic
Bruno Vergnes, Paris, France

2. Compounding, Blending, Reactive Extrusion

Hans Bertilsson, Gothenburg, Sweden
Paula Moldenaers, Leuven, Belgium
Jukka V. Seppälä, Helsinki, Finland
Arthur N. Wilkinson, Manchester, UK

3. Moulding Processes

Valeriu V. Jinescu, Bucharest, Romania
Carl Klason, Gothenburg, Sweden
G.W.M. Peters, Eindhoven, Netherlands

4. Rheology and Rheometry

Jørgen H. Lyngaae-Jørgensen, Copenhagen, Denmark
Takeshi Kitano, Tsukuba, Japan
Alexander Ya. Malkin, Moscow, Russia

5. Mathematical Modelling

Staffan Toll, Gothenburg, Sweden
Giuseppe Titomanlio, Salerno, Italy
John Vlachopoulos, Hamilton, Canada

6. Composite Processes

Lars Berglund, Luleå, Sweden
Jan-A Månsson, Lausanne, Switzerland

7. Recycling Processes

Antal Boldizar, Borås, Sweden
Francesco P. La Mantia, Palermo, Italy
Hroar R. Skov, Copenhagen, Denmark

8. Rubber Processing

Bengt Stenberg, Stockholm, Sweden
Sture Persson, Ersmark, Sweden
Jan Asplund, Trelleborg, Sweden

Wednesday - Poster Session B

Symposium: Rheology and Rheometry #4

- 4:p:1 Rheology and Short Fibre Composites: Theory and Experience. A. Ait-Kadi
- 4:p:2 Relationship Between Polymer Structure and Rheology T. Borg, E. J. Pääkkönen
- 4:p:3 Peculiarities of Rheological Behavior of Modified Polyolefines I. Yu. Gorbunova, M.L. Kerber, S.I. Vladimirova
- 4:p:4 Development in On-Line Rheometry for Polymer Processing N. Gustavsson
- 4:p:5 The Use of Rheology in Polymer Development E.-L. Heino
- 4:p:6 Some Difficulties in Estimating Reliable Rheological Behaviour of S-PVC E.L. Hinrichsen
- 4:p:7 Recoverable Compliance of LDPE and LLDPE Melts J. Kaschta, C. Gabriel, H. Münstedt
- 4:p:8 Viscosity of a Molten Bisphenol-A Epoxy Resin and Factors Determining It A. Kastanek, M. Bohdanecky
- 4:p:9 Influence of some low molecular weight Organic Substances on Pressure Oscillations in High Density Polyethylene Capillary Flow L. Keyslarová, J. Kubát, P. Sába
- 4:p:10 Rheological Properties of High Density Polyethylene/Paraffin Systems T. Kitano, H. Sun, M. Ahamad
- 4:p:11 Impregnation of Unwoven Material by Polymers with Yield Stress V. Kulichikhin, S. Kotomin, S. Antonov, G. Kulichikhin, M. Kerber
- 4:p:11 Evaluation of Rheological Properties of Non-Newtonian Fluids in Internal Mixers: An Indirect Method Based on Power Law Model J.G. Malleme, R. R. Soberanis
- 4:p:12 Effect of Filler Concentration on the Elasticity of Filled Polypropylene Melts J. Mikesova, I. Fortelny
- 4:p:13 Flow Visualisation of Polymer Melts Using a Variable Geometry Cell C. Nakason, M. Kamala, M. Martyn, P. Olley, C. Parminter, P.D. Coates
- 4:p:14 Crystallisation from the Melt at High Supercooling in Finely Dispersing Polymer Blends: Viscoelastic Study L. Pesneau, P. Cassagnau, R. Fulchiron, A. Michel
- 4:p:15 Rheological properties of SMC During non Iso-thermal Compression Moulding C.F. Vahlund, B.R. Gebart
- 4:p:16 The Use of Differential Scanning Calorimetry (DSC) towards Parameters Describing Physical Ageing J. Vernel, R. Rychwalski, J.M. Hutchinson
- 4:p:17 In Line, On Line and Off Line Rheometry of Filled Polyethylene Melts M. Woodhead, A.L. Kelly, P.D. Coates
- 4:p:18 Control of Rheological and Mechanical Properties of Polyacrylate Blends D.N. Yemelyanov, V.A. Myachev
- 4:p:19 Rheological Behaviour of Metal Powder Suspensions at High Shear Rates B. Zdrzilová, P. Sába, T. Kitano, J. Becker
- 4:p:20 Rheokinetical Behaviour of Melamine-Formaldehyde Resins P.-O. Hagstrand, C. Klason, L. Svensson

Symposium: Composite Processes #6

- 6:p:1 Ultrasonic Method for the determination of Absorbed Dose off irradiation and Thermorelaxation Stresses in Heat-Shrinkable Polymer Composites V. Kalkis, J. Zicans, M. Kalnins
- 6:p:2 Prediction of Anisotropic Properties of Short-Fibre Reinforced Composites A. Larsen
- 6:p:3 Composites on the Base of Thermoplastic Polymers and Disperse Wood Waste S.M. Maskavs, M. Kalnins, S. Reikmane
- 6:p:4 Continuous Fiber Impregnated Thermoplastic Composites: Prepregging and Processing M. Nasir, A. Shahnou, M. Mariani
- 6:p:5 Effect of Processing Condition on Electrical Properties and their Thermal Stability for Three Component Composites Polymer-Barium Titanate-Carbon Black A.T. Ponomarenko, I.A. Tchmutin, V.G. Shevchenko, C. Klason, D. McQueen
- 6:p:7 Producing of Ultra-High-Molecular-Weight-Polyethylene Based Highly Loaded Functional Materials LN. Ponomarev, O.A. Lapshova, M.L. Kerber, E.S. Grinenko
- 6:p:8 Processing and Characterization of Highly Filled Composite Fibers V.G. Shevchenko, A.T. Ponomarenko, A.V. Buts, N.E. Kazantseva, I.A. Tchmutin, C. Klason
- 6:p:9 Polymer Compositions of Biocide Effect D.N. Yemelyanov, Z.G. Chernoukova, N.Yu. Novospasskaya, I.P. Lisova, A.I. Charov
- 6:p:10 Molecular Structure and Physical Properties of an Epoxy/Bismaleimide IPN System P. Musto, E. Martuscelli, G. Ragosta, P. Russo, G. Scarfini

Symposium: Recycling Processes #7

- 7:p:1 Utilization of Plastic Wastes: HDPE C. Albano, G. Sánchez, A. Ismayel
- 7:p:2 Plastic Wastes Recycling: LDPE C. Albano, R. Sciamanna, A. Ramos, A. Silveira

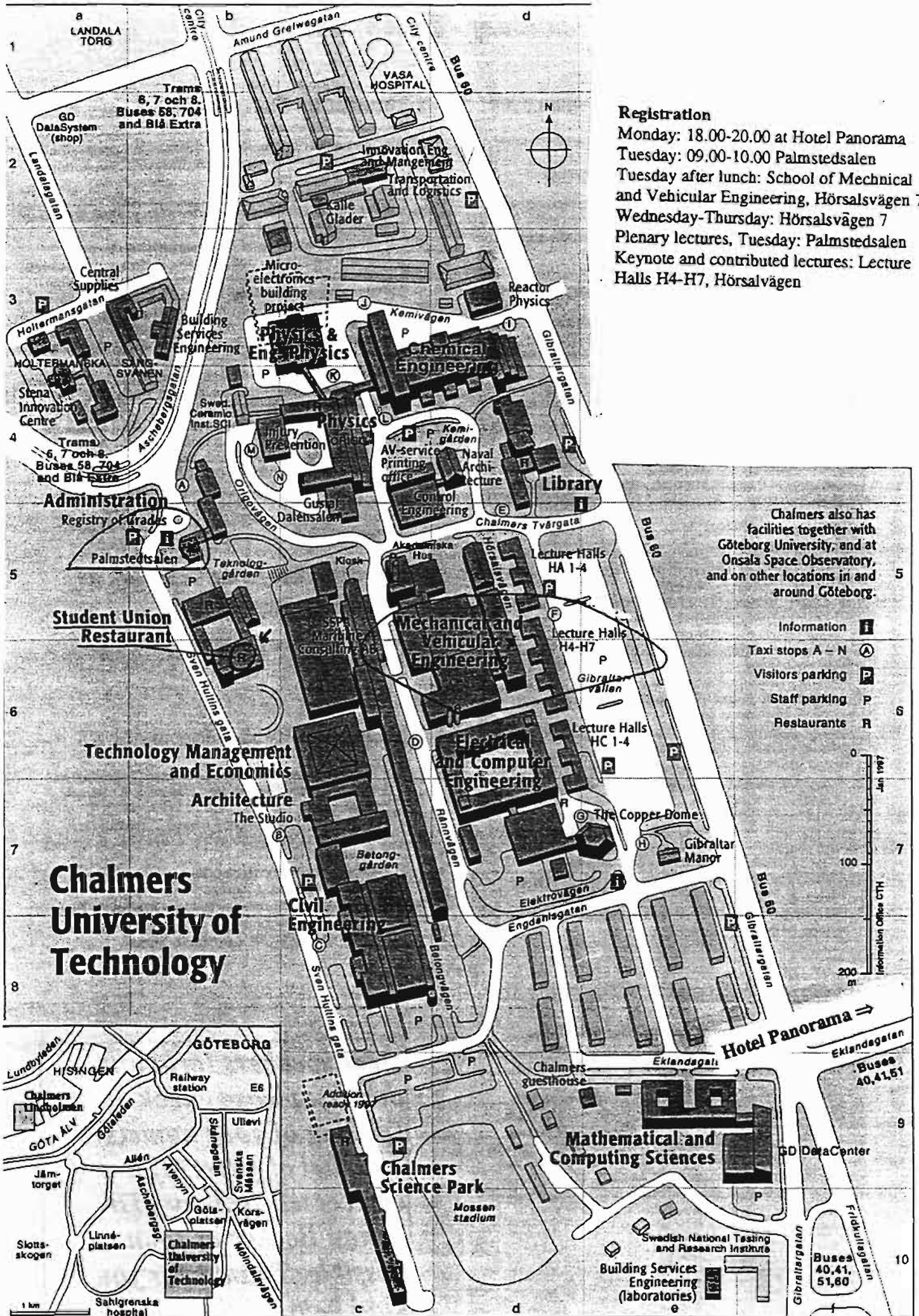
Symposium: Rubber Processing #8

- 8:p:1 Electro- and Magnetorheology, Electroset Technology and Dielectrophoretical Assemblage P. Norberg, B.t Stenberg, J. Asplund
- 8:p:2 High Pressure Vulcanisation - a Novel Technique for Crosslinking of Rubber Materials M. Bellander, B. Stenberg, S. Persson
- 8:p:3 An Elektrorheological Damper Prototype P. Nordberg, B. Stenberg, M. Lizell, J. Asplund
- 8:p:4 Some Aspects of Polymer and Rubber Grinding E. Prut
- 8:p:5 Influence of Rubber Properties on the Structure of Thermoplastic Elastomers E. Prut, N. Yerina

Symposium: Mathematical Modelling #5

- 5:p:1 On a Nonlinear Differential Equation in Polymer Physics M. Fialka, S. Vasút
- 5:p:2 3D Simulation on Twin-screw Extruders. K. Funatsu, L. Lai, M. Yoshinaga
- 5:p:3 On Modelling Adhesion Monofibre-Thermoplast Contact Using AFM-Data V.V. Meshkov, S.A. Chizhik, A.I. Sviridenok
- 5:p:4 Flow Visualization and Finite Element Simulation of Polymer Flow in a Stacked-Type Spiral Die J. Pendikoufias, C. Tzoganakis
- 5:p:5 Modeling of the Crystallization Kinetics of Non-Degraded and Degraded Polymer R. Sciamanna, C. Albano, E. Mora, S. Parada
- 5:p:6 Nonlinear Phenomenological Description of Polymeric Fluids by a Simple Constitutive Equation Y. Seo

Dear speakers (oral and poster): please check spelling of your name(s) and titel of paper. If not correct tell secretary Dr. Johan Becker as soon as possible. Thanks for you kind help.

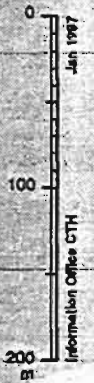


Registration

Monday: 18.00-20.00 at Hotel Panorama
 Tuesday: 09.00-10.00 Palmstedsalen
 Tuesday after lunch: School of Mechanical and Vehicular Engineering, Hörsalsvägen 7
 Wednesday-Thursday: Hörsalsvägen 7
 Plenary lectures, Tuesday: Palmstedsalen
 Keynote and contributed lectures: Lecture Halls H4-H7, Hörsalsvägen

Chalmers also has facilities together with Göteborg University, and at Onsala Space Observatory, and on other locations in and around Göteborg.

- Information **I**
- Taxi stops A - N **A**
- Visitors parking **P**
- Staff parking **P**
- Restaurants **R**



Hotel Panorama →

Buses 40,41,51

GD DataCenter

Buses 40,41, 51,60

ULTRASONIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF ABSORBED DOSE OFF IRRADIATION AND THERMORELAXATION STRESSES IN HEAT-SHRINCABLE POLYMER COMPOSITES

V. Kalkis

Faculty of Chemistry, University of Latvia, Valdemara str.48, LV-1013, Riga

M. Kalnins, J. Zicans

Polymer Material Institute, Riga Technical University, Azencs str.14, LV-1013,Riga
LATVIA

Introduction

Thermosetting materials obtained by radiation cross-linking are very popular and widely used in various branches of technique: contractible films and belts for packaging, profiles (couplings, sleeves and bandages for connection of pipes, electric cables etc.) and so on. [1].

Thermosetting materials are mainly formed of cross-linked crystallizable polymers, mostly of polyolefins and their compositions by orientation of certain object at elevated temperature (close to melting temperature) and subsequent cooling to room temperature at the isometric conditions.

Determination of several important characteristics is necessary in the course of investigation of various stages of formation of thermosetting materials and also for control of technological process of thermosetting materials production. These are: value of actually absorbed dose of ionizing radiation, cross-linking degree and thermosetting qualities (thermosetting force, its durability in certain period of time in certain environment).

Various distinctive methods are traditionally used for determination of each of the characteristics mentioned above. Most of them are mechanically or chemically destructive, require different shape and size of samples and are comparatively labour and time-consuming.

The proposed *nondestructive ultrasonic acoustic method* is based on the well-known correlation between the mode and velocity of propagation of ultra-sonic (US) waves and fundamental structural characteristics of the medium (in our case – of the polymer), mainly specificity of intramolecular interaction and degree of ordering of macromolecules [2,3].

Results and Discussion

Unstabilized low-density polyethylene (PE) of trade mark 108-02-20 (obtained of Novopolock Chemical Enterprise) and irradiated by Co^{60} γ -radiation (up to absorbed doses D_{abs} – 500 kGy) was used. Samples (thickness: 0,5-1,0 mm) were formed from PE pallets by simple pressing in window type mold at the temperature 423 K under the pressure 5 MPa for 3 min.

In a case of surface throughsounding the rate of propagation of flexural (Lamb) ultrasonic impulse waves C_f was measured by special piezotransducers-concentrators with exponential waveguids and point contact. The characteristic frequency of piezotransducers $f_0=60$ kHz [3].

Experimental data of the variation of propagation rate C_f with absorbed dose D_{abs} are plotted in Figure 1a. The increase of C_f values with D_{abs} undoubtedly is due to the increase of cross-linking degree of polymer, which is determined by gel-fraction content φ_{gel} (Fig 1b). As evident from the Figure 1c, correlation of the wave propagation velocity is close to linear:

$$(C_f - C_{f_0}) = 1.65 \varphi_{gel}$$

where C_{f_0} – is respective value of the propagation rate for initial PE. Respective calibration curves $C_f(D_{abs})$ and $\varphi_{gel}(D_{abs})$ are necessary.

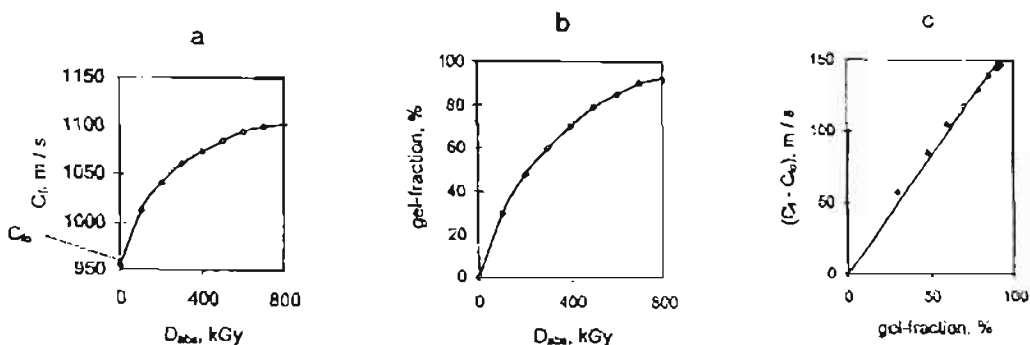


Fig.1. Variation of the rate of velocity of US flexural waves propagation C_f with the absorbed dose D_{abs} of γ -radiation (a), correlation between content of gel-fraction φ_{gel} and D_{abs} (b) and correlation between the C_f and φ_{gel} .

The method also can be used to determine the absorbed dose of radiation cross-linked filled PE.

Precise determination of absorbed dose of cross-linked filled polymer by direct measurement of gel-fraction is rather impossible. The reason is a decrease of chemical (energetic) output G of cross-linking reactions with increase in content of filler particles. As a result the formation of cross-links is hindered, additional chemical

bonds form between polymer and filler, as well as change output of radiolysis products take place. Variation of C_f values with inorganic filler content ψ_{fi} for several levels of D_{abs} allow to determine the function:

$$C_f = C_f^*(D_{abs}) - k(D_{abs})\psi_{fi}$$

where $C_f^*(D_{abs})$ is the C_f value for unfilled polymer at certain D_{abs} ; $k(D_{abs})$ is empirical constant. The dependence of k on D_{abs} can be satisfactorily approximated by simple equation (see Fig.2):

$$k(D_{abs}) = k^* - \gamma D_{abs}$$

where k^* and γ - again empirical constants (if the component is talc - $k^* = 18.5$ (m/s)/%; $\gamma = 17.8 \times 10^{-3}$ (m/s)/kGy).

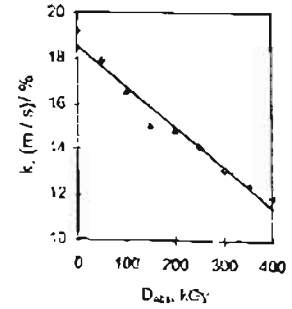


Fig.2. Variation of the constant k with absorbed dose.

The **thermorelaxation stresses** σ_{TR} are the result of internal stresses in oriented macromolecules due to thermal disorientation by heating (setting the orientated polymer in this case) in isometric conditions.

Particularly expressive and great these stresses are in case when orientation of polymer material previously was carried out at the temperature which is smaller than melting temperature of crystalline part.

If the heating is continued after melting point of crystalline part (in isometric conditions) remained stress determine a thermosetting force which is characteristic for cross-linked amorphous part of polymer. Figure 3 shows the form of σ_{TR} carried out by static method. There is sharp growth of σ_{TR} , the maximum value of σ_{TR} is reached at the temperature below the melting temperature of PE. Further increase of the temperature leads to drop of σ_{TR} due to increase of rate of stress relaxation.

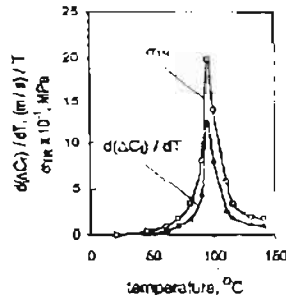


Fig.3. Temperature dependence of thermorelaxation stresses σ_{TR} and of temperature derivative of the ΔC_f $\{d(\Delta C_f)/dT\}$.

From experimental curves of temperature dependence of C_f for unoriented (C_{fi}) and oriented (C_{for}) PE samples (Fig.4a) is possible to calculate the change of US wave propagation velocity due to formation of thermorelaxation stresses as a temperature function of respective difference $\Delta C_f = C_{for} - C_{fi}$ (Fig.4b). C_{for} value was determined in isometric conditions. The temperature function of the temperature derivative of the ΔC_f $\{d(\Delta C_f)/dT\}$ is coincident with the experimental temperature curve of σ_{TR} (compare respective curves in Fig.3.). There is acceptable correlation between respective values of $\{d(\Delta C_f)/dT\}$ and σ_{TR} (Fig.4c).

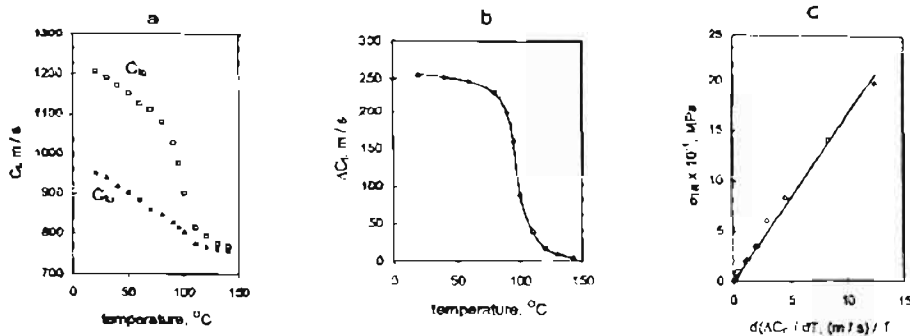


Fig.4. Variation of the velocity of US flexural waves propagation for irradiated unoriented (C_{fi}) and oriented (C_{for}) polyethylene samples with the temperature by heating in isometric conditions (a); variation of the difference $\Delta C_f = C_{for} - C_{fi}$ with the temperature in the same conditions (b); correlation between respective $d(\Delta C_f)/dT$ and σ_{TR} values.

Consequently the acoustic method can be successfully used also for the experimental determination of thermosetting stresses by use of corresponding calibration curves. It should be noted that on this stage of studies the physical sense of this correlation remains uncertain.

References

1. Dole M. *J. Macromol. Sci.*, vol. A15, No. 7, 1403-1409 (1981).
2. Perepecko I. *Acoustic methods for investigation of polymers*, Moscow, 295 p. (1973).
3. Dzenis V. Application of the ultrasonic transducers with the point contact. Riga, 258 p. (1987).

PROCEEDINGS

of the 12th Bratislava International IUPAC/EPF Conference on Polymers

**MODIFIED POLYOLEFINS
FOR ADVANCED POLYMERIC MATERIALS**

held under the auspices of

International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
European Polymer Federation (EPF)
Slovak Chemical Society (SCS)
Slovak Society of Industrial Chemistry

Organized by: Polymer Institute, Slovak Academy of Sciences
Bratislava, Slovak Republic

August 25-28, 1997
Congress Center of Foreign Affairs
Bratislava, Slovak Republic

12th Bratislava IUPAC/EPF International Conference on Polymers
MODIFIED POLYOLEFINS FOR ADVANCED POLYMERIC MATERIALS
August 25-28, 1997, BRATISLAVA, Slovak Republic

Bratislava, July 10, 1997

Dear Prof./Dr. ZIKANS,

On behalf of the Organizing Committee, we are pleased to inform you that your contribution entitled
**STUDIES OF MORPHOLOGY, RHEOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMORELAXATION
PROPERTIES OF CHEMICALLY AND RADIATION MODIFIED POLYETHYLENE/ETHYLENE-
PROPYLENE-DIENE COPOLYMER BLENDS**

by authors: *J. ZICANS, M. KALNINS, T. BOCOKA, V. KALKIS AND A. BLEDZKI*

has been accepted as a

Contributed lecture



CL-18

Poster



In the Programme, it is scheduled for August 27, 1997 at 12.00 - 12.20 p.m.

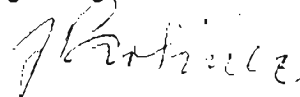
Oral presentations are 20 minutes (15 minutes lecture and 5 minutes for discussion). Speakers using slides should arrive 30 minutes earlier to load this slides. Session room is equipped with an overhead projector and a 35 mm slide projector.

The posters are to be mounted in the morning of the day of corresponding Poster Session.

Main lecture will be published in a special issue of Macromolecular Symposia - the official IUPAC Journal - Deadline: August 28, 1997.

Full texts of contributed lectures and posters will be published after revision in the Journal of Macromolecular Science - Pure and Applied Chemistry - Deadline: August 10, 1997.

Organizing Committee



STUDIES ON MORPHOLOGY, RHEOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMORELAXATION PROPERTIES OF CHEMICALLY AND RADIATION MODIFIED POLYETHYLENE / ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE COPOLYMER BLENDS

J. ZIGANS¹, M. KALNINS¹, T. BOCOKA¹, V. KALKIS² AND A. BLEZDKI³

¹ Polymer Material Institute, Riga Technical University, Azenes str.14, LV-1048, Riga, LATVIA

² Faculty of Chemistry, University of Latvia, Valdemara str.48, LV-1013, Riga, LATVIA

³ Institut für Werkstofftechnik, University of Kassel, Moncheberg str. 3, Kassel 34109, GERMANY

Physical modification of polyolefins by blending with various elastomers is one of the most economic ways to obtain thermoelastoplastics with characteristics both of rubber and plastic, e.g. flexibility, impact strength, etc. Rheologic properties of these materials allows to reshape them by highly productive plastic material processing.

Application of these materials can be considerably enlarged by chemical or high-energy treatment.

Several peculiarities in morphology and structure of these materials as well as changes in rheological, mechanical, adhesive a.o. characteristics in course of investigation of low density polyethylene (LDPE) and ethylene-propylene-diene copolymer (EPDC) blends were observed. Blends were chemically modified by specific crosslinking system (crosslinking occurs basically in elastomer phase, series A), and modified by Co^{60} γ -radiation (crosslinking takes place in both dispersed phases, series B).

For example, effective viscosity differs depending on the way of crosslinking of dispersed phases and EPDC content in the blend. Parameters of samples of series A and B become equal in case of great EPDC content (75 - 95 wt.%) and for absorbed dose of radiation up to 150-200 kGy. Since vulcanizing system affects only the phase of elastomer, viscosity decreases with content of polyethylene phase and finally reaches the level of pure polyethylene viscosity.

Radiation crosslinking affects impact strength at -120 and -140 °C. It is determined that with increase of EPDC content up to 30 % in the blend, impact strength slightly decreases (from 1,3 to 0,8 J). Further increase of EPDC content up to 80 % does not change parameters of impact strength.

There is a definite correlation of wide spectra of characteristics of samples of series A and series B, containing different amount LDPE and EPDC: density, crystallinity (according to the data of DTA and X-ray diffractometry), micro-hardness, strength-deformation and adhesive properties, testifying priority of radiation modification.

Adhesive properties of mixtures must be mentioned specially. Adhesiveness of series A compositions to steel is comparable with a pure LDPE. The peel strength of the adhesive mixtures of series B grows with increase of EPDC content and reaches 2-3 kN/m at absorbed doses 50-100 kGy at relatively low contact temperature (150-190 °C) and low pressures (1-2 MPa). This fact is very important to form thermosetting materials (TSM).

It is known that orientation (stretching) of crosslinked polyolefins at high temperature, and subsequent cooling in isometric conditions leads to the material with

thermosetting characteristics (TSM) with an effect of "form memory" at repeated heating. Main TSM characteristics are: thermorelaxation stresses (σ_{TR}) and residual setting stresses (σ_{SE}), which remains after TSM cooling under isometric conditions. For series A of low EPDC content σ_{TR} is not considerable in case of pure LDPE (Fig. 1a). With the rise of EPDC content σ_{TR} increases as a result of elastomer crosslinking. However, for series B samples (Fig.1b) when EPDC content increases, σ_{TR} sufficiently increases but σ_{SE} decreases. It is natural, since σ_{TR} increase at the equal orientation degree is basically determined by effectiveness of crosslinking of LDPE and EPDC amorphous phases which is determined by the absorbed dose. Decrease of σ_{SE} is caused by the drop of crystallinity in blends (from 52 % at LDPE/EPDC ratio 90/10 up to 15 % for the ratio 30/70).

According SEM data, radiation causes levelling of both disperse phases. At the beginning there are specific EPDC phase microgels in the blend (Fig.2 a). Subsequently by cross-linking of both disperse phases formation of chemical bonds between these phases and fibrilisation of molecular structures is observed (Fig.2 b). It is testified by isometric heating curves character. There is also noted the dynamic of common σ_{TR} forming of both the phases. There are no separate σ_{TR} maximums of phases.

Consequently it can be stated that LDPE/EPDC blends can be successfully used as elastic thermosetting materials, or could serve as adhesive active TSM interlayer materials.

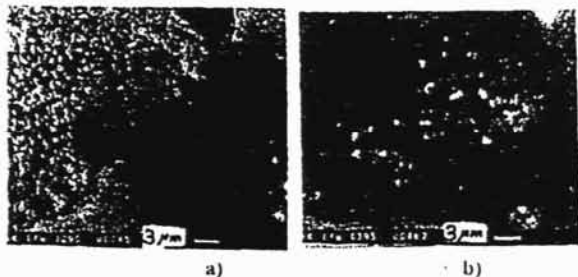


Fig.1. σ_{TR} and σ_{SE} for series A samples (a) and series B samples (b) at the heating and cooling in isometric conditions. For series A crosslinking system consisting of captax, sulphur and Zn oxide were used. For series B absorbed dose of γ -radiation was 150 kGy. All of the samples were oriented at the temperature 130 °C, stretching degree – 100 %.

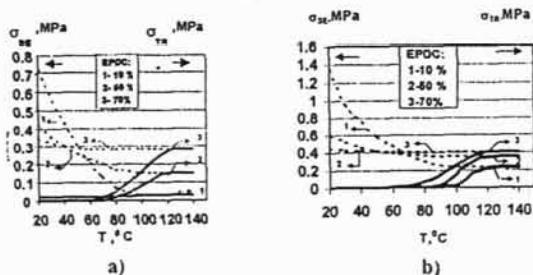


Fig.2. SEM micrographs of the surface of LDPE/EPD copolymer blend for series A samples (a) and series B samples (b). EPDC content : 50 wt.%. Absorbed dose for series B: 150 kGy.

STUDIES ON MORPHOLOGY, RHEOLOGICAL, MECHANICAL AND THERMORELAXATION PROPERTIES OF CHEMICALLY AND RADIATION MODIFIED POLYETHYLENE / ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE COPOLYMER BLENDS

J. ZICANS*, M. KALNINS*, T. BOCOKA*, V. KALKIS**, A. BLEDZKI***

* Institute of Polymer Materials, Riga Technical University, Azenes str.14, LV-1048, Riga, LATVIA

** Chemical Department, University of Latvia, Valdemara str.48, LV-1013, Riga, LATVIA

*** Institut für Werkstofftechnik, University of Kassel, Moncheberg str. 3, Kassel 34109, GERMANY

ABSTRACT: Experimental studies of the blends consisting of chemically and radiation modified polyethylene and ethylene-propylene-diene copolymers have been carried out. Measurements of crystallinity, microhardness, strength-deformation, viscoelastic, adhesive and thermorelaxation properties as well as electron microscope observations have shown that the blends chemically vulcanized by specially elastomer phase crosslinking system has a typical biphasic structure within the whole composition range with characteristics specific for rubber. Subsequently, radiation vulcanized blends where takes part crosslinking of both disperse phases, formation of chemical bonds between these phases and fibrillation of molecular structures is observed. Consequently it can be stated that radiation treatment shows the best properties of the blends in comparison with chemical vulcanization. Therefore, materials formed by such system can be successfully used, e.g., as elastic and adhesive active thermosetting materials if the polymer is previously oriented.

INTRODUCTION

Physical modification of polyolefins by blending with various elastomer is one of the most economic ways to obtain thermoelastoplastics with characteristics both of rubber and plastic, e.g., flexibility, high impact strength at low temperatures, etc. Rheological properties of these materials allow reshaping them by highly productive plastic material processing and in many cases the polyolefin/elastomer blends are used as rubbers in various branches of technique [1-3]. Applications of these materials can be considerable enlarged by chemical or high-energy treatment.

It is well known, that polyethylene, ethylene-propylene or ethylene and other monomers copolymers are more often crosslinked by using of chemical agents, and the process of polymer crosslinking or vulcanization is combined with the shaping of material, e.g., casting under pressure, extrusion, etc., in that way obtaining so-called dynamic thermoelastoplastics [4-5]. Radiation modification of polyolefins and their compositions has also wide application in getting of materials with increased chemical resistance, thermostability and other unique properties, e.g., with "the memory effect" after the orientation of polymer [6-7].

In the literature there is no equally significant data about the usefulness or priority of both methods to modify blends of polyolefins. Our previous investigation has showed that these properties of radiation modified polyethylene/elastomer thermoplastic system such as increased thermostability, oil resistance, low residual internal stresses, decreased properties of material fatigue and others, e.g., elastic, adhesive and strength-deformation properties allow to extend the application and preparing elastic and adhesive active thermosetting materials (TSM) [8].

TSM obtained by radiation or chemical crosslinking are still very popular and widely used in various branches of technique: contractible films and belts for packaging, profiles such as couplings, sleeves and bandages for connection of pipes, electric cables and so on [9]. TSM are mainly formed of crystallizable polymers, mostly of polyolefin and their compositions (fillers, copolymers, blends with other polymers), by uniaxial or biaxial orientation of certain objects at the elevated temperature and the subsequent cooling to room temperature under isometric conditions. The majority of such polymers used in engineering applications contains some level of crystallinity, which effects the mechanical properties of the polymer material. The addition of amorphous polymer to semi-crystallizable forming the blend causes noticeable changes in the crystallization behavior and therefore in the final properties of material.

Therefore, in this work we investigate the influence of crystallization of the different crosslinked disperse phases on the structure, deformation, viscoelastic, adhesive and thermorelaxation properties of the blends.

To determine the crosslinking effectiveness of the blends we based on the general accepted principles that the crosslinking proceeds mainly in the amorphous phase of polymer, and our results has also showed the effectiveness of gel-fraction formation in elastomer phase and increased values of thermorelaxation stresses in oriented material. In fact, elastomer phase crystallization (it is shown in several author's works) also should be take in to consideration in the investigation of the crosslinking process. In the cases with a small crystallite size and low crystallization degree the influence of copolymer crystalline phase determined by X-ray diffraction or DSC is not possible [10-11]. That circumstance could pay attention in the further investigations.

EXPERIMENTAL DETAILS

Polymers

Unstabilized low-density polyethylene (LDPE) of trade mark 108-02-20 (obtained from by Novopolotsk Chemical Enterprise, Russia) with the following characteristics was used: density, 0.919 g/cm³; average values of molecular weight ($M_n = 31200$, $M_w = 36500$, $M_n = 19500$); degree of branching, 4.5 (number of tertiary substituted C atoms per 100 C atoms of a chain); melting temperature, 378 K; temperature of intensive oxidation, 488 K (both according to DTA data); melt flow index, 2.0 g/10 min. and tensile modulus of elasticity $E_0 = 91.1$ MPa.

Ethylene-propylene-diene (EPDM) co-terpolymer of commercial grade SKEPT-40 (Russia) with propylene content 40 mol.%, dicyclopentadiene content 0.5-2 mol.%, density 0.87 g/cm³, viscosity 40 degree Moony were used.

Blend Preparation

LDPE/EPDM blends of following compositions were prepared: 0, 5, 10, 30, 50, 70, 80, 90, 95 wt.% of EPDM copolymer.

Blends have been obtained by double melt mixing in a twin-screw extruder. Average barrel and head temperature $T = 433$ K. The blends obtained after mixing process were cut in to granules and then molded and pressed into a sheets 0.5-4 mm thick. This procedure was identical for chemical and radiation modified samples.

Chemical Crosslinking

For chemical crosslinking (series A), agents such as sulphur MC (2 wt.%), Thiuram D (1 wt.%), Nonox S (1 wt.%), Neozone A (1.5 wt.%) and Captax (0.5 wt.%) were added in mixing process time (mixing time 10 min).

Radiation Crosslinking

Treatment of samples like sheets with γ -radiation (series B) were carried out on a Co⁶⁰ radio target equipment RXM-20 at atmosphere of argon and power of absorbed dose 10 kGy/h up to absorbed doses of 200 kGy.

Determination of Gel-fraction

The gel-fraction was determined as an insoluble (crosslinked) part of the blends after 24 hours treatment in boiling CCl₄ in a stream of nitrogen.

Viscometric Measurements

The viscosity of molten blends was measured with the help of capillary rheometer. The shear rate is varied by speed of the pressure cylinder 3, 15, 50 mm/min that enables the shear rate range of 5-1000 s⁻¹. Volumetric flow rate Q as a function of pressure drop ΔP in the capillary of length $L = 8.0$ mm and radius $R = 1.8$ mm (primary flow curve) was measured at 413, 433 and 453 \pm 0.5 K.

These data were used to calculate the shear stress τ_w , shear rate $\dot{\gamma}_w$ and apparent viscosity η_a according to the following equations:

$$\tau_w = R \Delta P / 2 L \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = 4vr^2/R^3 \quad \text{where } v - \text{speed of the pressure cylinder and} \quad (2)$$

$r - \text{radius of cylinder}$

$$\ln \eta_a = \ln \tau_w - \ln \dot{\gamma}_w \quad (3)$$

Determination of Melting Parameters and Crystallinity

DSC measurements were carried out on a Perkin-Elmer DSC-4 and Mettler TA 3000 devices, calibrated with indium standard. Thermograms were recorded using a heating rate 10 K/min and temperature range from 15 up to 473 K under nitrogen atmosphere. All thermograms were recorded at identical experimental settings and almost equal sample weight; hence they have a good base for comparison in their locations and shape a temperature scales. The size of experimental points on the figures corresponds to the respective error bars (corresponds also to the other measurements).

X-ray diffraction measurements were done on X-ray diffractometer in the 2Θ range from 10-30 $^\circ$, using CuK α radiation at scan speed 1 $^\circ$ /min.

Density Measurement

The densities of samples were measured by method of hydrostatic weighting in iso-propanol (ASTM D 1505-85).

Mechanical Testing

Tensile and elongation properties were determined using standard (ASTM D 638, type 4) specimens and universal testing machine UTS 100 at constant strain rate 50 mm/min, at room temperature. The tensile parameters of interest were the tensile strength at break (σ_B) and elongation at break (ϵ_B).

A microhardness tester with a Vickers square pyramidal diamond indenter was used. The microhardness value (in MPa) was evaluated from the expression $H = kp/d^2$ where d is the mean diagonal length at the indentation; p – applied force and k – geometrical factor equal to 1.854. A loading cycle of 0.1 min to minimize creep at the material under the indenter and a load of 0.5 N were used.

Impact strength (in J) within the temperature range of 133-153 K was determined on a Dynstat apparatus like DIN 51222.

Adhesive Measurements

Laminated metal-polymer-metal (closed systems) samples were made. A 70 μm thick steel foil (corresponding to USA AISI 1010 steel) was used as a substrate. The steel surface was subjected to electro-chemical degreasing in an alkaline solution (composition of solution in g/l: Na_3PO_4 –60, Na_2CO_3 –30, NaOH –15) at temperature 343 – 363 K and current density 10 A/dm^2 as a cathode for 2.5 min., then as an anode for 0.5 min.). The polymer films (thickness 500 μm) were bonded with the substrate by direct hot-pressing at a temperature 443 and 463 K under pressure 1 MPa for a time 1-5 min (specified parameters similar with the thermosetting process of TSM).

The peel strength, A (in kN/m), of samples was determined in a tensile testing machine ZT-20 at a crosshead speed of 0.8 mm/s at room temperature. Standard deviation of the measurements was from 10 to 15%.

Measurement of the Thermorelaxation and Residual Setting Stresses

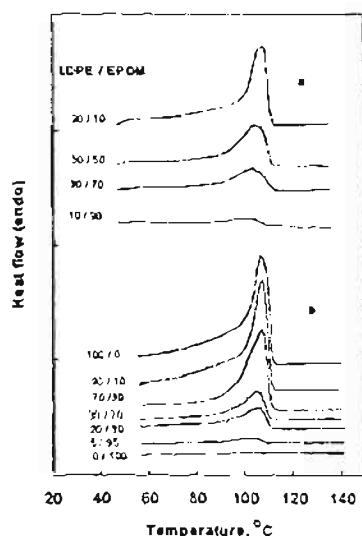
Thermorelaxation stresses (σ_{TR}) of the oriented chemically and radiation crosslinked samples were measured by the static method under conditions of isometric heating. Residual setting stresses (σ_{SE}) were measured also by this method: after isometric-heating process was done subsequent cooling process under equal isometric conditions. Unified ultrasonic method based on the peculiarities of propagation of flexural (surface) ultrasonic waves in polymers for the control of these parameters (as well as an absorbed doses) have been used [12].

The oriented at 403 K and subsequent cooled under isometric conditions to the room temperature samples (length 20 mm, width 5 mm, thickness 0.25) were fixed in special clamps. The thermosetting force was measured tensometrically: one of the clamps was fastened to a graduated springy steel plate, with four tensoresistors attached to it. The sensitivity of the device ± 0.01 N.

Electron Microscope Observations

Morphological studies of the specimens were conducted using Philips EM-500 scanning electron microscope (SEM). Observations were carried out on an external surface of the specimens, which were fractured in liquid nitrogen and coated with gold in argon atmosphere.

RESULTS AND DISCUSSION



In the present work the influence of γ -radiation and chemically crosslinking agent's action on properties and crystalline region of LDPE/EPDM blends formation is reported. The observed variances in initial and crosslinked samples melting behavior derived from differential scanning calorimetry and X-ray diffraction measurements of crystallinity are discussed in the light of high-energy as well as chemical influence on the structure of the blends. Furthermore, in addition to reporting the results about mechanical, viscometric, adhesive, relaxation and structures properties of the blends in studied range of blends' composition is presented to reveal the conditions of forming TSM with specific exploitation properties.

The melting temperatures from DSC thermograms recorded during the heating cycle for LDPE/EPDM blends are depicted in Fig.1. DSC thermograms show endothermic melting peak of LDPE in all the blend samples. The LDPE shows a narrow and sharp peak, while the blends, especially with chemically crosslinked EPDM depict relatively broad and weak peaks. These endothermic peaks are situated around 373-382 K. The peak temperature decreases with increasing EPDM content in the blend composition. The peak height simultaneously decreases. From the

Fig.1 DSC melting thermograms in LDPE/EPDM blends: chemically crosslinked (a); irradiated up to 150 kGy (b).

analysis of thermograms the following parameters were established: T_p – an endothermic peak temperature, determined as the point at intersection of the tangents of the two sides at the endotherm; T_{on} and T_{en} – the onset and endset temperature estimated as the intercept points (at the baseline) of the tangents of the high and low temperature side of the endotherm; the quantity $\Delta T_c = T_{en} - T_{on}$ (this quantity reflected the temperature range of crystallite melting and relates to the distribution of crystallite size and "perfection"); ΔH_f – enthalpy of crystallite melting, proportional to the area under the endotherm per unit mass of the sample; w_c – mass crystallinity of the sample: $w_c = \Delta H_f / \Delta H_f^*$, where ΔH_f^* represents the enthalpy of melting 100 % crystalline polyethylene, estimated applying "total enthalpy" method.

Fig.2 shows the detailed results from DSC measurements. The melting peak temperature T_p and T_{en} reduces slightly with increasing EPDM content up to 70 wt.% in the blend composition. The temperature, which characterizes the low temperature wing of melting, c.q., T_{on} is influenced by blending with elastomer phase at more higher level. The blends with EPDM content higher than 30 wt.% show obvious decrease of onset temperature T_{on} . Consequently, the characteristic melting interval ΔT_c increases for compositions containing more than 50 wt.% of EPDM.

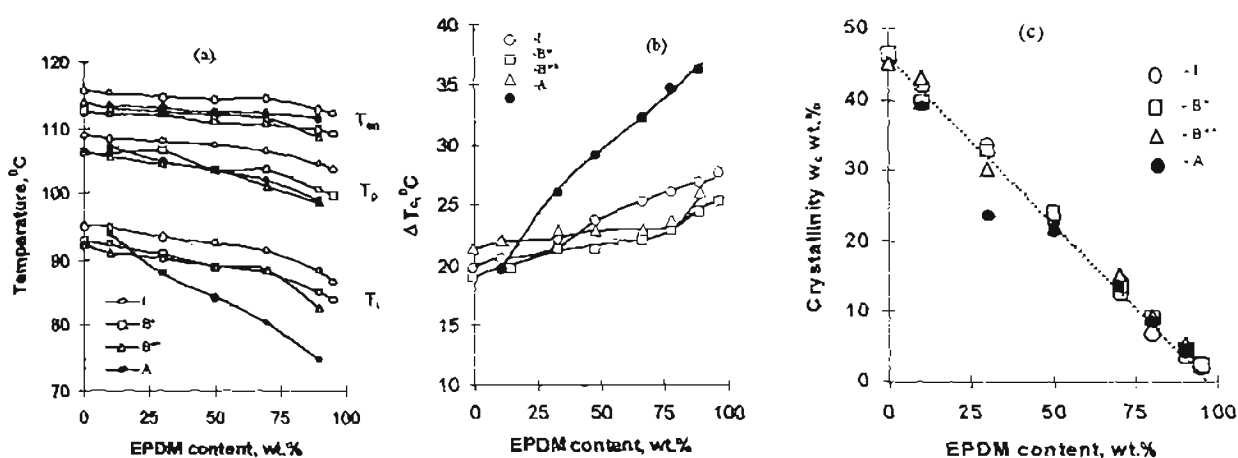
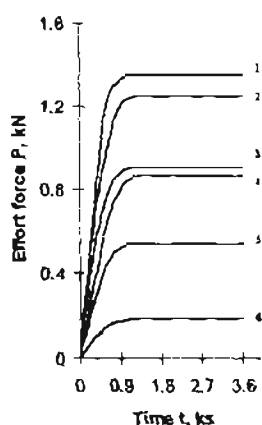


Fig.2. Variation of the melting parameters with LDPE/EPDM blend composition content (a); correlation between the quantity ΔT_c and EPDM content (b); variation of LDPE/EPDM blend crystallinity with EPDM content (c). I -initial blend; A -chemically crosslinked; B* -irradiated up to 100 kGy; B** 200 kGy; T_p -peak temperature; T_{on} and T_{en} -onset and endset temperature.

Similar parameters have been determined for melting of the γ -irradiated samples. Characteristic temperatures of all melting peaks decreases with increasing absorbed dose of γ -radiation. T_p varies proportionally with absorbed dose, T_{on} and T_{en} reduces at the higher level at first 100 kGy, the further irradiation of the sample up to 200 kGy causes only slight decrease of these two characteristics. The melting enthalpy for irradiated blend compositions does not show noticeable variance with absorbed dose increase up to 200 kGy. Crystallinity obtained by DSC naturally decreases according to the increase of elastomer content in the blends (Fig.2 c). Chemical crosslinking effects the greater changes and it will be discussed in connection with the other changes.

Crystallinity value (X_c) obtained from X-ray diffraction is somewhat higher than those are from DSC. The X_c for series A and series B blends decreases with the lowering of LDPE content in the same manner as the w_c values.



In the beginning, investigated rheological properties of the blends the effort force through capillar as time function $P=f(t)$ was determined. Fig.3 shows the example for composition (LDPE/EPDM ratio 50/50) of series A and B samples. It is shown that P increases monotonously until it reaches equilibrium state. The remarkable difference is observed between radiation and chemically crosslinked samples. Parameters become equal for chemically crosslinked samples (gel-fraction content 46 wt.%) with radiation modified if the absorbed dose reaches 100 kGy (gel-fraction content 45 wt.%).

Fig. 3. Variation of effort force through capillar P with time t for the blend composition (LDPE/EPDM ratio 50/50) at temperature 413 K: 1-chemically crosslinked (ratio 5/95); 2 -irradiated, 200 kGy; 3 -chemically crosslinked; 4 - irradiated, 100 kGy; 5 -irradiated, 50 kGy; 6 -0 kGy (initial).

It should be noted that the observed stationary flow rate for all investigated series A and B samples obviously points that the further chemical structuring as well as the presence of radiation post effects were not observed, therefore, the microgels instead of the macrogels form the structure of the material.

Viscometric measurements of the blends at 453 K show that the viscosity increases by increasing of EPDM content, because of that the copolymer macromolecules are more crosslinked than polyethylene molecules. In the case of series A when only elastomer phase is selectively crosslinked during chemically vulcanization, this disperse phase causes the greatest changes in the blend viscosity, respectively, these are greatest at the EPDM content 70-90 wt.%. On the contrary, increase of LDPE phase leads to the remarkable decrease in viscosity and at LDPE/EPDM (90/10) this value is comparable with the value of initial pure polyethylene (see Fig. 4). Negative derivations of the viscosity from the rule of logarithmic additivity observed for LDPE/elastomer blends may result from reduction of aggregation degree of macromolecules in the blend due to the low affinity of molecules with different structures that takes mutual slip easier. Increase in the content of the free volume in interphase regions of chemically crosslinked blends leads an acceleration of relaxation processes. Thus, it can be concluded that a two-phase structure probably exists in the melting state in the whole composition range of the tested blends in which the component with the smaller content constitutes the dispersed phase in form of isolated spherical conglomerates. Radiation treatment these isolated conglomerates joins each other and forms the continuous phase. The described behavior is supported by SEM micrographs of surfaces of the blends (see Fig. 8).

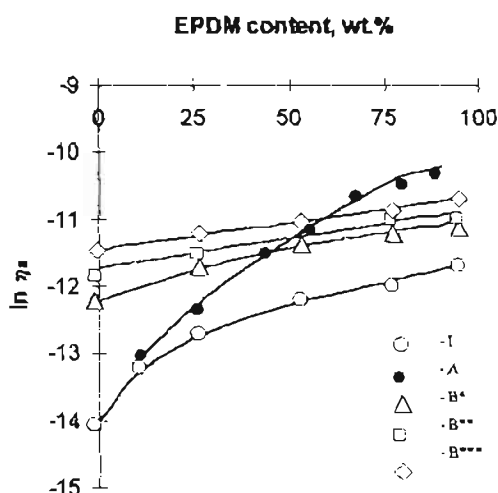


Fig. 4. Effect of copolymer content on viscosity of LDPE/EPDM blends at temperature 453 K: I -initial blend; A -chemically crosslinked; B* -irradiated up to 50 kGy; B** - 100 kGy, B*** -150 kGy.

One of the characteristic features of the tested systems is the great difference between flow activation energies of chemically and radiation crosslinked blends, especially at 413 K. Activation energy E of the blends determined from the Arrhenius equation for series B increases monotonously with increasing content of EPDM in the mixture with LDPE which can testify to the heterogeneity of the system (Tab.1).

TABLE I Activation energy of flow E of LDPE / EPDM blends at 413 K

EPDM content, wt. %	E , kJ/mol				Chemically crosslinked
	0 kGy	50 kGy	100 kGy	150 kGy	
0	45.0	45.8	49.8	55.	-
10	46.7	48.0	52.1	57.2	45.1
30	47.7	48.2	54.7	58.4	61.0
50	48.5	48.2	55.3	59.6	63.2
70	49.1	48.8	56.3	60.1	101
90	50.1	52.5	57.2	66.0	66
95	51.1	55.1	57.5	68.5	-

Radiation crosslinking at the used absorbed doses still does not create the complete molecular network of the whole system, however, the microgels appear and E values proportionally increase. In the beginning, activation energy values of the series A blends at low EPDM content (10 wt.%) are similar with the value of

initial polyethylene, and it monotonously increases with the heightening of copolymer content. When the EPDM content becomes great (90 wt.%) the sharp E decrease is observed which testifies about completely changes in the transportation mechanism through channel. It is possible, that process contains simultaneously the flow act and as well as slipping of some phase or turbulent action. In this case, only small (10 wt.%) not crosslinked part of LDPE is able to flow. Therefore, observed decrease of E value does not correspond to the energy which is necessary to create complete flow process of all system and it could not be take as a base for hydrodynamic calculations. This phenomenon is not expressed at the greater temperatures.

Descriptions for the blends mechanical properties are given in Tab.2.

TABLE II Some properties of LDPE / EPDM blends
(irradiated 150 kGy / chem. crossl.)

EPDM cont., wt. %	Tensile strength at break, MPa	Elongation at break, %	Impact strength at 133 K, J	Microhardnes, MPa	Density, g/cm ³
0	17.6 / -	543 / -	1.30 / -	16.8 / -	0.917 / -
10	16.0 / 10.9	547 / 560	1.10 / 0.86	12.7 / 13.0	0.915 / 0.918
30	13.9 / 7.5	555 / 460	0.80 / 0.58	6.5 / 7.2	0.903 / 0.911
50	12.6 / 5.0	610 / 380	0.78 / 0.39	3.0 / 5.2	0.893 / 0.906
70	10.5 / 4.0	685 / 217	0.70 / 0.28	1.5 / 3.8	0.883 / 0.900
90	7.8 / -	874 / -	0.70 / 0.17	-	0.872 / 0.892
95	7.6 / -	933 / -	0.70 / 0.15	-	0.870 / 0.890

As it has been foreseen, tensile strength at break (σ_B), microhardness and density parameters decrease proportionally to the increase of EPDM content. Differences in elasticity and impact strength are observed for series A and B samples. Elongation at break (ε_B) of radiation crosslinked LDPE/EPDM system increases with the increasing of elastomer content, but on the contrary, for chemically crosslinked system this parameter decreases which indicates nonhomogeneity and distinguishing feature of the formed structure (see Fig.5, curve 4*). In this case, considerably crosslinked (gel-fraction content 82 wt.%) and comparatively "solid" elastomer phase increases the system hardness. Observed relationships of the blends impact strength show that with increasing of EPDM content up to 30 wt.% impact strength values of series B samples, at the - 133 K, monotonously decrease, but further increasing of elastomer phase does not change impact strength. On the contrary, impact strength monotonously decreases for series A samples with the increasing of elastomer phase content up to 95 wt.%.

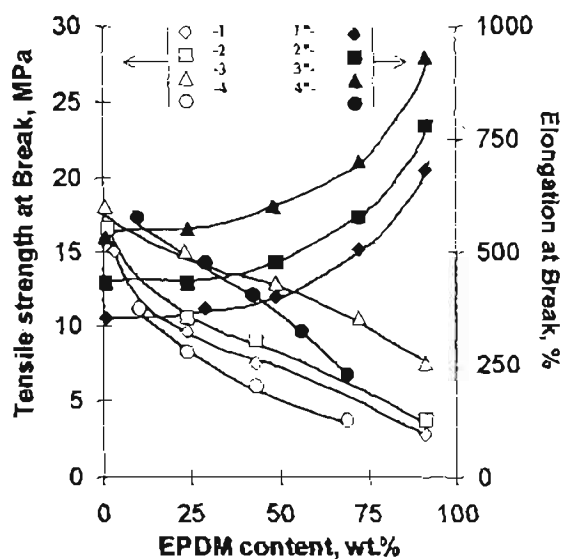


Fig. 5. Variation of mechanical properties of series A and B samples with copolymer content. Tensile strength at break: 1 -initial blend; 2 -irradiated up to 50 kGy; 3 -150 kGy; 4 -chemically crosslinked. Elongation at break: 1* -initial blend; 2* -50 kGy; 3* -150 kGy; 4* -chemically crosslinked.

The blends adhesive parameters are important in the case, if it is necessary to form the TSM. In this work adhesion contact creating conditions (temperature, pressure, time) are chosen similar to those which are formed during setting time. As it has been foreseen, adhesive combination strength of all investigated systems increases, when the contact time and temperature and as well as elastomer content in the compositions increase, consequently, the adhesion interaction strength considerably increases in the case of radiation modification (see Fig. 6 a and b). The samples which are irradiated up to small absorbed doses 50-100 kGy have the largest values of peel strength. Some factors promote adhesion increase: firstly, the full-bodied spatial grating structure did not form in the blends (gel-fraction content does not exceed 25-40 wt.%) at these doses; secondary, absorbed oxygen presence on the polymer surface and into amorphous interphase part which activates radiation oxidative processes, and as the result, it increases the surface polarity; thirdly, thermooxidative processes during contact time which are accelerate by the presence of tertiary carbon atom formed as result of radiation crosslinking. It is necessary to take in to consideration also the low viscosity of the blends at the chosen temperature which allows to make more perfect contact with surface of substrats. Therefore, these factors together, increase the adhesion interaction. Viscosity increases with increasing of absorbed dose, and the possibility of filling of surface pores is difficult and in this connection the adhesion decreases. Kinetics of adhesion interaction of polyolefins with metals under conditions of contact thermooxidation as well as dissolution and diffusion of iron compounds into the bulk of polymer has been studied in the works [13-14].

Adhesive properties of series A samples do not expressed and are equal with initial LDPE. In this case, biphasic structures nonhomogeneity, the great elastomer phases crosslinking degree and as well as increased viscosity of the chemically crosslinked system A considerably decrease the adhesion interaction. The maximal values of the adhesive parameters for the irradiated series B samples at the contact time 60 s are determined, but for non-irradiated and chemically modified series A samples the necessary time is more greater and it is not lower then 3 minutes (see Fig.6 c).

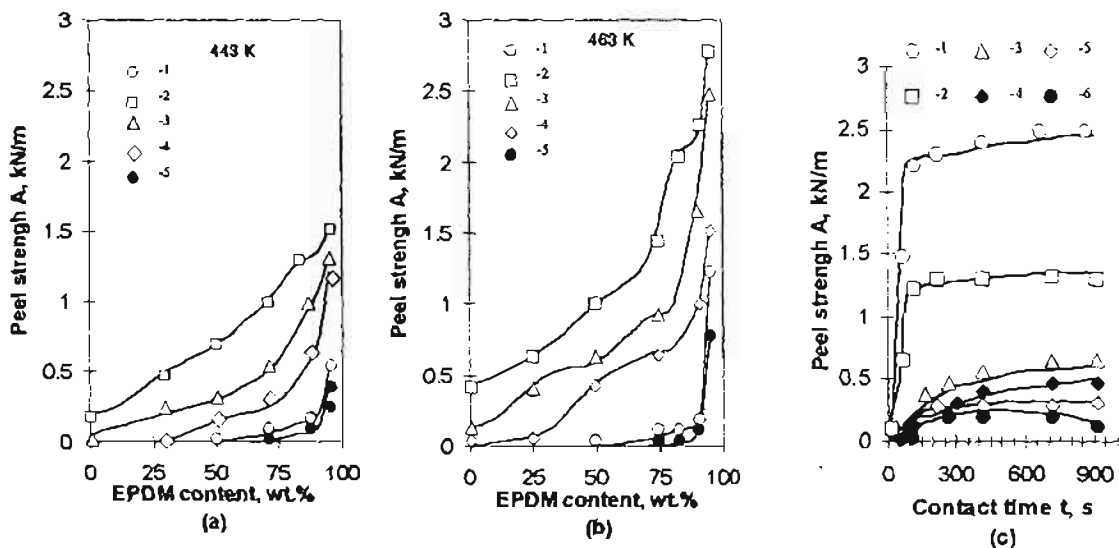


Fig. 6. Variation of peel strength, A , with EPDM content in the blends compositions under different contact conditions: a) temperature 443 K, time 240 s, pressure 1 MPa; b) temperature 463 K, time 240 s, pressure 1 MPa. 1 -unirradiated; 2 -irradiated up to 50 kGy; 3 -100 kGy; 4 -150 kGy; 5 -chemically crosslinked. c) effect of temperature and contact time for LDPE/EPDM blend (ratio 10/90): 1 -irradiated up to 50 kGy, $T=190$ °C; 2 -50 kGy, $T=170$ °C; 3 -unirradiated, $T=190$ °C; 4 -chemically crosslinked, $T=190$ °C; 5 -unirradiated, $T=170$ °C; 6 -chemically crosslinked, $T=170$ °C.

The thermorelaxation stresses (σ_{TR}) which determine the thermosting force of TSM, result from the release of internal stresses of crosslinking oriented macromolecules due to thermal disorientation in heating under isometric conditions. These stresses are particularly expressive and great in the case when the orientation of a polymer has been previously carried out at a temperature which is lower than the melting point of the crystalline part of the polymer. If the heating is continued above the melting point of the crystalline part, the residual stresses (the stresses that really cause thermosting force) are determined by the crosslinking degree of the amorphous part of the polymer. In this work we used relatively high orientation temperature up to 423 K and in such conditions TSM sets uniformly without internal stresses made by crystalline phase and forms a good adhesive interaction.

However, residual setting stresses (σ_{SE}), which remain in cooling time under isometric conditions also are an important characteristic of TSM. That parameter which determines the quantity of crystalline phase fixed residual force after setting and formed, e.g., the necessary conditions for hermetically connection of TSM.

Fig.7 shows formation kinetic of σ_{TR} and σ_{SE} for oriented LDPE/EPDM blends samples under isometric heating and the following isometric cooling conditions. It has been shown that for series A samples values of these parameters are not great, although the σ_{TR} value increases with increasing of crosslinked elastomer content in the mixture. At low EPDM content composition practically does not make thermorelaxation stresses because of that LDPE is not crosslinked (the small stress up to 413 K keeps 10 wt.% crosslinked elastomer part), but comparatively large σ_{SE} forms the great LDPE crystalline phase amount (see Fig.7 a, curve 1). It has been foreseen the greater values of σ_{SE} , nevertheless chemically crosslinked part of elastomere obviously makes difficulty for the formation of crystallization centres, and, therefore, the polymer crystallization degree at last stage of orientation crystallization is not so great. Increase of EPDM content naturally decreases the crystalline phase formed σ_{SE} which at the EPDM content 70 wt.% practically is equal with σ_{TR} .

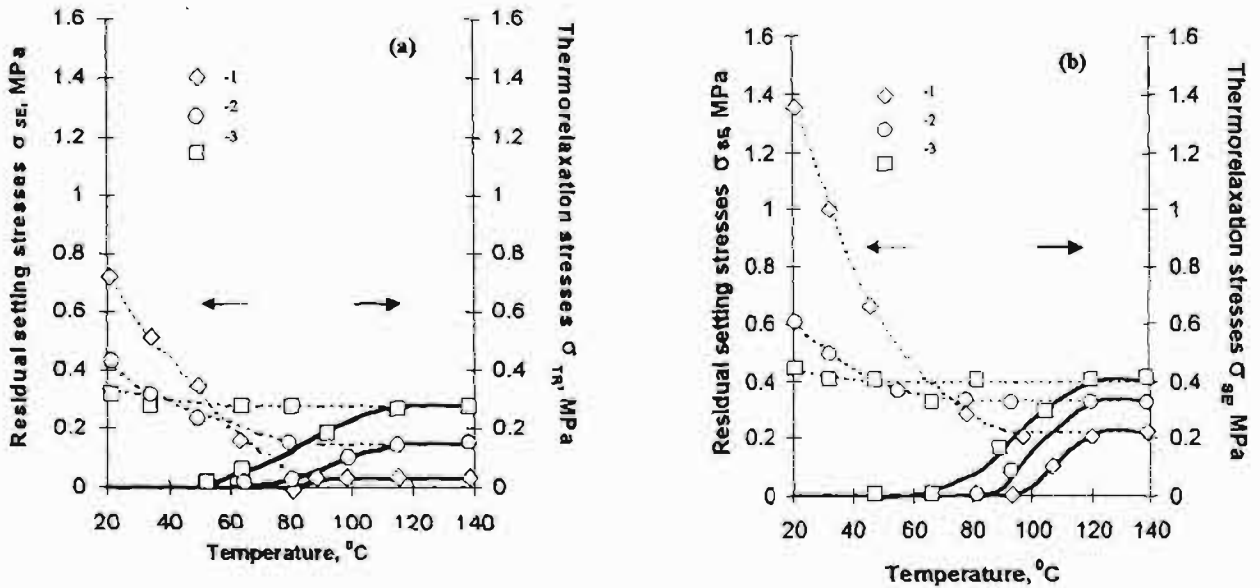
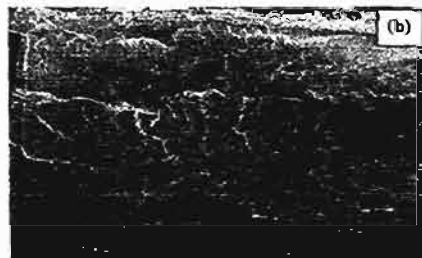


Fig. 7. Temperature dependence of thermorelaxation stresses σ_{TR} and residual setting stresses σ_{SE} under isometric conditions for samples of series A (a) and B (b). The initial samples were stretched to the degree 100 % at 403 K. Samples were irradiated up to 150 kGy. Content of EPDM in blends: 1 -10; 2 -50; 3 -70 wt.%.

The difference of mentioned stress values of the series B samples is observed. Increase of elastomer phase content considerably increases σ_{TR} value (see Fig.7 b, curve 3). It has been observed that in this case residual setting stresses formed by orientation crystallization are greater than for the samples of series A. In the system where radiation crosslinking proceeds in both dispersed phases in the case of orientation crystallization can proceed the intermolecular conformation transitions which are connected with flexibility decrease of both crosslinked and stretched phase macromolecules which determines the group turning, deformation of the valence angle and formation of mutual bonds and contacts on phases border-surface (e.g., is possible grafting, passable molecule formation). In such conditions the system starts to act as the static molecule system with increased hardness. As it is known the hard molecules crystallize more easily, therefore σ_{SE} values of series B samples are greater than for series A samples.

The morphology of cryogenically fractured crosssections of the specimen is displayed in Fig 8. In Fig 8 (a, b) the SEM micrograph of chemically crosslinked LDPE/EPDM blend (ratio 50/50) is differentiated from Fig 8 (c, d) which represents irradiated system up to 150 kGy. According SEM data, irradiation causes levelling of both disperse phases. At the beginning there are specific EPDM phase microgels in the blend like as series A samples (the sphere at magnification of 3 μm is shown in Fig.8 a). Subsequently, by crosslinking of both disperse phases formation of chemical bonds between these phases and fibrillation of molecular structures (especially it has been shown at magnification of 1000 μm) are observed (see Fig.8 c, d). It is also testified by isometric heating and cooling curves character.



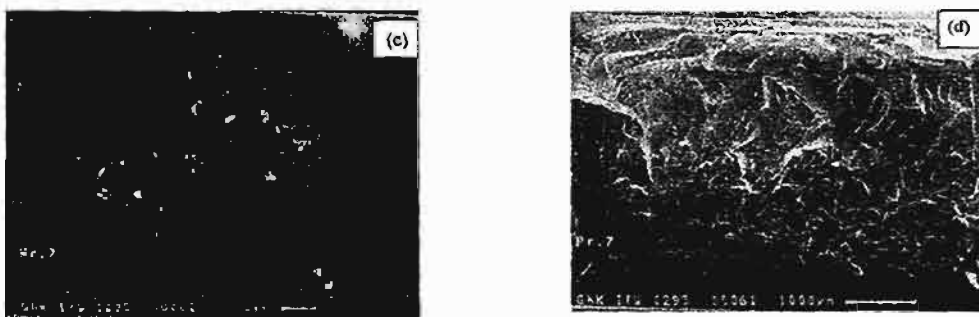


Fig.8. Scanning electron micrographs of LDPE/EPDM blend (ratio 50/50): a, b -chemically crosslinked; c,d - irradiated up to 150 kGy.

CONCLUSION

We have studied the characteristics of chemically and radiation crosslinked LDPE/EPDM blends for the purpose to determine the difference between these modification methods and to choose a specific compositions for engineering applications with heightened elasticity and adhesive interactions, e.q., with steel.

Morphological, rheological, mechanical and thermorelaxation results were interpreted that all investigated blends with heightened EPDM content can be used as TSM, especially modified by ionising radiation. Radiation crosslinking, considerably, affects various properties of LDPE/EPDM blends especially such as adhesion interaction with steel and thermosetting characteristics of oriented material. It has been stated that crosslinking of both disperse phases by radiation modification forms the continuous phase, and that affects the forming of increased thermorelaxation stresses and residual setting forces for oriented materials.

Above-mentioned relationships allow to choose the corresponding conditions for the formation of TSM, e.q., if necessary to obtain material with increased elasticity and good adhesive properties. In this case the radiation modified blend (absorbed doses 150-200 kGy) with EPDM phase content 50-70 wt.% is more suitable. If EPDM content in the composition is increased up to 90-95 wt.%, the material has the greater thermosetting forces, increased viscosity and the better adhesive properties, but the residual setting stresses are not so expressive. Therefore, this material is recommended to use as interlayer material of TSM, and so this material irradiated up to absorbed doses 50-100 kGy does not melt at heightened temperatures, it can be used in simultaneously orientation with basic material, e.q., polyethylene or other polyolefine compositions.

REFERENCES

1. D. R. Paul, S. Newman, Polymer blends, Acad.Press, New York 1978, vol. 1, p. 549, vol. 2, p. 453.W.
2. N. Kulesnev, Polymer blends, Chimia Publishers, Moscow 1980, p. 304 (in Russian).
3. N. Tokita, J. J. Scott, Rubber Chem. and Technol., 42, No. 3, 944 (1969).
4. J. Coran, R. P. Pater, Rubber Chem. and Technol., 53, No. 1, 141, No.4, 781 (1980).
5. D. W. Wineak, C. P. Kaden, Plast. Eng., 45, No. 3, 87 (1989).
6. M. Dole, J.Macromol. Sci., 15, No.7, 1403 (1981).
7. A. Barlow, L. A. Hill, Radiation Phys. and Chem., 14, No. 3, 783 (1979).
8. T. Bocok, J. Zicans, M. Kalnins, V. Kalkis, Polymer Chemistry and Technology: Kaunas (Lithuania) International Conference, Programme-Kaunas 1997, p. 70.
9. E.E. Finkel', V.L. Karpov, S. M. Berlant, Technology of Radiation Modification of Polymers, Energoatom Publishers 1983, p. 47 (in Russian).
10. S. Bahadur, K. Ludema, J. Appl. Polymer Sci., 15, No. 5, 1099 (1971).
11. M. Morimoto, Y. Okamoto, J. Appl. Polymer Sci., 16, No. 11, 2795 (1972).
12. V. Kalkis, M. Kalnins, J. Zicans, Mechanics of Composite Materials, 33, No. 3, 14 (1997).
13. M. Kalnins, J. Malers, J. Adhesion, 50, 83 (1995).
14. M. Kalnins, J. Malers, J. Adhesion, 61, 175 (1997).

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

**STAMBIAMOLEKULIŲ JUNGINIŲ
CHEMIJA IR TECHNOLOGIJA**

**POLYMER CHEMISTRY AND
TECHNOLOGY**

Tarptautinės konferencijos pranešimų

m e d ž i a g a

Kaunas * Technologija * 1997

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛАСТОПЛАСТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ И КАУЧУКА

Т.Боцок, Я.Зицанс, М.Калниньш

Рижский Технический Университет

В.Калькис

Латвийский Университет

Термоэластопласты - полимеры, обладающие свойствами эластомеров и термопластичностью. Их свойства близки к свойствам обычных резин, но, в отличие от резин, термоэластопласты способны перерабатываться высокопроизводительными методами, применяемые при переработке пластмасс [1].

Благодаря этому они нашли широкое применение в строительстве, производстве транспортных средств, в сельском хозяйстве, медицине и т.д. Особые физические, химические и механические свойства термоэластопластов, их экономическая эффективность при использовании - все это обуславливает возможность их использования для изготовления термоусаживающихся изделий, покрытий и отдельных изделий [2, 3].

Нами осуществлена попытка создания термоэластопластов на основе полиэтилена высокой плотности и этилен-пропиленового каучука (СКЭПТ-40), содержащие сшивающие добавки для вулканизации каучуковой фазы, и подвергнутые воздействию γ -излучений. Экспериментально установлено, что совокупность их свойств: высокая термостойкость и маслостойкость, низкое накопление остаточных напряжений и хорошие усталостные характеристики, сравнительно высокая твердость и эластичность, а также высокие упругопрочные показатели, в основном определяются особенностями структуры двухфазных систем, уровнем взаимодействия на границе раздела фаз (в данном случае преобладает дисперсионное взаимодействие, создаваемое силами Ван-дер-Ваальса) и протяженностью этих границ.

Прочность адгезионных соединений исследуемых термоэластопластов к металлу в свою очередь зависит от величины поглощенной дозы, температуры и времени контактирования, оказывающее непосредственное влияние на процессы окислительной

деструкции и сшивания различных по своему составу смесей, во время формирования адгезионного контакта.

Установлена взаимосвязь между составом композиций, поглощенной дозы, силами усадки и остаточными напряжениями в процессе изотермического нагревания и охлаждения ориентированных радиационно-модифицированных термоэластопластов, что позволяет считать их перспективными для изготовления термоусаживающихся изделий.

Литература

1. Полимерные смеси/Подред.Д.Пола,С.Ньюмена/Мир;Москва,1981,т.1.,с.552.
2. Гордиенко В.П.Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Наук. думка; Киев, 1985, с.174.
3. Janigova A.,Chodak I.,Romanov A.Thermal properties of thermoplastic elastomers based on polypropylene/elastomer blends: Polymer Blends:Prague Meet. Macromol.32nd Microsymp.,Prague.July17-20,1989:Programme-Prague, C.80.

STRUCTURE AND PROPERTIES OF THERMOPLASTIC ELASTOMERS ON THE BASE OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE AND RUBBER

T.Bocok, J.Zicans, M.Kalnins,V.Kalkis

Summary

The adhesion of radiation-modified compositions on the base of high density polyethylene (HDPE) and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) to metal have been investigated. It was founded that adhesion strenght depends on polymer composition, irradiation dose absorbed, temperature and contact time. The principal role of radiation - oxidative destruction and cross-linking as well as deformative and rheology properties of compositions, in the adhesional contact formation process was shown. Certain correlation between composition of adhesive, irradiation dose and mechanical, rheological properties and structure of adhesive have been established.

HDPE/EPDM blend possess high shrinkage stress and good adhesion to the metallic surfaces simultaneously. A potential application of HDPE/EPDM based compositions for producing of articles with thermo-shrinking ability was suggested.

Key words: adhesion, composites, γ - irradiation, thermo-shrinking.

TEMPUS

programmas semināra
materiāli

TEMPUS PROJEKTA JEP 06154 SVARĪGĀKIE SASNIEGUMI

Work - shop
ACHIEVMENTS OF TEMPUS PROJEKT JEP 06154

4. un 5. jūlijā
1996

Projekts: **JEP 06154**

Organizātori: Prof., Dr.hab.inž. A. Bledzki
KASELES UNIVERSITĀTE, VĀCIJA

Prof., Dr.hab.inž. F. Balta-Calleja
**MATERIĀLU STRUKTŪRAS INSTITŪTS, MADRIDE,
SPĀNIJA**

Prof., Dr.hab.inž. M. Kalniņš
RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE, RĪGA, LATVIJA

Vieta: **RTU, Ķīmijas tehnoloģijas fakultāte
POLIMĒRMATERIĀLU INSTITŪTS
Āzenes ielā 14, 271. aud.**

HEAT-SHRINKABLE FILM ON THE BASE OF THE MODIFIED POLYOLEFIN WASTE

Dr.ing. A.Viksne, Dr.ing.J.Zicans, *Riga Technical university,*
Dr.chem. V.Kalkis, *Latvia State University*

The area of application of the products made of polyolefin waste can be widened through their modification. One of such possibilities is the producing of heat-shrinkable films based on crosslinked (during γ -irradiation) polyolefin waste (PO). Such product has so called "memory effect", when crosslinked polymer of certain size undergoes expansion at the temperature above the melting point, followed by cooling to an oversize product, is subsequently heat treated under relaxed conditions so as to produce contraction leading to original size.

This phenomena is well investigated for virgin polyolefins, but structure and properties of polyolefin waste is different, therefore influence of γ -irradiation may be different too. In present study we investigated low LDPE(w) density, high HDPE(w) density polyethylene, polypropylene PP(w) waste and their binary and ternary blends. Attention was focused on the effect of γ -irradiation on degree of crosslinking and crystallinity of PO waste (it affects value of shrinkage stresses) and stress-strain behaviour (important for the orientation process).

It was shown that PO waste also has "memory effect", but slightly greater irradiation doses (15 Mrad) is necessary in comparison with virgin PO (10 Mrad). Values of shrinkage stresses (σ_{SH}) depend on the degree of degradation of polymer waste, type of polyolefin (LDPE(w) > HDPE(w) > PP(w)), also on the composition of their binary and ternary blends.

Adding of (EPDM) ethylene-propylene-diene copolymers (5 -10%) increase values of σ_{SH} for all systems investigated.

It is important to note that value of $\sigma_{SH} = 11.5$ MPa of ternary blends LDPE:HDPE:PP (70:20:10), where LDPE acts as matrix, was comparable to σ_{SH} of separate polyethylene (for example in the case of virgin LDPE, value of σ_{SH} was 12.0 MPa) . It looks perspectively, if we keep in mind that post-consumer waste consists in great extent exactly of these three polymers.

DYNAMIC THERMOPLASTIC ELASTOMERS BASED ON BLENDS
OF ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER AND POLYOLEFINS

Dr.chem. V.Kalkis, *Latvia State University*

Dipl.ing. T.Bocoka, Dr.ing. J.Zicans, Dr.hab.ing. M.Kalnins

Institute of Polymer Materials, Riga Technical University

Dynamic thermoplastic elastomers (DTE) that are made of thermoplast and elastomer mixtures modified by γ -irradiation or chemical crosslinking has many applications in different branches of industry: cars, constructions, medicine etc.

DTE can be produced by different technologies and kind of technology importantly affect properties of DTE.

In this work we focused on DTE obtained from mixtures of low density polyethylene (PE) or polypropylene (PP) and ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) which were modified by γ -irradiation or chemical crosslinking.

It is known that stress-strain behaviour of DTE depends on content of rubber, therefore we investigated influence of blend composition on the ultimate tensile strength (σ_t), elongation at break (ϵ_t), residual deformation (ϵ_s), also impact strength (σ_{imp}) of DTE.

As it was expected, increasing of PE or PP content in blend leads to increase of σ_t . Comparison of two polyolefins (PE and PP) demonstrated greater (1,5 times) values of σ_t and lower values of ϵ_s for the blends on the base of PP (particular if content of PP was 60-70%).

It is interesting to note that curves $\sigma=f(C)$ and $\epsilon=f(C)$ did not follow additivity rule. They had s-shape, which is typical for two-phase systems. The same behaviours demonstrated curves $\sigma_{imp}=f(C)$. Results of our experiments show that DTE can successfully to displace rubber in different commercial products. Elaborated technology of DTE producing can be realized on the traditional equipment of thermoplast processing.

TERMONOSĒDOŠA ADHĒZĪVI AKTĪVA TERMOPLASTU KOMPOZĪCIJA

Izgudrojums attiecas uz polimēru materiālu kompozīcijām, kas sagataves stadijā modificētas ar radiācijas vai ķīmiskām metodēm, lai no tām varētu izveidot termonosēdošu, termoizturīgu un adhēzīvi aktīvu hermetizējošo starpslāni, kas izmantojams polimēru termonosēdmateriālu (TNM) izveidē.

Ir zināmi polimēri (pamatā poliolefīni un to kompozīcijas), kuriem makromolekulas ķīmiskās vai radiācijas iniciētās sašūšanās rezultātā veido telpisku režģveida struktūru. Paaugstinātā temperatūrā šādi polimēri nekūst un iegūst gumijai līdzīgas īpašības [1]. Ja šie polimēri ir kristalizēties spējīgi, tad pēc izstrādājuma orientācijas (piem., izstiepšanas) paaugstinātā temperatūrā un atdzesēšanas izometriskos apstākļos makromolekulu sakārtošanās (kristalizācijas) rezultātā tiek fiksēti izstrādājuma jaunie izmēri.

Pakļaujot orientēto polimēra materiālu atkārtotai karsēšanai, kristaliskā fāzē kūst, deformētās starpmolekulārās saites orientācijas ienesto iekšējo spriegumu rezultātā relaksē (š.g. saraujas) un materiāls atgūst sākotnējo formu un izmērus - izpaužas t.s. "*formas atmiņas efekts*".

Biežsienu TNM cauruļveida uznavu, lentes u.c. profilizstrādājumu veidā izmanto dažādu konstruktīvo elementu (piem., cauruļvadu, kabeļu u.tml.) savienošanā un hermetizācijā. TNM galvenos ekspluatācijas parametrus raksturo spēks, kas "savelk" šos materiālus termonosēdināšanas laikā, kuru nosaka pēc termorelaksācijas sprieguma (σ_{TR}) vērtības, un paliekošais nosēdspriegums (σ_N), kas saglabājas pēc TNM atdzesēšanas izometriskos apstākļos.

Noteiktos ekspluatācijas apstākļos svarīgas ir TNM adhēzīvās īpašības, it sevišķi tad, kad izstrādājums jāekspluatē paaugstinātās temperatūras un slodzes, šķidrums u.c. agresīvo faktoru klātbūtnē. Adhēzīvās īpašības galvenokārt nosaka paša TNM ķīmiskais sastāvs un struktūra, nosēdināšanas temperatūra, kā arī σ_{TR} un σ_N . Vairums gadījumos TNM adhēzīvās īpašības ir nepietiekamas (piem., jānodrošina ūdensapgādes metāla cauruļvadu savienojuma vietu hermetizācija). Tādēļ TNM ir jāizgatavo ar speciālu hermetizējošo starpslāni.

Ir zināmas metodes, kad adhēzīvo īpašību uzlabošanas nolūkā lieto hermetizējošo starpslāni no cita materiāla. Parasti tas ir termoplastisks materiāls ar zemu kušanas temperatūru, piem., poliizobutilēns, polietilēns ar mazu sašūšanās pakāpi u.c. [2,3]. Tādējādi tiek izmantots princips, kad starpslānis termonosēdināšanas procesā kūst, hermetizē konstruktīvo elementu, bet pats TNM nodrošina mehāniskās stiprības parametrus.

Zināmām kompozīcijām, kuras lieto par starpslāņa materiālu, piemīt vairāki trūkumi: tās ir viegli kūstošas (salīdzinot ar TNM), tām nepiemīt termonosēdspēki, nav pietiekamas adhēzīvās īpašības, tās nevar izmantot vienlaicīgā orientācijā ar pamatmateriālu, kas ievērojami vienkāršotu TNM ieguves tehnoloģisko procesu. Tas pilnā mērā attiecināms uz prototipu [3], kurā starpslāņa materiāls izgatavots no zema blīvuma polietilēna (ZBPE) ar mazu sašūšanās pakāpi.

Izgudrojuma mērķis - iegūt TNM izveidei nepieciešamo starpslāņa materiāla kompozīciju, kurai būtu paaugstināta adhēzija ar konstrukciju elementiem (polimēriem, metālu, stiklu u.c.), un vienkāršotu TNM izgatavošanas tehnoloģisko procesu (realizētu vienlaicīgu TNM un starpslāņa orientāciju).

Mērķi iespējams sasniegt, ja starpslāņa materiālu veido no tehnoloģiski savietojamu termoplastu maisījumiem, polimēru kompozīcijām, kas satur neorganiskas piedevas, un reciklētiem (atkārtoti pārstrādātiem) polimēriem.

Izgudrojuma piemēros starpslāņa kompozīcijas veidotas no sekojošām izejvielām:

- zema blīvuma polietilēna (ZBPE), kura kausējuma indekss ir 1,7 g/10 min.;
- reciklēta augsta blīvuma polietilēna (R-ABPE), kura kausējuma indekss ir 3,9 g/10 min.;
- sintētiskā etilēna-propilēna kopolimēra kaučuka (EPSK);
- minerālvielām: kaolins, talki.

Pārbaudes metodes: 1) starpslāņa termorelaksācijas sprieguma σ_{TR} un paliekošā nosēdsprieguma σ_N vērtības noteiktas izometriskās karsēšanas un dzesēšanas režīmos uz tenzometriskās spēka mērīšanas iekārtas (precizitāte 0,01 N);

2) starpslāņa adhēzīvā aktivitāte (A) noteikta pēc kontaktēšanas ar ķīmiski attīrītu tērauda foliju, izmērot atslāpošanās pretestības vērtību pie 20 °C (kontaktēšanas temperatūra 150°C, spiediens 8 MPa, laiks 1 min., kas atbilst pamatmateriāla termonosēdināšanas nosacījumiem).

Kompozīciju radiācijas apstrāde veikta istabas temperatūrā ar izotopa Co^{60} γ -starojumu pie absorbētas dozas jaudas 10 kGy/h.

Piemēros minētās TNM starpslāņa kompozīciju sagataves, kas nepieciešamas īpašību pārbaudei, veidotas no presētas plāksnes (presēšanas temperatūra 150°C, spiediens 5 MPa, laiks 3 min.). Paraugu izmēri: garums 50 mm, platums 10 mm, biezums 1 mm.

TNM pamatmateriāls: ZBPE, kas apstarots līdz absorbētai dozai 200 kGy.

1. piemērs (prototips).

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no ZBPE un apstarota līdz absorbētai dozai $D_{abs}=15$ kGy. Paraugs orientēts kopā ar pamatmateriālu līdz izstiepšanas pakāpei $\epsilon=100$ % (atsevišķi starpslāņa kompozīciju nevar orientēt, jo tā kūst pie 104°C). Orientācijas temperatūra $T_{or}=130$ °C. Nosēdināšanas temperatūra $T_n=150$ °C.

2. piemērs.

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no maisījuma 50% ZBPE + 50% EPSK un apstarota līdz $D_{abs}=100$ kGy, $\epsilon=100$ %, $T_{or}=130$ °C, $T_n=150$ °C.

3. piemērs.

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no maisījuma 5% ZBPE + 95% EPSK un apstarota līdz $D_{abs}=100$ kGy, $\epsilon=100$ %, $T_{or}=130$ °C, $T_n=150$ °C.

4. piemērs.

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no 100% R-ABPE un apstarota līdz $D_{abs}=100$ kGy, $\epsilon=100$ %, $T_{or}=130$ °C, $T_n=150$ °C.

5. piemērs.

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no maisījuma 80% R-ABPE + 20% EPSK un apstarota līdz $D_{abs}=100$ kGy, $\epsilon=100$ %, $T_{or}=130$ °C, $T_n=150$ °C.

6.piemērs.

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no maisījuma 90% R-ABPE + 10% talks un apstarota līdz $D_{abs}=100$ kGy, $\epsilon=100\%$, $T_{or}=130^{\circ}\text{C}$, $T_n=150^{\circ}\text{C}$.

7.piemērs.

Starpslāņa kompozīcija izgatavota no maisījuma 80% R-ABPE + 20% kaolīns un apstarota līdz $D_{abs}=100$ kGy, $\epsilon=100\%$, $T_{or}=130^{\circ}\text{C}$, $T_n=150^{\circ}\text{C}$.

1.tabulā parādītas piemēros minēto kompozīciju īpašības.

1.tabula.

Piemērs	Termorelaksācijas spriegums σ_{TR} , MPa	Paliekošais nosēdspriegums, σ_N , MPa	Adhēzija, kN/m
.piemērs (prototips)	0,2	1,1*	1,2
2.piemērs	0,5	0,8	2,6
3.piemērs	0,3	0,3	3,2
4.piemērs	0,4	1,0	1,5
5.piemērs	0,6	0,9	1,8
6.piemērs	0,2	1,0	3,0
7.piemērs	0,2	1,2	2,6

Salīdzinot TNM starpslāņa materiāla īpašības, var secināt, ka visām izgudrojumā minētām kompozīcijām piemīt termonosēd spēki, kas mijiedarbībā ar paaugstinātām adhēzīvām īpašībām, nodrošina nepieciešamās TNM ekspluatācijas īpašības un ļauj vienkāršot TNM ieguves tehnoloģisko procesu (pieļauj vienlaicīgu pamatmateriāla un starpslāņa orientāciju).

Literatūra.

1. Dole M. History of the irradiation cross-linking of polyethylene. J.Macromol.Sci. Vol.A15,Nr.7,1981.
2. Князев В., Сидоров Н. Облученный полиэтилен в технике. М.:Химия,1970,с.297.
3. A/apl. SU,Nr. 1463499. В 29 С 49/22 // В 29 К 105:02, 1988.

* σ_{TR} un σ_N vērtības noteiktas starpslāņa kompozīcijai kopā ar pamatmateriālu.

Kopsavilkums:

Izgdrojums attiecas uz termoplastu kompozīcijām, kurām piemīt termonosēdošas īpašības un kuras ir izmantojamas kā adhezīvi aktīvs starpslānis polimēru termonosēdmateriāliem (TNM).

Kompozīcija raksturīga ar to, ka to var veidot no radiācijas modificēta zema blīvuma polietilēna (ZBPE) maisījuma ar sintētisko etilēna propilēna kopolimēra kaučuku (SEPK), no radiācijas modificēta reciklēta augsta blīvuma polietilēna (R-ABPE) maisījuma ar SEPK, ar talku vai kaolīnu. Kompozīcijai, kuru izmanto kā TNM hermetizējošo starpslāni, piemīt termonosēd spēki, paaugstinātas adhezīvās īpašības, un to var izmantot vienlaicīgā orientācijā ar TNM pamatpolimēru, tādējādi vienkāršojot TNM ieguves tehnoloģisko procesu.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 545181

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство

КАЛЬЖИСУ Валдису Яновичу
и другим, указанным в описании

на изобретение "Способ определения поглощенной дозы
ионизирующего излучения в сшивающихся полимерах"

в соответствии с описанием изобретения и приведенной в нем формулой,
по заявке № 2185312 с приоритетом от 29 октября 1975г.

заявитель изобретения: Латвийский ордена Трудового Красного
Знамени государственный университет им. П. Стучки

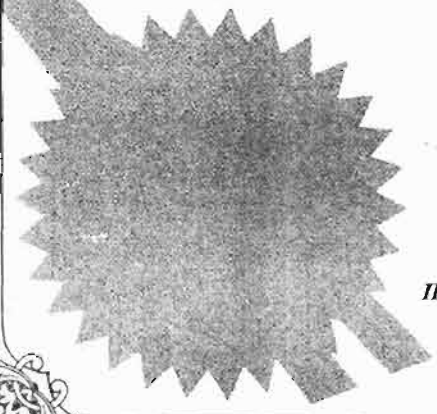
Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Союза ССР

12 октября 1976 г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Госкомитета *С. С. Сидоров*

Начальник отдела *В. И. Шумилов*



Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
Совета Министров СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 545181

(61) Дополнительное к авт. свид-ву 486576

(22) Заявлено 29.10.75 (21) 2185312/25

(51) М. Кл. ²

с присоединением заявки № —

G O I T I/203

(23) Приоритет —

(43) Опубликовано — Бюллетень № —

(53) УДК

(45) Дата опубликования описания —

621.384 /088.8/

2) Авторы
изобретения

В.Я.Калькис, А.Я.Голдштейнс и Я.Л.Долацис

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени Государст-
венный университет им. П.Стучки

Заявитель

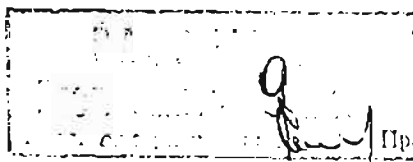
(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ В СШИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРАХ

Изобретение относится к физическим методам определения поглощенной дозы ионизирующего излучения в полимерных материалах, сшивающихся под действием излучения.

Известен способ определения поглощенной дозы в сшивающихся полимерах методом определения процентного содержания гель-фракции-нерастворимой в кипящих органических растворителях части полимера.

17

Недостатком известного способа является разрушение структуры исследуемого материала, трудоемкость и продолжительность определения /около 6-7 час для каждой экспериментальной точки/.



Ближайшим к изобретению техническим решением является способ определения поглощенной дозы в сшивающихся полимерах по авт.св. № 486576 посредством определения гель-фракции, при котором в полимерном материале измеряют скорость распространения ультразвуковых волн, и по ее значению судят о поглощенной дозе.

Недостатком этого способа является сравнительно малая точность и чувствительность, которая проявляется особенно при непрерывном контроле поглощенной дозы в технологическом процессе облучения, например, при движении полимерного материала.

Цель изобретения — увеличение точности определения поглощенной дозы в сшивающихся полимерных материалах.

Поставленная цель достигается на основе установления корреляционной связи между величинами скорости распространения ультразвуковых волн и поглощенной дозой излучения после ориентации при постоянной вытяжке облученного материала, причем скорость ультразвука измеряют при одной и той же величине ориентации.

П р и м е р. Изготавливаются образцы, например, из прессованного полиэтилена низкой плотности /ПЭНП/ марки МРТУ 108-02020 толщиной 0,2 мм шириной 10 мм, длиной 200 мм. Образцы облучаются в инертной атмосфере, например в поле гамма-излучения Co^{60} до различных доз, например, от 0 до 50 Мрад. После этого каждый образец облученный до определенной дозы, ориентируется при одинаковой степени вытяжки, например 100%. Затем в каждом облученном и ориентированном образце измеряется время распространения ультразвуковых волн τ при базе $l = 160$ мм и определяется скорость их распространения по формуле: $C = \frac{l}{\tau}$. Измерения времени распространения ультразвуковых волн в исследуемом материале проводятся, например, на импульсном ультразвуковом приборе ДУК-20.

По этим данным строится график зависимости скорости ультра-

звук от поглощенной дозы или составляется таблица.

Точность определения поглощенной дозы в полимере при этом составляет $\pm 1,5 - 2$ Мрад в диапазоне поглощенных доз от 0 до 50 Мрад.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Способ определения поглощенной дозы ионизирующего излучения в сшивающихся полимерах по авт.св. № 486576, отличающийся тем, что, с целью повышения точности, полимерный материал предварительно ориентируют при постоянной вытяжке.

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

I. "Радиационная химия полимеров", М., "Наука", 1973, с 225-226

исано к печати 9.11.76 Редактор *Колесова* Заказ № 5551 Тираж 9 экз.

издательско-полиграфическое предприятие "Патент", Березковская наб. 24



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1099736

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий

выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ определения поглощенной дозы ионизирующего излучения в композитных полимерных материалах"

Автор (авторы): Голдштейнс Айвар Янович и Калькис Валдис Янович

Заявитель: ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

Заявка № 3551317

Приоритет изобретения 11 февраля 1983г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

22 февраля 1984г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

НЕ ПОДЛЕЖИТ ОПУБЛИКОВАНИЮ
В ОТКРЫТОЙ ПЕЧАТИ



СОЮЗ СОВЕТСКИХ
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) I099736 A

(51) G 01 T I/16

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ И АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 3551317/18-25

(22) 11.02.83

(71) Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. П. Стучки

(72) А. Я. Голдштейнс и В. Я. Калькис

(53) 62I.386.82 (088.8)

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ ИОНИЗИРУЮЩЕГО
ИЗЛУЧЕНИЯ В КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛАХ

(19) SU (11) I099736 A

Изобретение относится к физическим методам определения поглощенной дозы ионизирующего излучения (ИИ) в композитных полимерных материалах, сшивающихся под действием ИИ, и может быть использовано при выборе режимов облучения и оптимальной поглощенной дозы, необходимых для получения новых видов высококачественных термостабилизированных и термоусаживающихся полимерных изделий без разрушения их структуры.

Известен способ определения поглощенной дозы в сшивающихся полимерах методом определения процентного содержания гель-фракции и нерастворимой в кипящих органических растворителях части полимера [1].

Недостатками этого метода является низкая точность и сложность определения поглощенной дозы в сшивающихся композитных материалах. С одной стороны, радиационно-химический выход сшивания в единичном объеме композита, облученного до определенной поглощенной дозы ИИ, уменьшается с увеличением количества наполнителя неорганического происхождения, т.е. присутствие наполнителя тормозит образование пространственно-связной структуры. С другой стороны, из-за присутствия в композите наполнителя неорганического происхождения (например, тальк, сажа, Al_2O_3) нерастворимая в кипящих органических растворителях часть полимера увеличивается по мере увеличения процентного содержания наполнителя (за счет дополнительного привеса) и получаются завышенные результаты.

Кроме того, применение способа приводит к разрушению структуры исследуемого композитного материала и к увеличению продолжительности определения (около 6-7 ч для каждой экспериментальной точки.).

Наиболее близким к заявляемому является способ определения поглощенной дозы ионизирующего излучения в композитных полимерных материалах путем измерения скорости распространения ультразвуковых волн (УЗ) и определения по ней поглощенной дозы [2].

При определении поглощенной дозы в композитных материалах этот способ непригоден, потому что возникает большая ошибка в измерениях до ± 200 кГр, т.к. невозможно учесть влияние процентного содержания наполнителя на значения скоростей УЗ волн и поглощенной дозы ИИ в композите.

Ошибку можно уменьшить до ± 120 кГр, если измерения проводить на предварительно ориентированном при постоянной вытяжке материале.

Однако это также не обеспечивает необходимой точности определения поглощенной дозы композитных материалов из-за неучета влияния процентного содержания наполнителя.

Цель изобретения - обеспечение возможности определения поглощенной дозы ^в композитных полимерных материалах с наполнителями неорганического происхождения и повышение точности определения поглощенной дозы.

Поставленная цель достигается тем, что в способе определения поглощенной дозы ионизированного излучения в композитных полимерных материалах путем измерения скорости распространения ультразвуковых (УЗ) волн^и по ней определения поглощенной дозы перед облучением в композитном полимерном

материале измеряют скорость УЗ волн и определяют содержание наполнителя, по которому устанавливают рабочую зависимость скорость УЗ волн – поглощенная доза, затем композитный полимерный материал облучают и по значению скорости распространения УЗ волн в облученном композите по рабочей зависимости судят о поглощенной дозе. Фактически перед определением дозы для необлученного композита устанавливают зависимость скорость УЗ волн – процентное содержание наполнителя и семейство зависимости скорость УЗ волн – поглощенная доза. Затем перед облучением композита ИИ в нем измеряют скорость распространения УЗ волн, по значению которой из зависимости скорость УЗ волн – процентное содержание наполнителя находят соответствующее значение процентного содержания наполнителя. По этому значению устанавливают рабочую зависимость скорость УЗ волн – поглощенная доза, а по значению скорости распространения УЗ волн в облученном композите судят о поглощенной дозе.

На фиг.1 дан график зависимости величины скорости распространения УЗ волн в необлученном неориентированном полиэтилене низкой плотности (ПЭНП, кривая 1) и в необлученном ориентированном ($\xi = 100\%$) ПЭНП (кривая 2) от процентного содержания в нем наполнителя (талька); на фиг.2 – семейство корреляционных зависимостей скорость УЗ волн – поглощенная доза для облученного ПЭНП с различным процентным содержанием наполнителя (кривые 1–5); на фиг.3 – то же, для облученного ориентированного $\xi = 100\%$ ПЭНП с различным процентным содержанием талька.

Определение поглощенной дозы ИИ в композитных полимерных материалах предлагаемым способом состоит в следующем.

Берут образцы, например, из прессованного полиэтилена низкой плотности с 1, 2, 3, 4, 5%-ным содержанием наполнителя, например талька, и разделяют на группы (по 3 образца в группе с одинаковым процентным содержанием наполнителя).

Для каждой группы образцов с толщиной пленки 0,25 мм, шириной 15 мм, длиной 200 мм определяют скорость распространения в них УЗ волн и по результатам испытаний устанавливают корреляционную зависимость скорость УЗ волн - процентное содержание талька (фиг.1, кривая 1). Затем образцы композита облучают в инертной атмосфере в поле γ -излучения Co^{60} до различных поглощенных доз, например до 400 кГр, с интервалами доз, например, 50 кГр и определяют в каждом образце, облученном до определенной дозы ИИ, скорость распространения УЗ волн при базе испытаний 160 мм и частоте пьезопреобразователей 60 кГц.

По полученным данным строят семейство корреляционных зависимостей скорость УЗ волн - поглощенная доза (фиг.2) или составляют таблицу соответствия.

Для определения поглощенной дозы ИИ в других композитах, например ПЭНП с исполнителями сажи, Al_2O_3 , для каждого вида строятся подобные зависимости или составляют таблицу.

Пример конкретного выполнения. В необлученном образце полимерного композита, например из ПЭНП, толщиной 0,25 мм, шириной 10 мм, длиной 200 мм с неизвестным количеством наполнителя, например талька, на импульсном УЗ приборе ДУК-20 измеряют скорость распространения УЗ волн, которая составляет

Поглощенная доза, кГр	Скорость УЗ волн, м/с	Количество сажи, %	Поглощенная доза, кГр	Скорость УЗ волн, м/с	Количество Al_2O_3 , %
100	1050	1	100	1015	1
	1062	2		1045	2
	1080	3		1075	3
200	1075	1	200	1045	1
	1085	2		1068	2
	1103	3		1100	3
300	1090	1	300	1065	1
	1103	2		1085	2
	1115	3		1114	3
400	1100	1	400	1072	1
	1112	2		1095	2
	1124	3		1120	3

1025 м/с. По этому значению из зависимости скорость УЗ волн - процентное содержание талька находят процентное содержание талька в композите, равное 4%. Данному количеству наполнителя соответствует рабочая зависимость скорость УЗ волн - поглощенная доза (кривая 4, фиг.2). Затем образец облучают в инертной

атмосфере в поле γ -излучения Co^{60} , после чего в нем заново измеряют скорость распространения УЗ волн, которая равна 1100 м/с. По этому значению из рабочей зависимости (кривая 4, фиг. 2) находят величину поглощенной дозы ИИ, равную 200 кГр.

Точность определения поглощенной дозы ИИ в неориентированном ПЭИП с наполнителем составляет $\pm 20-30$ кГр, а в ориентированном ПЭИП с наполнителем ($\xi = 100\%$) - $\pm 15-20$ кГр, т.е. по сравнению с базовым объектом точность определения поглощенной дозы увеличивается в 8-10 раз.

Применение предлагаемого способа позволяет осуществить оперативный неразрушающий контроль поглощенной дозы ИИ в сшивающихся композитных полимерах, что особенно важно при разработке оптимальных технологических режимов и наладке технологического процесса получения новых видов высококачественных термоусаживающихся полимерных изделий.

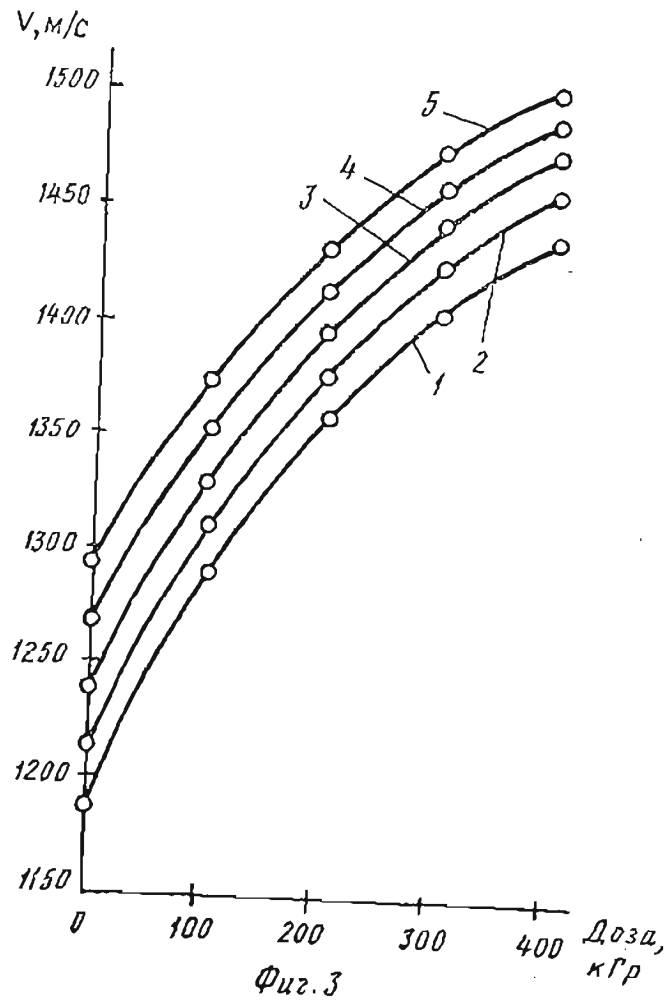
Формула изобретения

Способ определения поглощенной дозы ионизирующего излучения в композитных полимерных материалах путем измерения скорости распространения ультразвуковых волн и определения по ней поглощенной дозы, отличающийся тем, что, с целью обеспечения возможности определения поглощенной дозы в композитных полимерных материалах с наполнителями неорганического происхождения и повышения точности определения поглощенной дозы, перед облучением в композитном полимерном материале измеряют скорость распространения ультразвуковых волн и определяют содержание наполнителя, по которому устанавливают рабочую зависимость скорость ультразвуковых волн - поглощенная доза, затем композитный полимерный материал облучают и по значению скорости распространения ультразвуковых волн

в облученном композите по рабочей зависимости судят о поглощенной дозе.

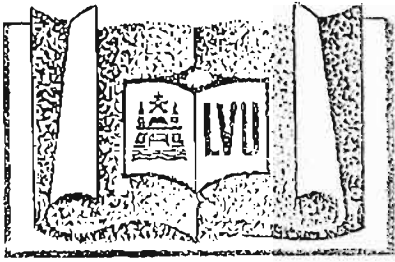
Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Радиационная химия полимеров .-М.: Наука, 1973 ,
с . 225-226.
2. Авторское свидетельство СССР № 486576, кл. G01T 1/203,
1974 (прототип).



Фиг. 3

Подписано к печати 21.04.84 Редактор *Сейтсалимов* Зак. № 576 Тираж 5 экз.



DA DARBA SARKANĀ KAROGA ORDENI
APBALVOTĀ P. STUČKAS LATVIJAS
VALSTS UNIVERSITĀTE

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

УДК 678:416

ПРИБОР УЛЬТРАЗВУКОВОГО КОНТРОЛЯ СТЕПЕНИ СШИВАНИЯ ПОГЛОЩЕННОЙ ДОЗЫ
НИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СТЕПЕНИ ОРИЕНТАЦИИ ПРИ РАДИАЦИОННОМ
МОДИФИЦИРОВАНИИ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ (ТРУБОК, ЛЕНТЫ) В НЕПРЕРЫВНОМ
РЕЖИМЕ НА УСКОРЯТЕЛЯХ ЭЛЕКТРОНОВ

Прибор предназначен для неразрушающего контроля степени сшивания, поглощенной дозы ~~ионизирующего~~ излучения и степени ориентации радиационно-модифицированных полиэтиленовых изделий. ~~Точность~~ ~~определения~~ ~~поглощенной~~ ~~дозы~~ ~~в~~ ~~слывающихся~~ ~~полимерах~~ ~~составляет~~ $\pm 20-30$ кГр при скорости ~~движения~~ ~~полиэтиленовых~~ ~~трубок~~ ~~от~~ ~~2~~ ~~м/мин~~ ~~до~~ ~~5~~ ~~м/мин~~.

Прибор ультразвукового контроля степени сшивания поглощенной дозы ~~ионизирующего~~ излучения и степени ориентации может быть применен при ~~отлаке~~ ~~технологического~~ ~~процесса~~ ~~получения~~ ~~радиационно-~~ ~~модифицированных~~ ~~полиэтиленовых~~ ~~изделий~~ ~~в~~ ~~виде~~ ~~трубок~~ ~~или~~ ~~ленты~~ ~~в~~ ~~непрерывном~~ ~~режиме~~ ~~на~~ ~~ускоря-~~ ~~ющих~~ ~~электронов~~.

Авторы:

Родивайнис А.В., канд. техн. наук, ст. науч. сотр. Балкиса Б.Я., канд. хим. наук, доцент.

Телефон - 25 90 23

ИЗВ. В. 01 - 87/80/77 т. 3.



Latvijas Republika

Latvijas Republikas Patentu valde apliecina, ka

PATENTS

Nr. 11570

ir izsniegts saskaņā ar Latvijas Republikas Patentu likumu, pamatojoties uz ierakstu Valsts patentu reģistrā un ar šajā dokumentā uzrādītajiem izgudrojuma nosaukumu, autoru, īpašnieku, izgudrojuma aprakstu, zīmējumiem, formulu un referātu. Patents ir spēkā Latvijā Republikā 20 gadus no 26.04.95., ja šis termiņš likumā paredzētā gadījumā nebeidzas agrāk.

Rīga

20.12.96.

Patentu valdes
direktors

19



LATVIJAS REPUBLIKAS
PATENTU VALDE

11 LV 11570 B

51 Int.Cl. ⁶ G01N29/18

Latvijas patents uz izgudrojumu
1995.g. 30.marta Latvijas Republikas likums

12 **Īsziņas**

21 Pieteikuma numurs:	P-95-111
22 Pieteikuma datums:	26.04.1995
41 Pieteikuma publikācijas datums:	20.10.1996
45 Patenta publikācijas datums:	20.12.1996

73 Īpašnieks(i):
Valdis KAĻĶIS; Avotu iela 7-15, Rīga LV-1011, LV;
Mārtiņš KALNIŅŠ; Bruņinieku iela 71-46, Rīga LV-1009, LV;
Jānis ZICĀNS; Ģertrūdes iela 34-15, Rīga LV-1011, LV

72 Izgudrotājs(i):
Valdis KAĻĶIS (LV),
Mārtiņš KALNIŅŠ (LV),
Jānis ZICĀNS (LV)

74 Pilnvarotais vai pārstāvis:
Aleksandra FORTŪNA,
Patentu birojs "FORAL",
Raiņa bulv. 19, Rīga LV-1159, LV

54 **Virsraksts:** Metode jonizējošā starojuma absorbēto dozu noteikšanai polimēros, kuri spēj sašūties

57 **Kopsavilkums:** Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētniecības metodēm, kas nosaka jonizējošā starojuma (JS) absorbēto dozu polimēros, kuru makromolekulas šī starojuma iedarbības rezultātā veido šķērssaites. Metode izmantojama industriālajā dozimetrijā, piemēram, gatavu materiālu un izstrādājumu kontrolei, t.sk. nepārtrauktā režīmā.

Metode raksturīga ar to, ka polimēru materiālos, kuri spēj sašūties, izmēra ultraskaņas viļņu izplatšanās ātrumu, pēc kura vērtības spriež par absorbēto dozu. Piedāvātā metode vienkāršo mērīšanas procesu, samazina darbietilpību un laika patēriņu, nodrošina iespēju veikt adestruktīvu kontroli apstarošanas laikā vai iespēju veikt mērījumus nepārtrauktā režīmā.

Lai paaugstinātu jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanas precizitāti, apstaroto polimeru materiālu piedāvāts iepriekš orientēt noteiktos apstākļos līdz fiksētai orientācijas pakāpei.

METODE JONIZĒJOŠĀ STAROJUMA ABSORBĒTO DOZU NOTEIKŠANAI POLIMĒROS, KURJ SPĒJ SAŠŪTIET

Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētīšanas metodēm, kas nosaka jonizējošā starojuma (JS) absorbēto dozu polimēros, kuru makromolekulas šī starojuma iedarbības rezultātā veido šķērssaites. Metode pēc savas būtības ir adestruktīva. Tādējādi tā izslēdz pētāmo materiālu sagraušanu (mehānisko vai ķīmisko), kas ir nozīmīga t.s. industriālajā dozimetrijā, piem., gatavu materiālu un izstrādājumu kontrolē, t.sk. nepārtrauktā režīmā u.c.

Zināmās metodes, ar kurām nosaka JS absorbēto dozu polimēros, galvenokārt ir destruktīvas, piemēram, nepieciešama ķīmiskā apstrāde. Ja paraugs netiek sagrauts, tad nepieciešami caurspīdīgi paraugi (spektroskopijai) vai izejas materiālā jāievada speciālas piedevas, piem., krāsu indikatori u.c. [1]. Šīs metodes pieskaitāmas pie monitoridozimetrijas metodēm, kuras industriālajā dozimetrijā lieto reti, piem., tikai tad, kad jānosaka JS absorbētā doza kādā izvēlētajā paraugā no materiālu partijas. Tādējādi nav iespējams kontroli veikt starošanas laikā gan materiālā kopumā, gan jebkurā vietā, katrā detaļā atsevišķi utt.

Ir zināma metode gelfrakcijas (polimēra masas daļas, kas nešķīst verdošā organiskā šķīdinātājā) noteikšanai [2], kas izvēlēta par prototipu, jo attiecīgā JS absorbēto dozu intervālā tā dod korelējošas sakarības ar šai izgudrojumā pieteikto metodi.

Prototipa trūkumi ir sekojoši: pētāmā materiāla struktūras sagraušana, liela darba ietilpība, ilgstošs process katra parauga mērīšanā (6-24 stundas atkarībā no precizitātes), veselībai kaitīgu un viegli uzliesmojošo organisko šķīdumu izmantošana (toluols u.c.).

Izgudrojuma mērķis - darba ietilpības un laika patēriņa samazināšana, mērīšanas procesa vienkāršošana un adestruktīvu mērījumu nodrošināšana starošanas laikā, t.sk. nepārtrauktā režīmā, nosakot JS absorbēto dozu polimēros, kas spēj sašūties šī starojuma ietekmē.

Mērķi iespējams sasniegt, nosakot polimēru materiālā ultraskaņas (US) viļņu (garenviļņu, šķērsviļņu vai virsmas viļņu) izplatīšanās ātrumu.

Izgudrojuma būtība paskaidrota 1. attēlā. Nosakot US garenviļņu izplatīšanās ātrumu c_g apstarotos polimēru paraugos (1. piemērs), iegūta sakarība, ko attēlo līkne 1. Šai sakarībai ir korelējošs raksturs saistībā ar gelfrakcijas saturu (nosaka polimēra sašūšanās

pakāpi) atkarību no JS absorbētās dozas D_{ab} lieluma (līkne 2). Nepieciešamības gadījumā var iegūt kalibrējošo korelācijas sakarību: $c_g = f(\text{gelfrakcija})$.

Metodes jutību var paaugstināt, ja polimēra paraugu iepriekš orientē, mēra US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu c_v un piemeklē optimālo pjezopārveidotāja pašfrekvenci. Šie nosacījumi balstās uz faktu, ka materiāla deformācija (piem., stiepes orientācija) izsauc polimēra makromolekulu iekšmolekulārās mijiedarbības enerģijas palielināšanos. Rezultātā pieaug elastības (Junga) modeļa E vērtība, kas savukārt nosaka US izplatīšanās ātruma palielināšanos [3]. Tādējādi rodas iespēja pie noteiktas viļņu frekvences samazināt US dzišanu polimērā, palielināt mērīšanas bāzi un, līdz ar to, paaugstināt mērījumu precizitāti. 2. attēlā parādīta US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma c_v atkarība no D_{ab} orientētā polimērā. Lai iegūtu c_v kalibrējošo korelācijas sakarību ar gelfrakcijas saturu, izmanto 1. attēlā atspoguļoto sakarību (līkne 2) un izvēlēto attiecīgo absorbētās dozas intervālu.

1. piemērs.

Izgatavo presētus paraugus no zema blīvuma polietilēna (ZBPE), kura kausējuma indekss $KI = 0,18$ g/min. Parauga izmēri: garums 200 mm, platums 10 mm, biezums 0,2 mm. Paraugus apstaro inertā atmosfērā ar Co^{60} gamma starojumu līdz dažādām absorbētās dozas vērtībām, piem., līdz 1 MGy (ar intervālu 100 kGy). Pēc apstarošanas paraugos, kuru garums ir l , izmēra US garenvilņu izplatīšanās laiku τ un nosaka to ātrumu $c_g = l/\tau$. Mērīšanu veic ar standarta pjezopārveidotājiem, kuru frekvence ir 100 kHz. Mērīšanai izmanto US defektoskopu, piem., UK-10P. Pēc US viļņu izplatīšanās ātruma izmaiņām zīmē kalibrēšanas līkni $c_g = f(D_{ab})$. To izmanto JS absorbētās dozas noteikšanai attiecīgā polimērā (1.att., līkne 1). Mērījumu precizitāte absorbēto dozu intervālā $0 \div 500$ kGy ir ± 30 kGy, bet intervālā 500 kGy $\div 1$ MGy precizitāte ir ± 50 kGy. Salīdzināšanai var izmantot parauga gelfrakcijas atkarību no JS absorbētās dozas (1. att., līkne 2).

2. piemērs.

Izgatavo presētus paraugus no ZBPE ar $KI = 0,18$ g/min. Parauga izmēri: garums 200 mm, platums 10 mm, biezums 0,2 mm. Paraugus apstaro inertā atmosfērā ar Co^{60} gamma starojumu līdz dažādām absorbētās dozas vērtībām $D_{ab} = 0 \div 500$ kGy. Pēc apstarošanas paraugus orientē (izstiepj), piem., pie $T = 100$ °C līdz izstiepšanas pakāpei 100%, izstieptā stāvoklī atdzesē līdz istabas temperatūrai un mēra US virsmas viļņu

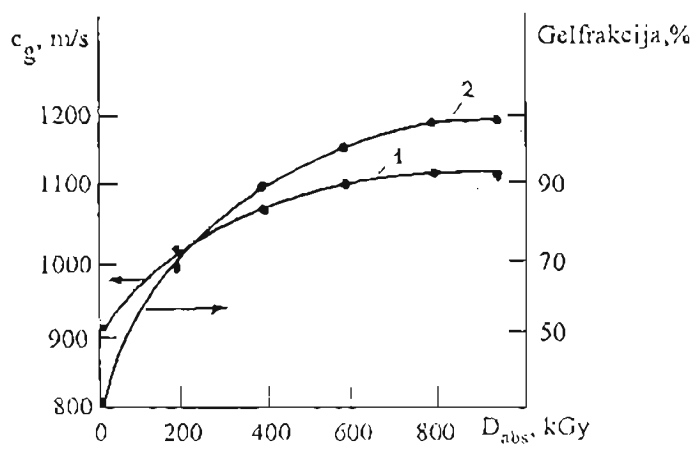
izplatīšanās laiku τ , šim nolūkam izmantojot virsmas viļņu pļezopārveidotājus-koncentratorus, kuru pašfrekvence ir 60 kHz un saskares laukums ar paraugu ir 1 mm^2 [3]. Pie mērīšanas bāzes $l=150 \text{ mm}$ paraugos nosaka virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu $c_v=l/\tau$. Pēc virsmas viļņu izplatīšanās ātruma izmaiņām zīmē kalibrēšanas likni $c_v=f(D_{\text{abs}})$, kuru izmanto JS absorbētās dozas noteikšanai attiecīgajā polimērā (2.att.). Mērījumu precizitāte dotajā absorbēto dozu intervālā ir $\pm 15 \div 20 \text{ kGy}$, t.i., par 30% augstāka nekā iepriekšējā piemērā. Salīdzināšanai var izmantot gelfrakcijas atkarību no JS absorbētās dozas intervālā no $0 \div 500 \text{ kGy}$ (1. att., likue 2).

Literatūra

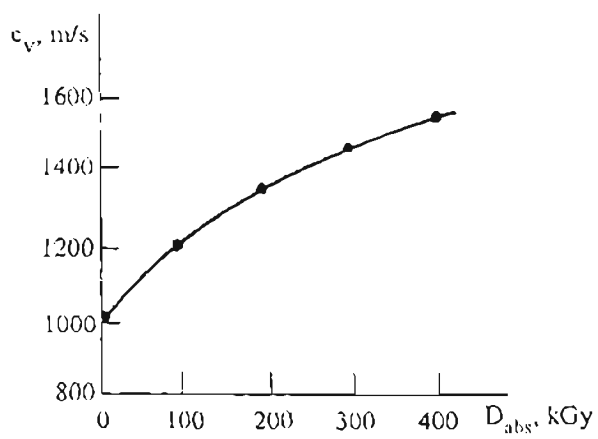
1. А.К.Пикаев. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Химия, 1975, 310 с.
2. Радиационная химия полимеров, М.: Наука, 1973, с. 225-226.
3. В.Дзенис. Применение УЗ преобразователей с точечным контактом для неразрушающего контроля, Рига, Зинатне, 1987, 263.

PATENTA FORMULA

1. Metode jonizējošā starojuma absorbēto dozu noteikšanai polimēros, kuri spēj sašūties, **a t š ķ i r a s** ar to, ka, lai vienkāršotu mērīšanas procesu, samazinātu darba ietilpību un laika patēriņu, nodrošinātu nepārtrauktu adestruktīvu kontroli apstarošanas laikā vai veiktu mērījumus nepārtrauktā režīmā, polimēru materiālā izmēra ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātrumu, pēc kura vērtības spriež par absorbēto dozu.
2. Metode saskaņā ar 1. punktu, kas **a t š ķ i r a s** ar to, ka, lai paaugstinātu jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanas precizitāti, apstaroto polimēru materiālu iepriekš orientē noteiktos apstākļos līdz fiksētai orientācijas pakāpei.



1. att.



2. att.



Latvijas Republika

Latvijas Republikas Patentu valde apliecina, ka

PATENTS

Nr. 11571

ir izsniegts saskaņā ar Latvijas Republikas Patentu likumu, pamatojoties uz ierakstu Valsts patentu reģistrā un ar šajā dokumentā uzrādītajiem izgudrojuma nosaukumu, autoru, īpašnieku, izgudrojuma aprakstu, zīmējumiem, formulu un referātu. Patents ir spēkā Latvijā 20 gadus no 26.04.95., ja šis termiņš likumā paredzētā gadījumā nebeidzas agrāk.

Rīga

~~1996 20 DEC~~

Patentu valdes
direktors

19



LATVIJAS REPUBLIKAS
PATENTU VALDE

11 LV 11571 B

51 Int.Cl. 6 G01N29/18

Latvijas patents uz izgudrojumu
1995.g. 30.marta Latvijas Republikas likums

12 Īsziņas

21 Pieteikuma numurs:	P-95-112
22 Pieteikuma datums:	26.04.1995
41 Pieteikuma publikācijas datums:	20.10.1996
45 Patenta publikācijas datums:	20.12.1996

73 Īpašnieks(i):
Valdis KAĻĶIS; Avotu iela 7-15, Rīga LV-1011, LV;
Mārtiņš KALNIŅŠ; Bruņinieku iela 71-46, Rīga LV-1009, LV;
Jānis ZICĀNS; Ģertrūdes iela 34-15, Rīga LV-1011, LV

72 Izgudrotājs(i):
Valdis KAĻĶIS (LV),
Mārtiņš KALNIŅŠ (LV),
Jānis ZICĀNS (LV)

74 Pilnvarotais vai pārstāvis:
Aleksandra FORTŪNA,
Patentu birojs "FORAL",
Raiņa bulv. 19, Rīga LV-1159. LV

54 Virsraksts: **Metode jonizējošā starojuma absorbēto dozu noteikšanai polimēru kompozītu materiālos**

57 Kopsavilkums: Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētniecības metodēm, ar kuru palīdzību var noteikt jonizējošā starojuma absorbēto dozu polimēru materiālos, kas satur pildvielas.

Saskaņā ar piedāvāto metodi pirms kompozītā polimēra apstarošanas tajā izmēra ultraskaņas (US) viļņu izplatīšanās ātrumu, nosaka pildvielu daudzumu un atrod kalibrējošo sakarību: US ātrums - pildvielu saturs. Pēc tam kompozīto polimēru apstaro, izmēra tajā US viļņu izplatīšanās ātrumu un iegūst kalibrējošo sakarību: US ātrums - absorbētā doza. Pēc ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātruma vērtības, piemērojot kalibrējošās sakarības, spriež par absorbētās dozas lielumu polimēros, kas satur neorganiskas pildvielas.

Lai palielinātu jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanas precizitāti, pirms ultraskaņas mērījumu veikšanas polimēru materiālu piedāvāts orientēt noteiktos apstākļos līdz fiksētai orientācijas pakāpei un mērīšanai izmantot ultraskaņas pjezopārveidotājus - virsmas viļņu koncentratorus ar punktveida kontaktu.

METODE JONIZĒJOŠĀ STAROJUMA ABSORBĒTO DOZU NOTEIKŠANAI POLIMĒRU KOMPOZĪTU MATERIĀLOS

Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētīšanas metodēm, ar kuru palīdzību var noteikt jonizējošā starojuma (JS) absorbēto dozu polimēru materiālos, kas satur pildvielas. Metode attiecas uz polimēriem, kuros JS iedarbībā veidojas makromolekulu šķērssaites, kā arī uz polimēriem, kas JS iedarbībā destruktējas, vai arī uz tiem polimēru kompozītu materiāliem, kam sašūšanās un destruktējas procesi noris vienlaicīgi.

Ir zināma metode [1], kas ļauj noteikt JS absorbēto dozu polimēros pēc gēlfrakcijas (polimēra masas, kas nešķīst verdošos organiskos šķidrums) satura izmaiņām. Šai metodei piemīt vairāki trūkumi. Pirmkārt, tā ir adestruktīva metode, un ir nepieciešama parauga ķīmiska sagraušana. Otrkārt, tā ir darbietilpīga: nepieciešams liela laika patēriņš (vismaz 6-7 stundas) viena eksperimentālā rezultāta iegūšanai. Treškārt, tā ir salīdzinoši neprecīza metode, it sevišķi gadījumos, kad polimērs satur neorganiskās pildvielas (piem., kvēpus, metālu oksīdus u.c.). No vienas puses precīzus rezultātus nevar iegūt tādēļ, ka sašūšanās vai destruktējas radiācijas ķīmiskais (enerģētiskais) iznākums G (radiācijas iniciēto reakciju produktu daudzums uz 100 eV absorbētās enerģijas) samazinās, palielinoties pildvielu daudzumam vienā noteiktā kompozīta tilpumā. Piem., polimēros, kas spēj sašūties, tiek apgrūtināta telpiskās struktūras veidošanās, rodas papildus ķīmiskās saites ar pildvielu un maiņās radiolītisko produktu, piem., molekulārā ūdeņraža u.c., iznākumi. No otras puses, gēlfrakcijas noteikšanas gaitā nešķīstošu pildvielu klātbūtne rada papildus svāra pieaugumu polimēra kompozīta daļai, kas nešķīst verdošos organiskos šķidrums un apgrūtina viennozīmīgu rezultātu iegūšanu.

No zināmām metodēm patentējamajai metodei vistuvākā ir ultraskaņas (US) metode [2], kas aizvieto gēlfrakcijas noteikšanas metodi polimēros, kas spēj sašūties. Minētā metode [2] izvēlēta par izgudrojuma prototipu. Tās būtība izpaužas tādējādi, ka polimērā nosaka US viļņu izplatīšanās ātrumu, pēc kura spriež par absorbētās dozas vērtību. Saskaņā ar šo US metodi JS absorbētās dozas noteikšanas precizitāti, resp., metodes jutību, var palielināt vismaz par 30%, ja mēra US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu orientētos paraugos. Tieši izmantot šo metodi kompozītos polimēru materiālos nevar, jo netiek ņemta vērā pildvielu daudzuma ietekme. Rezultātu kļūda, piem.,

absorbēto dozu intervālā $0 \div 1000$ kGy ir ± 200 kGy, jo US viļņu izplatīšanās ātrums pašās pildvielās ir ievērojami lielāks nekā polimērā.

Izgudrojuma mērķis: nodrošināt iespēju noteikt JS absorbēto dozu polimēru kompozītu materiālos un palielināt šīs dozas noteikšanas precizitāti. Metode ļauj veikt vairākas kontroles funkcijas, ja iepriekš iegūtas nepieciešamās kalibrējošās korelācijas sakarības. Piem., nosakot US viļņu izplatīšanās ātrumu paraugā un zinot pildvielu procentuālo sastāvu, var noteikt JS absorbētās dozas lielumu, un otrādi, zinot absorbētās dozas vērtību (tā ir proporcionāla apstarošanas laikam), var noteikt pildvielu procentuālo sastāvu.

Mērķis tiek sasniegts sekojoši. Pirms kompozītā polimēra apstarošanas izmēra tajā US viļņu izplatīšanās ātrumu un nosaka pildvielu daudzumu (piem., ekstrahē polimēru ar verdošiem organiskiem šķidrumiem vai arī gatavo paraugus ar noteiktu pildvielu procentuālo sastāvu). Tādējādi atrod tālākai darbībai nepieciešamo kalibrējošo sakarību: US ātrums - pildvielu saturs. Pēc tam kompozīto polimēru apstaro, izmēra tajā US viļņu izplatīšanās ātrumu, iegūstot kalibrējošo sakarību: US ātrums - absorbētā doza. Pēc US viļņu izplatīšanās ātruma vērtības, piemērojot kalibrējošās sakarības, spriež par absorbētās dozas lielumu polimēros, kas satur neorganiskās pildvielas.

Izgudrojuma būtība ilustrēta 1. un 2. attēlos: 1. att. parādīta US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma c_v atkarība no pildvielas satura Ψ neapstarotā polimērā (līkne 1 - neorientētā paraugā, līkne 2 - orientētā paraugā); 2. att. parādīta US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma c_v atkarība no JS absorbētās dozas D_{ab} neorientētos polimēru paraugos ar dažādu pildvielu saturu Ψ .

Piemērs.

Izgatavo presētus paraugus no zema blīvuma polietilēna (ZBPE), kura kausējuma indekss $KI = 0,18$ g/min. Paraugus gatavo, piem., ar 1, 2, 3, 4 un 5% (pēc masas) talka saturu. Paraugus sadala grupās (katrā grupā 3 paraugi ar vienādu pildvielu saturu). Parauga izmēri: garums 200 mm, platums 15 mm, biezums 0,25 mm.

Paraugos izmēra US virsmas viļņu izplatīšanās laiku τ . Mērīšanas bāze $l = 160$ mm, pjezopārveidotāju pašfrekvence 60 kHz. Mērīšanai izmanto US defektoskopu, piem., UK-10P. Nosaka US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu $c_v = l/\tau$ (vidējo no 3 paraugiem) un iegūst kalibrējošo sakarību: US virsmas viļņu izplatīšanās ātrums c_v (m/s) - talka

saturs ψ (%) (1. att., līkne 1). Kalibrējošā sakarība $c_v=f(\psi)$ orientētos paraugos (izstiepšanas pakāpe $\epsilon_0=100\%$, orientācijas temperatūra $T=100^\circ\text{C}$) parādīta 1. att. (līkne 2).

Kompozītā polimēra paraugus ar dažādu pildvielu saturu apstaro inerta atmosfērā ar Co^{60} gamma starojumu līdz dažādām absorbētās dozas vērtībām, piem., līdz 400 kGy (ar intervālu, piem., 50 kGy) un izmēra katrā paraugā US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu (vidējo no 3 paraugiem), tādējādi iegūstot kalibrējošo sakarību: US virsmas viļņu izplatīšanās ātrums c_v (m/s) - absorbētā doza D_{abs} (Gy) dažādiem kompozīta sastāviem (2.att., līknes 1,2,3,4,5).

Konkrēts metodes pielietojšanas piemērs: jānosaka D_{abs} kompozītā ZBPE ar nezināmu talka saturu, pie kam apstarošanu paredzēts veikt uz Co^{60} gamma iekārtas, kurai nav zināms precīzs starojuma ekspozīcijas dozas lauka sadalījums (iespējamā nevienādība) starošanas kamerā, kādēļ nevar veikt polimēra D_{abs} kontroli pēc starošanas laika. Neapstarotā un neorientētā paraugā, kura garums 200 mm, platums 10 mm, biezums 0,25 mm, izmēra US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu (mērīšanas bāze 160 mm, pfczopārveidotāju frekvence 60 kHz), iegūstot dotajā gadījumā $c_v=1025$ m/s. Pēc šīs vērtības kalibrējošā sakarībā $c_v-\psi$ (1.att., līkne 1) atrod talka procentuālo sastāvu: $\psi=4\%$. Šim talka saturam atbilst 2.att. dotā kalibrējošā līkne 4. Paraugu apstaro ar gamma starojumu, pēc tam atkal izmēra US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu, iegūstot dotajā gadījumā, piem., $c_v=1100$ m/s. Pēc šīs vērtības no kalibrējošās sakarības (2.att., līkne 4) iegūst JS absorbētās dozas precizēto vērtību: $D_{\text{abs}}=200$ kGy.

Kā kalibrējošo sakarību var izmantot arī tabulu, ja nepieciešams ātri un ērti iegūt precīzas $c_v-D_{\text{abs}}-\psi$ sakarības. 1.tab. parādīts šīs sakarības piemērs ZBPE kompozītiem ar dažādu talka un Al_2O_3 saturu.

1. tabula

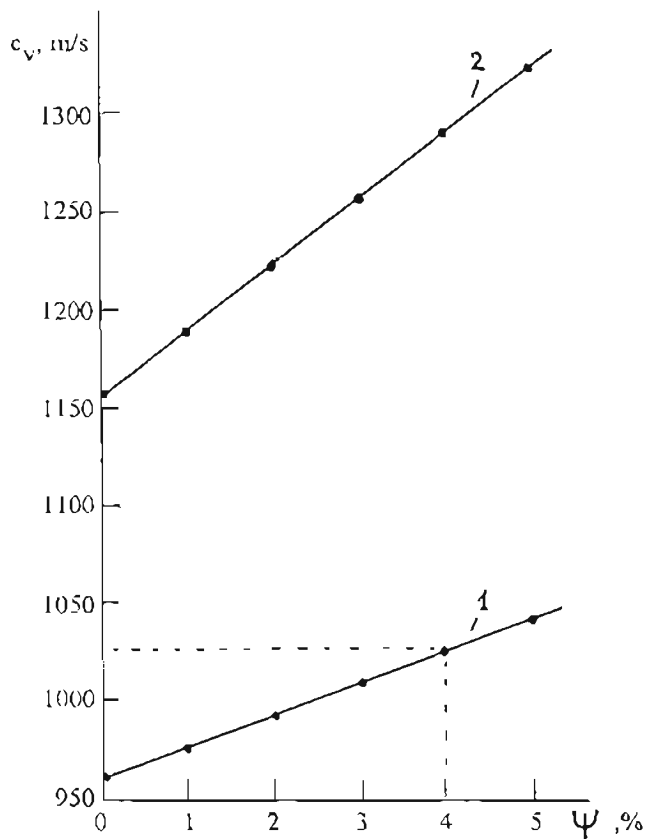
D_{abs} , kGy	c_v , m/s	ψ (talks), %	D_{abs} , kGy	c_v , m/s	ψ (Al_2O_3), %
100	1050	1	100	1015	1
	1062	2		1045	2
	1082	3		1075	3
200	1075	1	200	1045	1
	1085	2		1068	2
	1103	3		1114	3

Literatūra

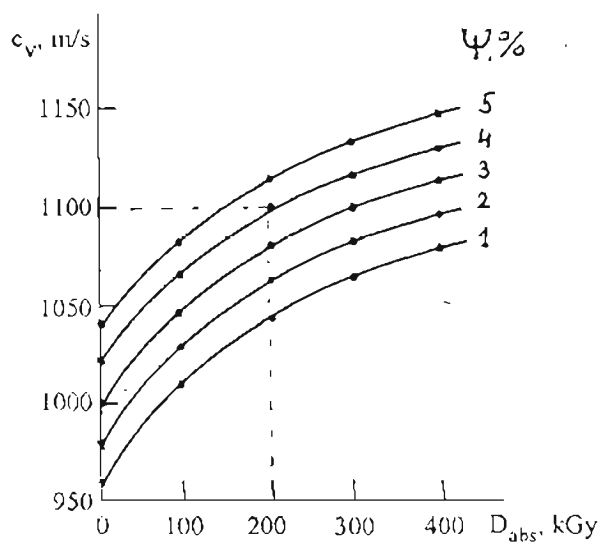
1. А. Пикаев. Дозиметрия в радиационной химии. М.: Химия, 1975, 310 с.
2. V.Kaļķis, M.Kalniņš, J.Zicāns. Metode jonizējošā starojuma absorbēto dozu noteikšanai polimēros, kuri spēj sasūties. LR patenta pieteikums P-95-111 (Patenti un preču zīmes, N 5/1996, publikācijas Nr. 11570).

PATENTA FORMULA

1. Metode jonizējošā starojuma absorbēto dozu noteikšanai polimēru kompozītu materiālos, **r a k s t u r ī g a** ar to, ka neapstarotā kompozītā polimērā izmēra ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātrumu un nosaka pildvielu daudzumu, iegūstot kalibrējošo sakarību: ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātrums - pildvielu saturs; pēc tam, apstarojot kompozīto polimēru un atkārtoti izmērot ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātrumu, atbilstošam pildvielu saturam iegūst kalibrējošo sakarību: ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātrums - absorbētā doza un pēc ultraskaņas viļņu izplatīšanās ātruma vērtības, piemērojot kalibrējošās sakarības, spriež par absorbētās dozas lielumu polimēros, kas satur neorganiskās pildvielas.
2. Metode saskaņā ar 1. punktu, kas **a t š ķ i r a s** ar to, ka, lai palielinātu jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanas precizitāti, polimēru materiālu pirms ultraskaņas mērījumu veikšanas orientē noteiktos apstākļos līdz fiksētai orientācijas pakāpei un mērīšanai izmanto ultraskaņas pjezopārveidotājus - virsmas viļņu koncentratorus ar punktveida saskares kontaktu.



1. att.



2. att.

METODE JONIZĒJOŠĀ STAROJUMA ABSORBĒTO DOZU NOTEIKŠANAI POLIMĒRU TERMONOSĒDMATERIĀLOS

Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētīšanas metodēm, kas nosaka jonizējošā starojuma (JS) absorbēto dozu polimēros, kuru makromolekulas šī starojuma iedarbības rezultātā veido šķērssaites (polimērs sašūjas). Ja sašūto polimēru orientē (piem., izstiepj) paaugstinātā temperatūrā un atdzēsē izometriskā režīmā, tad molekulu rekrystalizācijas rezultātā tiek fiksēta materiāla jaunā forma un izmēri. Pēc atkārtotas uzkaršanās (virs polimēra kristāliskās fāzes kušanas temperatūras) materiāls atgūst iepriekšējo formu un izmērus - *izpaužas formas atmiņas efekts*.

Formas atmiņas efektu izmanto polimēru termonosēdmateriālu izveidē uz poliolfīnu, pamatā uz polietilēna un to kompozīciju bāzes. Šos materiālus praksē lieto, piem., kā plēves un lentes dažādu priekšmetu iepakojšanai, kā profilveida izstrādājumus (uzmavas u.tml.) cauruļveida materiālu, t.sk. kabeļu, savienošanai un hermetizācijai.

Zināmās metodes, ar kurām nosaka JS absorbēto dozu polimēros, vairums gadījumos ir destruktīvas, piem., nepieciešama parauga ķīmiskā apstrāde [1]. Ja paraugs netiek sagrauts, tad materiālam jābūt caurspīdīgam (spektroskopijai), vai izejas materiālā iepriekš jāievada speciālas piedevas, piem., krāsu indikatori u.c. [2]. Ja izmanto akustiskās metodes, piem., ultraskaņas, tad jāizveido speciāli ultraskaņas pjezopārveidotāji-koncentratori ar punktveida saskares kontaktu, kuru pašfrekvenci un formu izvēlas katram polimēru materiālam dažādu, atkarībā no ultraskaņas dzišanas parametriem, kā arī tiem jāpiemēro attiecīga, bieži vien sarežģīta, elektroniskā mēraparatūra [3].

Jāatzīmē, ka akustiskās metodes pielietojamību ierobežo kaučukveida polimēru klātbūtne kompozītos termonosēdmateriālos. Daudzos gadījumos mērījumu precizitāte tad samazinās, vai tos vispār nevar veikt, jo ultraskaņas dzišana šādos materiālos ir visai ievērojama. Tā kā kaučukveida termoelastoplasti parasti palielina materiāla sašūšanās spējas, kā arī uzlabo ekspluatācijas īpašības, tad ar to klātbūtni jārēķinās atsevišķos termonosēdmateriālos. Tādēļ nepieciešamas metodes, kas varētu noteikt JS absorbēto dozu arī šāda veida polimēru kompozīcijās.

Ir zināma metode gelfrakcijas (polimēra masas daļas, kas nešķīst verdošā organiskā šķīdinātājā) noteikšanai [1] un kas izvēlēta par prototipu, jo attiecīgā JS absorbēto dozu intervalā tā dod korelējošas sakarības ar izgudrojumā pieteikto metodi.

Prototipa trūkumi ir sekojoši: pētāmā materiāla struktūras sagraušana, ilgstošs process katra parauga mērīšanā (6-24 stundas), veselībai kaitīgu un viegli uzliesmojošu organisko šķīdinātāju izmantošana (toluols, ksilols u.c.).

Izgudrojuma mērķis - darba ietilpības un laika patēriņa samazināšana, mērīšanas procesa vienkāršošana, adestruktīvu mērījumu nodrošināšana, JS absorbētās dozas noteikšana termodinamiski un tehnoloģiski nesavietojamās, t.sk. elastomēru saturošās polimēru kompozīcijās.

Mērķi iespējams sasniegt, nosakot polimēru termonosēdmateriālā *termorelaksācijas spriegumu* vērtību izometriskās karsēšanas apstākļos.

Metodes būtība ir sekojoša:

- izometriskās karsēšanas režīmā (pie nemainīga orientētā parauga garuma), pieaugot temperatūrai, materiālā veidojas nosēd spēki, kas saistīti ar polimēra orientēto makromolekulu relaksācijas procesiem;
- ar zināmām metodēm tiek izmērīti radušies termorelaksācijas spriegumi (uzņemot kinētisko sakarību spriegums-temperatūra, kas tiek attēlota izometriskās karsēšanas diagrammā);

- pēc termorelaksācijas sprieguma maksimālās vērtības, kas atkarīga galvenokārt no polimēra amorfās daļas sašūšanās pakāpes (to nosaka JS absorbētā doza), kā arī no materiāla iepriekšējās orientācijas (izstiepšanas) pakāpes, nosaka absorbētās dozas lielumu.

Izgudrojuma būtība paskaidrota 1.attēlā. Nosakot maksimālo termorelaksācijas sprieguma $M_{\sigma_{TR}}$ vērtību apstarotos polimēra paraugos, iegūst sakarības, ko attēlo līknes 1 un 2. Šīm sakarībām ir korelējošs raksturs saistībā ar gelfrakcijas satura atkarību no JS absorbētās dozas lieluma (2.att., līknes 1,2). Nepieciešamības gadījumā var iegūt kalibrējošo korelācijas sakarību $M_{\sigma_{TR}} = f(\text{gelfrakcija})$.

3.attēlā parādīta izometriskās karsēšanas diagramma, ar kuras palīdzību iegūst $M_{\sigma_{TR}}$ vērtību.

$M_{\sigma_{TR}}$ vērtība ir atkarīga no termonosēdmateriāla izveidē lietotās iepriekšējās orientācijas parametriem. Tādējādi, ja iepriekš ir zināma D_{ABS} vērtība, ar šīs metodes palīdzību var novērtēt un noteikt arī termonosēdmateriāla iegūšanas priekšvēsturi (resp., izstiepšanas pakāpi ϵ), ja ir noteikta kalibrējošā sakarība $M_{\sigma_{TR}} - \epsilon$. Materiāls tad speciāli nav jānosēdina, lai iegūtu orientācijas parametrus.

1.piemērs

Mērišanā izmanto termonosēdmateriāla paraugus, kas izgatavoti no zema blīvuma polietilēna (ZBPE). Parauga izmēri: garums-50 mm, platums-10 mm, biezums-0,5 mm. Paraugi apstaroti ar Co^{60} γ -starojumu līdz absorbētām dozām 50-500 kGy. Pēc tam paraugi izstiepti 130°C temperatūrā (virs polimēra kristaliskās fāzes kušanas temperatūras) līdz 100% un atdzesēti izstieptā stāvoklī līdz istabas temperatūrai.

Katram paraugam, kas apstarots līdz noteiktai absorbētai dozai, uzņem izometriskās karsēšanas līkni, nosakot termorelaksācijas spriegumu σ_{TR} veidošanās kinētiku. 3.attēlā parādīts piemērs paraugam, kas apstarots līdz absorbētai dozai 150 kGy (līkne 1). Sprieguma maksimālā vērtība $M_{\sigma_{TR}}$ atbilst absorbētās dozas lielumam un tādējādi var noteikt sakarību $M_{\sigma_{TR}} = f(D_{ABS})$, kas parādīta 1.attēlā (līkne 1). Mērijumu precizitāte nosakot $M_{\sigma_{TR}}$ ir 0,05 MPa, nosakot absorbēto dozu- 5 kGy. Gelfrakcijas saturs dotajiem paraugiem noteikts pēc 8 stundu ekstrakcijas verdošā ksilolā (2.att., līkne 1).

2.piemērs

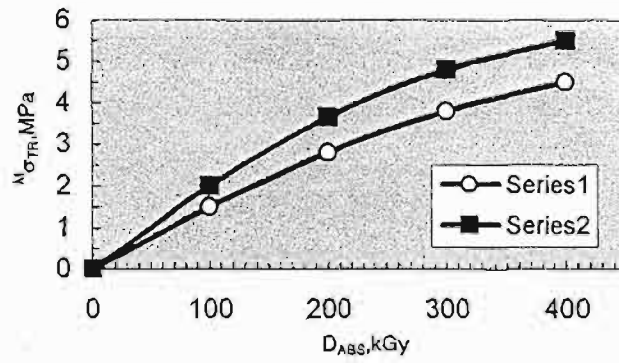
Mērišanā izmanto termonosēdmateriāla paraugus, kas izgatavoti no termoelastoplastu maisījuma: ZBPE (50% m.d.) + etilēna-propilēna kopolimēra sintētiskais kaučuks (50% m.d.). Paraugu izmēri, absorbētās JS dozas un orientēšanas parametri ir līdzīgi 1.piemērā minētajiem. Kaučuka klātbūtne kompozīcijā rada $M_{\sigma_{TR}}$ palielināšanos atbilstoši sašūšanas efektivitātes pieaugumam. Tas parādīts 3.attēlā, kurā attēlota izometriskās karsēšanas līkne paraugam, kas apstarots līdz absorbētai dozai 150 kGy (līkne 2). Gelfrakcijas saturs noteikts līdzīgi 1.paraugam un tā vērtības attēlotas 2.attēlā (līkne 2).

Literatūra

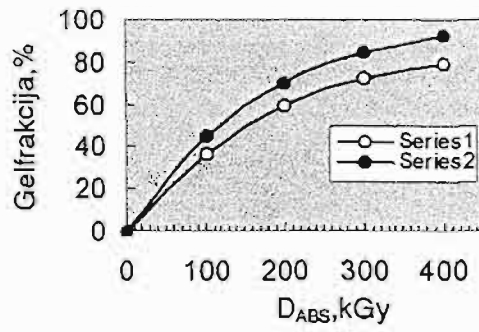
1. Dole M. History of the irradiation cross-linking of polyethylene. J.Macromol. Sci., 1981, Vol.A15, Nr.7.
2. Пикаев А.К. Дозиметрия в радиационной химии. М., Химия, 1975, 310с.
3. Kaļķis V., Zicāns J., Kalniņš M. Metode jonizējošā starojuma absorbēto dozu noteikšanai polimēros, kuri spēj sašūties. Latvijas patents Nr.11570, 1996.

PATENTA FORMŪLA

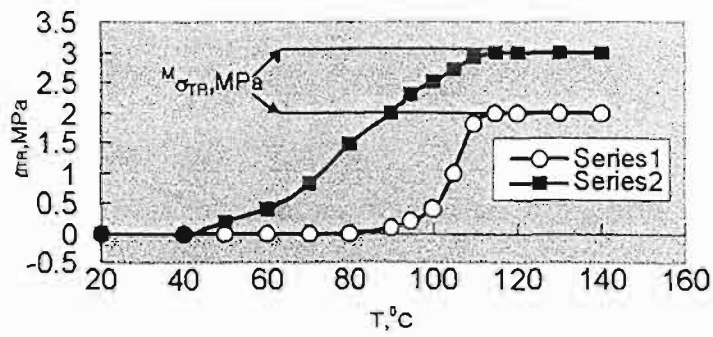
Metode jonizējošā starojuma absorbētās dozas noteikšanai polimēru termonosēdmateriālos, atšķiras ar to, ka, lai vienkāršotu mērīšanas procesu, samazinātu darba ietilpību un laika patēriņu, rastu iespēju mērit elastomērus saturošas polimēru kompozīcijas, polimēru termonosēdmateriālā izometriskās karsēšanas apstākļos nosaka termorelaksācijas spriegumus, pēc kuru maksimālās vērtības spriež par absorbēto dozu.



1.att.



2.att.



3.att.

Kopsavilkums:

Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētīšanas metodēm, kas nosaka jonizējošā starojuma (JS) absorbēto dozu polimēru termonosēdmateriālos, kuru makromolekulas šī starojuma iedarbības rezultātā veido šķērssaites un pats materiāls iepriekš ir orientēts. Šādiem materiāliem piemīt *formas atmiņas efekts*, ja tos uzkarsē līdz noteiktai nosēdināšanas temperatūrai.

Metode raksturo ar to, ka polimēru termonosēdmateriālos izometriskās karsēšanas apstākļos nosaka termorelaksācijas spriegumu maksimālo vērtību, pēc kuras spriež par absorbēto dozu. Piedāvātā metode vienkāršo mērīšanas procesu, samazina darbietilpību un laika patēriņu, nodrošina iespēju mērit elastomērus saturošas kompozīcijas.

V. Kalkis*, M. Kalniņš**, and Ya. Zitsans**

*Chemical Department, University of Latvia, Riga, Latvia, LV-1001

**Institute of Polymer Materials, Riga Technical University, Riga, Latvia, LV-1048

APPLICATION OF ULTRASONIC METHOD FOR THE CONTROL OF THERMOSETTING POLYMER MATERIALS

В. Калькис, М. Калнинь, Я. Цицанс

ПРИМЕНЕНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОГО МЕТОДА ДЛЯ КОНТРОЛЯ ТЕРМОУСАЖИВАЮЩИХСЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

На основе теории деформирования твердых тел, учитывая особенности распространения ультразвуковых волн в полимерах, выбран акустический неразрушающий метод контроля радиационно-сшитых термоусаживающихся полимерных материалов, позволяющий получить информацию об их структурных и эксплуатационных характеристиках. Установленные корреляционные зависимости скоростей распространения изгибных ультразвуковых волн, возбуждаемых в материале при частоте 60 кГц с помощью преобразователей-концентраторов с экспоненциальными волноводами и с точечным контактом, позволяют определить поглощенную материалом дозу ионизирующего излучения, степень молекулярной ориентации или степень вытяжки, содержание наполнителей, а также оценить силы термоусадки, определяемые напряжением терморелаксации в изометрическом режиме.

Basing on the theory of solid matter deformation and taking into consideration the specificity of propagation of ultrasonic waves in polymers, the acoustic nondestructive method has been chosen for controlling the radiation-cured thermosetting polymer materials that allows us to obtain certain information about structure and exploitation characteristics of these materials. The correlation relationships of propagation velocities for flexural ultrasonic waves initiated in the material at a frequency of 60 kHz by piezotransducers-concentrators with exponential waveguides and point contact have been established. This permits us to determine the dose of ionising radiation absorbed by the material, the degree of molecular orientation or degree of stretching, the content of fillers in the material, as well as to evaluate the thermosetting forces determined by thermorelaxation stresses under isometric conditions.

1. Introduction

Thermosetting materials obtained by radiation or chemical cross-linking are still very popular and widely used in various branches of technique: contractible films and belts for packaging, profiles (couplings, sleeves and bandages for connection of pipes, electrical cables, etc.), and so on [1].

Thermosetting materials are mainly formed of cross-linked crystallizable polymers, mostly of polyolefins and their compositions (fillers, blends with

other polymers), by uniaxial or biaxial orientation of certain objects at elevated temperatures (close to the melting point) and the subsequent cooling to room temperature. The stretched and oriented nonequilibrium conformations of macromolecular chains remain frozen under such conditions. Heating the object tends macromolecules to return to the corresponding equilibrium conformations. If the heating takes place under isometric conditions, then thermorelaxation stresses arise [2].

Determination of several important characteristics is necessary for investigating various formation stages of thermosetting materials and also for controlling the technological process of thermosetting material production.

These are: the value of an actually absorbed dose of ionizing radiation, cross-linking degree of the material after certain irradiation, orientation degree and thermosetting qualities (thermosetting force, its durability at a certain period of time in certain environment), and finally, the composition of the composite (polymer blend, filling system, etc.) treated. Obviously, the first three characteristics are tightly interdependent. Various distinctive methods are traditionally used for determination of each of the characteristics mentioned above. Most of them are mechanically or chemically destructive, require samples of different shapes and sizes, and are comparatively labour- and time-consuming.

The well-known method of evaluating the absorbed dose of radiation is the determination of a content of cross-linked part of polymers by the solvent extraction (destructive method) of the sample. So-called gel-fraction can be determined [3]. Nondestructive spectroscopic methods require high transparency of the sample (which is impossible for the filled ones) or need to introduce some colour indicators in the polymer composition, etc. [4]. All the methods mentioned form a group of monitor dosimetry methods which needs specially prepared model samples and can not be used for industrial control.

Quite different methods are traditionally used for evaluating the degree of macromolecular orientation (in practice, the stage of extensibility) and for determining the thermorelaxation stresses. In defining the degree of orientation, X-ray or infrared spectroscopy can be used, or, for example, a simple (but not quite precise) method based on measuring the change in geometry of specimens. Thermosetting stresses are mostly determined by the static method, i.e., stresses are controlled during isometric heating by the compensation of stresses formed by the force applied in the opposite direction [5].

The main goal of our present study is designing of a unified methodology for the determination and control of all the mentioned characteristics. The proposed nondestructive ultrasonic acoustic method is based on the well-known correlation between the mode and velocity of propagation of ultrasonic (US) waves and the fundamental structural characteristics of the medium (in our case — of the polymer): mainly the specificity of intermolecular interaction and the degree of ordering of macromolecules [6].

2. Experimental procedure

2.1. Preparation of polymer films. In our experiments we used instabilized low-density polyethylene (PE) of trade mark 108-02-20 (obtained from the Novopolotsk Chemical Enterprise) with the following characteristics: den-

sity 0.919 g/cm³; average values of molecular weight ($M_n = 31\,200$, $M_w = 36\,500$, $M_z = 19\,500$); degree of branching 4.5 (the number of tertiary-substituted C atoms per 100 C atoms of a chain); melting point 378 K; temperature of intensive oxidation 488 K (both according to the DTA data), and tensile modulus of elasticity $E_0 = 91.1$ MPa.

The sheets (200 × 200 mm) were formed from the PE pallets by simple pressing in the window-type mold (thickness of sheets: 0.2–1.0 mm) at a temperature of 423 K under a pressure of 5 MPa for 3 min. Then the samples were cooled for 5 min to room temperature without pressure.

The filler (talc) containing PE compositions was prepared by mixing in laboratory rolls at 423 K for 0.6 ks. The sheets of necessary thickness were pressed just like the unfilled ones.

2.2. Irradiation of samples and determination of the gel-fraction in cross-linked PE. Irradiation of samples was performed by a Co⁶⁰ γ -radiation source in the inert atmosphere (argon) up to absorbed doses of 500 kGy*.

The gel-fraction was determined as an insoluble (cross-linked) part of the irradiated polymer after a 30 hours' treatment in boiling o-xylene in a stream of nitrogen.

2.3. Measurement of the thermorelaxation stresses. Thermorelaxation stresses of the oriented cross-linked PE samples were measured by the static method under conditions of isometric heating.

The oriented cross-linked sample (length 20 mm, width 5 mm, thickness 0.25 mm) was fixed in special clamps. The thermosetting force was measured tensometrically: one of the clamps was fastened to a graduated springy steel plate, with four tensoresistors attached to it. The sensitivity of the device was ± 0.01 N.

2.4. Procedure of measuring the velocity of US wave propagation. The following principle of measurement was used: the US pulse waves (generated by a special piezotransducer) passing through the sample were detected by another piezotransducer. These oscillations were transformed into electrical ones and registered by a special measuring instrument, in our case — the US defectoscope UK-10P. The thickness of thermosetting materials is comparatively small: 0.01–0.4 mm for films, 0.2–2 mm for sheets, and 1–5 mm for pipes. Therefore, it is possible to adapt the conditions of the US wave propagation in the plane layer (plate). Longitudinal waves (the velocity of propagation of these waves is greater) or Rayleigh surface waves can be used here (Fig. 1).

The absolute value of the propagation rate of longitudinal waves (see Fig. 1—3, 4) in the restricted plane layer C_{lp} differs from that in the unrestricted hard medium C_l [7]:

$$C_l = \sqrt{\frac{E(1-\mu)}{\rho(1+\mu)(1-2\mu)}}; \quad (2.1)$$

$$C_{lp} = C_l \sqrt{\frac{1-2\mu}{(1-\mu)^2}}, \quad (2.2)$$

*Energy transfer to environment: 1 J/kg (Grey).

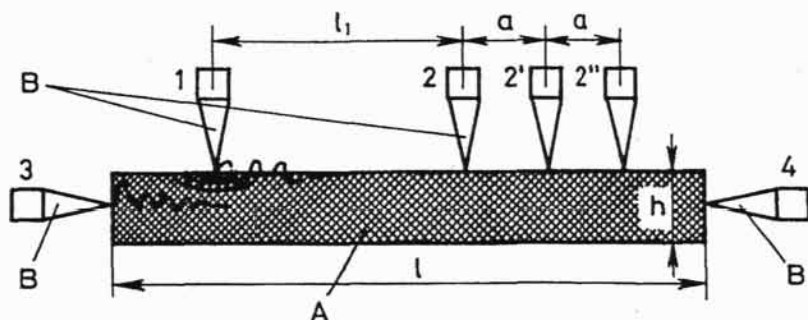


Fig. 1. Scheme of determination of the velocity of US wave propagation in the polymer sample A with exponential piezotransducers B: 1, 2 (Z, Z') — throughsounding by surface waves (at fixed thickness of the sample); 3, 4 — throughsounding by longitudinal waves (at fixed length of the sample). a — surface profilation step for calculating the correction of time delay in the concentrators (see Fig. 3).

Рис. 1. Схема определения скорости распространения ультразвуковых (УЗ) волн в полимерной пластине А при использовании экспоненциальных преобразователей В: 1, 2 (Z, Z') — прозвучивание поверхностными волнами (при фиксированной толщине материала); 3, 4 — прозвучивание продольными волнами (при фиксированной длине образца). a — шаг профилирования поверхности для определения коррекции задержки времени в концентраторах (см. рис. 3).

where E is the Young's modulus of the medium; μ is the respective Poisson's ratio, and ρ is the density of the medium.

Several circumstances should be taken into account when using the throughsounding by surface waves (see Fig. 1—1, 2).

The Rayleigh surface waves propagate through the outer surface layer of the sample. The thickness of this layer is comparable with the respective wave length (from λ_R to $2\lambda_R$) for the conditions when the sample thickness $h > \lambda_R$.

For thin plates (not only plane but also concave and curved ones, as for pipes), the surface waves transform into symmetrical and antisymmetrical flexural (Lamb) waves.

The dependence of the propagation rate for different kinds of waves (C_f for the Lamb flexural waves and C_l for the longitudinal waves) on the Poisson's ratio μ and the sample thickness h has been determined in [8]. As the sample thickness decreases, the propagation rate decreases too. This is why the flexural waves can be used for acoustic control of only the samples with the equal value of thickness. For testing the samples with different thicknesses, the propagation rate of the Rayleigh surface waves can be calculated from the experimental values of C_f , C_p and h .

Certain corrections should be made for the samples with cylindrical surface (e.g., elements of pipes). For the samples with curved surface, the propagation velocity of the Rayleigh surface waves in the tangential direction (C_R^{cur}) is greater than for the plane samples, while for the samples with concave surface (C_R^{con}) it is less than for the plane ones. It is possible to calculate the values of propagation rate with sufficient approximation by the following equations [9]:

$$(C_R^{cur}) = C_R(1 + k); \quad (C_R^{con}) = C_R(1 - k), \quad (2.3)$$

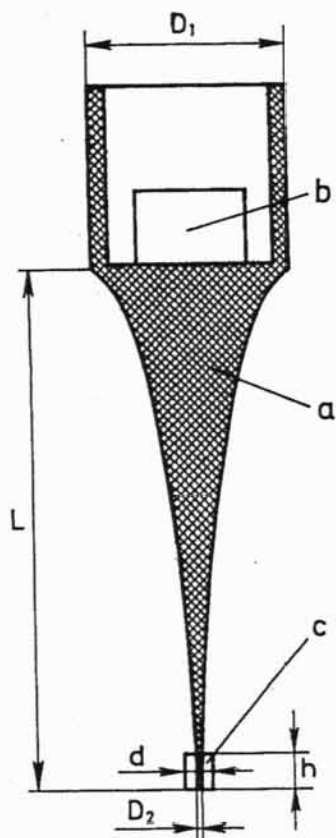


Fig. 2. Schematic diagram of a piezotransducer: *a* — body, *b* — piezoelement, *c* — cap.

Рис. 2. Схема пьезопреобразователя: *a* — корпус, *b* — пьезоэлемент, *c* — наконечник.

where k is the coefficient determined by the elasticity of the material and by the ratio r/λ_R (r is the radius of the cylinder).

For the ratio $h/r < 0.2$, the rate of propagation of flexural waves becomes equal to that in the plane sample. The value of propagation rate in the cylindrical sample is also equal to that in the plane sample in the case when measurements are made in the direction of the cylinder axis.

In this study, piezotransducers-concentrators with exponential waveguides were used for emitting and detecting the US waves. The body of a concentrator was made of stainless tool steel in the form of a thin-walled glass (Fig. 2—*a*). The bottom of the glass made in the shape of an exponential cone serves as the base for a waveguide. A piezoelement* (Fig. 2—*b*) with a characteristic frequency $f_0 = 60$ kHz was fastened at the bottom of the glass by the structural epoxy adhesive.

In calculating the main dimensions of the piezotransducer (see Fig. 2) we used the following equations.

For the length of the waveguide

$$L = \frac{nC_t}{2f_0} \left(1 + \frac{\ln k_t}{n\pi} \right)^{1/2}, \quad (2.4)$$

*Seignette salt crystal plate cut at an angle of 45° with the crystallographic axis x (for measurements at temperatures below 323 K) or piezoceramics BaTiO_3 (for measurements at temperatures above 323 K).

where n is the number of half-wave lengths realizing along the length of the waveguide; C_l is the propagation rate of longitudinal US waves in the material of the waveguide; f_0 is the characteristic frequency of the transducer, and k_t is the coefficient of transformation ($k_t = D_1/D_2$; D_1 is the diameter of the base, and D_2 is the diameter of the top).

For the diameter of the waveguide at every cross-section

$$D_x = D_1 \exp(-\beta x/2), \quad (2.5)$$

where x is the distance from the base and $\beta = 2 \ln k_t/L$.

Eq. (2.4) is valid for the following requirements:

$$D_1 < \lambda/2; D_2 > D_1 L \exp(2nf_0/C_l),$$

where λ is the wave-length ($\lambda = C_l/f_0$).

In this study we used the following characteristics of the waveguide:

$$n = 2; C_l = 5240 \text{ m/s}; L = 99.6 \text{ mm}; D_1 = 32 \text{ mm}; D_2 = 1 \text{ mm}; k_t = 32.$$

To prevent damage while measuring the thin polymer films, it is necessary to fasten a special cap (made of polymethylmethacrylate) on the top of the waveguide. The following dimension proportions for the tip should be considered here:

$$D_2 < h < 0.1\lambda; \quad (d/D_2) < 3,$$

where h is the height of the tip and d is the diameter of the tip.

The rate of propagation of longitudinal US waves C_{lp} under conditions of throughsounding (according to Fig. 1 — 3, 4) was calculated from the following equation:

$$C_{lp} = l/(\tau - \Delta\tau), \quad (2.6)$$

where l is the distance between the emitter and detector; τ is the total time of throughsounding of the sample, registered by the measuring instrument, and $\Delta\tau$ is the correction due to time delay in the concentrators. This correction can be determined by measuring the "throughsounding" time for the tips of the concentrator directly connected together.

In the case of surface throughsounding, the rate of propagation of flexural (Lamb) waves C_f can be calculated from the same equation (2.6). The value of $\Delta\tau_x$ was determined by the method of surface profilation. For this purpose the throughsounding time values τ_x were measured at different distances between the concentrators (see Fig. 1). The value of $\Delta\tau_x$ is the extrapolated value of τ_x for $l_x = 0$.

The plot (τ_x) l_x and the respective value of $\Delta\tau_x$ for the concentrators used in this study are shown in Fig. 3. The accuracy of measurement of the throughsounding time was $\pm 5 \mu\text{s}$.

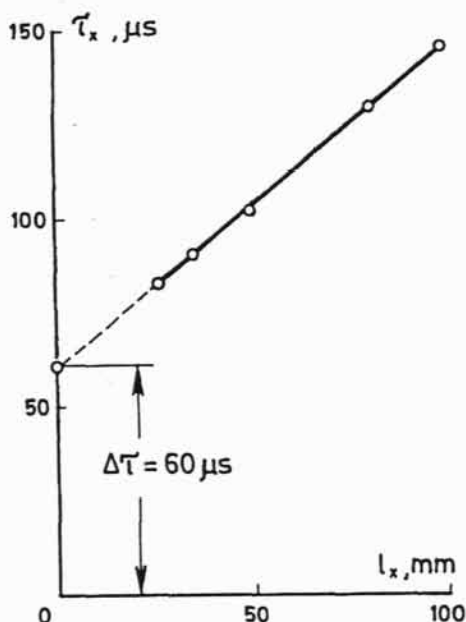


Fig. 3. Surface profilation of PE: τ_x is the total time of throughsounding at a certain distance l_x between concentrators.

Рис. 3. Профилирование поверхности ПЭ: τ_x — время прозвучивания при разном расстоянии l_x между концентраторами.

3. Experimental results and discussion

3.1. Determination of the absorbed dose of irradiation and of cross-linking degree of PE. There exists a connection between the cross-linking degree ν^* and the complex (equilibrium) elastic modulus E_0 of the polymer [10]:

$$E_0 = 3\Phi\nu RT, \quad (3.1)$$

where Φ is the coefficient determined by the irregularities of the cross-linked network; R is the universal gas constant, and T is the temperature.

It can be seen from Eq. (3.1) that the value of E_0 increases with an increase in the cross-linking degree. The values of the modulus and rate of the US wave propagation are interconnected (see Eqs. (2.1) and (2.2)).

Experimental data of the variation in the propagation rate C_l with the absorbed dose D_{abs} are shown in Fig. 4—*a*. The increase in the value of C_l with D_{abs} is undoubtedly due to the increase of cross-linking degree of the polymer.

Instead of direct measurement of the degree of cross-linking (ν or M_C), the content of the gel-fraction (cross-linked part of the polymer) ϕ_{gel} was determined experimentally.

Experiments show that at the initial stages of radiation cross-linking of polyethylene (up to the gel-fraction content 80%), the value of M_C in the cross-linked part of polymer decreases very slightly. Thus, the content of the gel-fraction really reflects the degree of cross-linking of the whole polymer. Figure 4—*b* shows the variation of the content of gel-fraction with D_{abs} .

* $\nu = \rho/M_C$; M_C is the average value of the molecular weight of the macromolecule chain segment enclosed between the nearest cross-links; for the linear polymer without cross-links, M_C represents the molecular weight of the macromolecule chain segment enclosed between the chain entanglements.

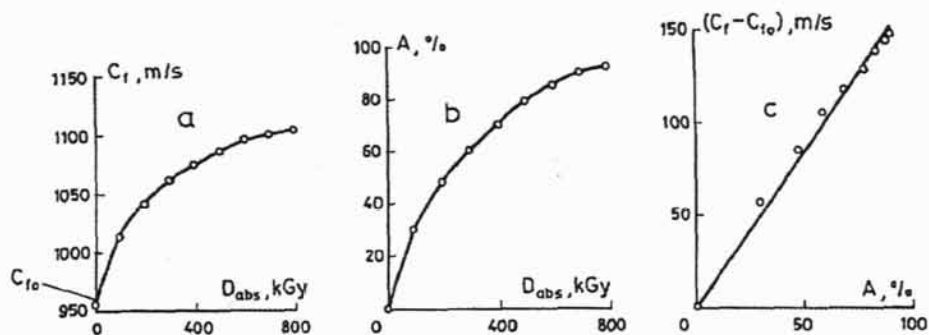


Fig. 4. Variation of the velocity of US flexural wave propagation C_f with the absorbed dose D_{abs} of γ -radiation (a); correlation between the content of gel-fraction and D_{abs} (b), and correlation between the rate of propagation of US waves and the content of gel-fraction (c). Dimensions of the samples of a polymer film are: length 200 mm, width 20 mm, thickness 0.2 mm. Base distance of acoustic measurements is 100 mm. The accuracy of the absorbed dose measurements: below 500 kGy ± 30 kGy; in the interval 500 kGy — 1 MGy ± 50 kGy, respectively.

Рис. 4. Зависимости скорости распространения изгибных УЗ волн C_f от поглощенной дозы D_{abs} γ -излучения (a); корреляция между содержанием гель-фракции A и D_{abs} (b) и корреляция между скоростями распространения УЗ волн и содержанием гель-фракции A (c). Размеры образцов: длина 200 мм, ширина 20 мм, толщина 0,2 мм. База акустических измерений 100 мм, точность определения поглощенной дозы: ниже 500 кГр — ± 30 кГр, в интервале 500 кГр — 1 МГр — ± 50 кГр.

As is evident from Fig. 4—c, the correlation of the wave propagation velocity with the content of gel-fraction is close to linear: $(C_f - C_{f_0}) = 1.65\phi_{gel}$, where C_{f_0} is the respective value of the propagation rate for the initial PE (see Fig. 4—a).

The experimental results presented indicate that simple measurements of the rate of US wave propagation can be successfully used in determining the absorbed dose D_{abs} of γ -radiation and the gel-fraction content (determination of both is a comparatively labour- and time-consuming procedure). The corresponding calibration curves $C_f(D_{abs})$ and $\phi_{gel}(D_{abs})$ are necessary.

3.2. Determination of the orientation characteristics and absorbed dose of radiation cross-linked oriented polyethylene. The technology of preparation of thermosetting materials envisages the orientation of samples by the extension to a certain permanent degree of elongation ϵ (extensibility stage).

With the increasing ϵ , two important structure characteristics also increase, namely the average degree of orientation of macromolecules along the direction of stretching α^* and the degree of crystallinity χ^{**} (the volume content of the crystalline part of the polymer).

Both changes are associated with the increase in elasticity modulus and, as a result, with the growth in rate of the US wave propagation [10].

* $\alpha = 1/2(3 \cos^2 \theta - 1)$, where θ is the average angle of disorientation of macromolecule segments with respect to the direction of elongation.

** $\chi = V_{cr}/V = (\rho - \rho_{am})/(\rho_{cr} - \rho_{am})$, where V_{cr} is the volume of the crystalline part of the polymer; V is the whole volume of the polymer; ρ , ρ_{am} and ρ_{cr} are the densities of the polymer, its amorphous and crystalline parts, respectively.

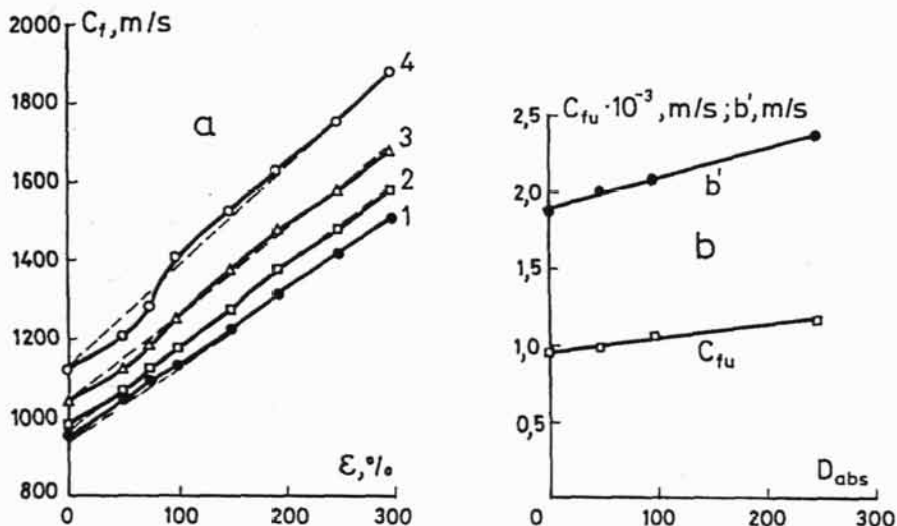


Fig. 5. Velocity of US flexural wave propagation C_f versus permanent elongation ϵ of radiation cross-linked PE samples (a), absorbed doses D_{abs} : 1 — 0; 2 — 50; 3 — 100, and 4 — 250 kGy. Variation of the values of C_{fu} and b , according to Eqs. (3.3) and (3.4), with the absorbed dose D_{abs} (b). The samples (length 100 mm, width 15 mm, thickness 0.2 mm) were stretched to a certain value of ϵ at 323 K and cooled to room temperature under isometric conditions.

Рис. 5. Зависимости скорости распространения изгибных УЗ волн C_f от степени вытяжки ϵ в облученных образцах ПЭ (a), поглощенная доза D_{abs} : 1 — 0, 2 — 50, 3 — 100, 4 — 250 кГр. Зависимости значений C_f [см. уравнения (3.3) и (3.4)] от поглощенной дозы D_{abs} (b). Образцы (длина 100 мм, ширина 15 мм, толщина 0,2 мм) вытянуты при 323 К до различных степеней вытяжки ϵ и охлаждены до комнатной температуры в изометрическом режиме.

Figure 5—*a* shows a monotonous increase of C_f -values with the permanent elongation degree ϵ , which is a result of the increasing elastic modulus of the oriented material. An obvious growth of C_f with the absorbed dose D_{abs} for the fixed degree of orientation is observed here.

There is a slight leap in D_{abs} at $\epsilon = 100\%$ for the samples exposed to higher radiation (with higher cross-linking). This is most probably caused by a spontaneous increase in the degree of crystallinity of the cross-linked polymer due to the orientation-induced postcrystallization.

$C_f(\epsilon)$ curves (for $\epsilon > 100\%$) are nearly linear:

$$C_f = C_{fu}(D_{abs}) + b(D_{abs}) \epsilon, \quad (3.2)$$

where $C_{fu}(D_{abs})$ is the value of C_f for an isotropic (unoriented) polymer and $b(D_{abs})$ is the empirical constant, both depend on the absorbed dose of irradiation D_{abs} .

Functions $C_{fu}(D_{abs})$ and $b(D_{abs})$ are presented in Fig. 5—*b*. These functions can be satisfactorily approximated by the corresponding linear expressions:

$$C_{fu}(D_{abs}) = C_f^* + \alpha D_{abs}; \quad (3.3)$$

$$b(D_{\text{abs}}) = b^* + \beta D_{\text{abs}}, \quad (3.4)$$

where C_f is the value of an unoriented polymer prior to the radiation cross-linking; α , b^* and β are the empirical constants which depend on the structure of the polyethylene used. The values of constants for the particular polyethylene described in this study are:

$$C_f^* = 948 \text{ m/s}; \alpha = 0.84 \text{ (m/s)/kGy}; b^* = 1.88 \text{ m/s}; \beta = 1.90 \times 10^{-3} \text{ (m/s)/kGy}.$$

It follows from the expression presented that measurements of the US wave propagation rate can be used for a rapid and sufficiently accurate evaluation of the absorbed dose D_{abs} of the cross-linked oriented PE at the fixed degree of orientation (permanent elongation) or vice versa: for the determination of ϵ of the cross-linked PE when D_{abs} is known. Thus, for a certain PE, it is necessary only to determine C_f of specially prepared samples for at least two or three absorbed doses D_{abs} , and for several levels of orientation ϵ to determine C_f^* , α , b^* and β .

3.3. Determination of the filler content and absorbed dose of radiation cross-linked filled polyethylene. Precise determination of an absorbed dose for the cross-linked filled polymer by direct measurement of gel-fraction is impossible, since with an increase in content of the filler particles, the chemical (energetic) output G of cross-linking reactions decreases. As a result, the formation of cross-links is hindered, additional chemical bonds form between the polymer and the filler, and a change in the output of radiolysis products takes place [11].

A variation in C_f with the filler content φ_{fl} for several levels of D_{abs} is shown in Fig. 6—*a*. It is clear that experimental points $C_f(\varphi_{\text{fl}})$ make straight lines. The values of C_f grow with the increase of filler content and increase with D_{abs} at a certain fixed filling degree. In both cases due to increase in elastic modulus of the material (the increase in elastic modulus of polymers with the growth of a rigid filler content is a well-known tendency [12]).

The function $C_f(\varphi_{\text{fl}})$ can be described as follows:

$$C_f = C_f^*(D_{\text{abs}}) + k(D_{\text{abs}}) \varphi_{\text{fl}}, \quad (3.5)$$

where $C_f^*(D_{\text{abs}})$ is the value of C_f for the unfilled polymer at a certain D_{abs} (see Fig. 4—*a*) and $k(D_{\text{abs}})$ is the empirical constant.

The dependence of k on D_{abs} can be satisfactorily approximated by the simple equation (see Fig. 6—*b*):

$$k(D_{\text{abs}}) = k^* + \gamma D_{\text{abs}}, \quad (3.6)$$

where k^* and γ are also the empirical constants ($k^* = 18.5 \text{ (m/s)/\%}$; $\gamma = 17.8 \times 10^{-3} \text{ [(m/s)/kGy]}$).

Judging from the equations discussed above, the measurements of the velocity of US wave propagation can be used for the estimation of D_{abs} (when the filler content is known) or for the estimation of the filler content for samples irradiated by a certain dose.

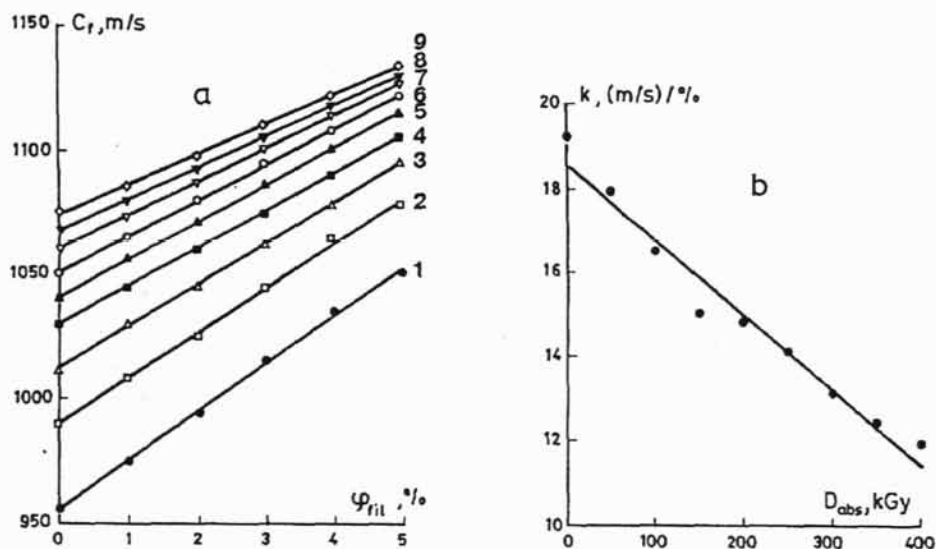


Fig. 6. Variation of C_f with the filler content φ_{fil} in PE for various absorbed doses D_{abs} (a) and variation of the constant k (see Eq. (3.5)) with the absorbed dose (b). $D_{abs} = 0$ (1); 50 (2); 100 (3); 150 (4); 200 (5); 250 (6); 300 (7); 350 (8); 400 kGy (9). The sizes of samples are: length 200 mm, width 15 mm, thickness 0.25 mm. Orientation conditions are the same as in Fig. 5.

Рис. 6. Зависимости величины C_f от содержания наполнителя φ_{fil} в ПЭ (a) и зависимость постоянной k [уравнение (3.5)] от поглощенной дозы D_{abs} (b). $D_{abs} = 0$ (1); 50 (2); 100 (3); 150 (4); 200 (5); 250 (6); 300 (7); 350 (8); 400 кГр (9). Размеры образцов: длина 200 мм, ширина 15 мм, толщина 0,25 мм. Условия ориентации аналогичны приведенным на рис. 5.

3.4. *Determination of the thermorelaxation stresses.* The thermorelaxation stresses σ_{TR} which determine the thermosetting force of thermosetting materials result from the release of internal stresses of cross-linked

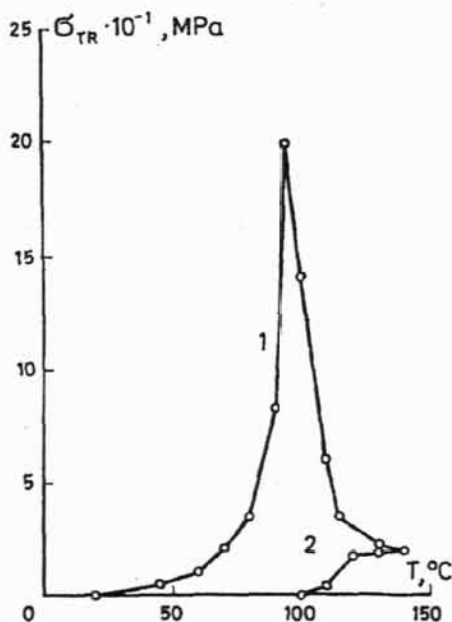


Fig. 7. Temperature dependence of thermorelaxation stresses σ_{TR} determined by the static method under isometric conditions. Sizes of samples, D_{abs} , and ϵ are the same as in Fig. 8.

Рис. 7. Зависимость силы терморелаксации σ_{TR} от величины T в изометрическом режиме нагрева. Размеры образцов, значения D_{abs} и ϵ аналогичны приведенным на рис. 8. Условия ориентации: 373 (1), 408 K (2).

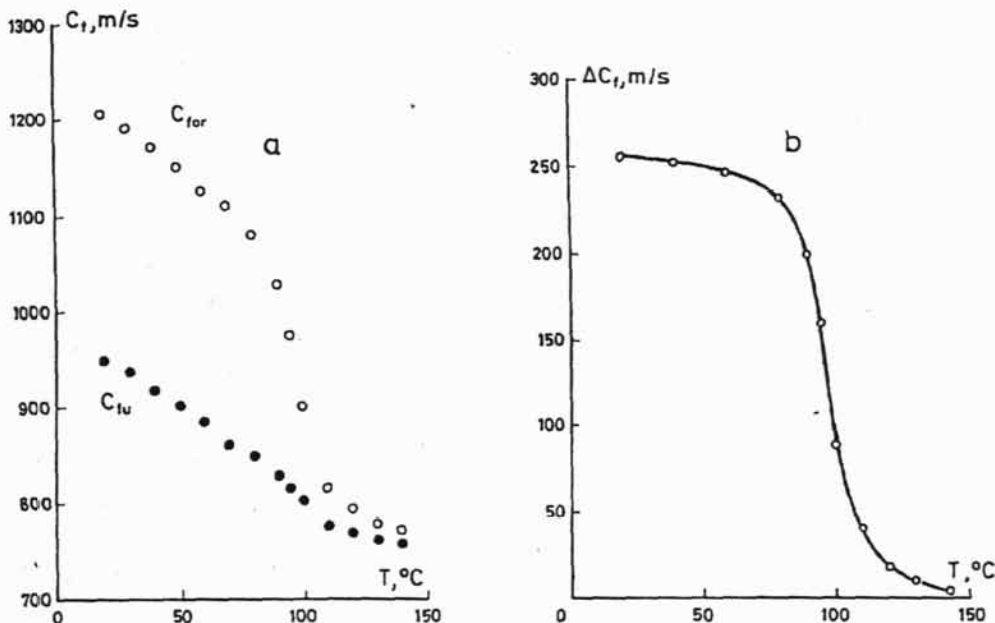


Fig. 8. Variation of the velocity of US flexural wave propagation for irradiated unoriented (C_{fu}) and oriented (C_{for}) polyethylene samples with the temperature in heating under isometric conditions (a); variation of the difference $\Delta C_f = C_{for} - C_{fu}$ with the temperature under the same conditions (b). The samples (length 50 mm, width 10 mm, thickness 1 mm) are irradiated to $D_{abs} = 200$ kGy, stretched to $\varepsilon = 200\%$ at 323 K and cooled to room temperature under isometric conditions.

Рис. 8. Зависимости скорости распространения изгибных УЗ волн в неориентированном (C_{fu}) и ориентированном (C_{for}) полиэтилене от температуры при нагревании в изотермическом режиме (a) и зависимость разницы $\Delta C_f = C_{for} - C_{fu}$ от температуры при тех же условиях нагрева (b). Образцы (длина 50 мм, ширина 10 мм, толщина 1,0 мм) облучены до поглощенной дозы $D_{abs} = 200$ кГр, вытянуты до $\varepsilon = 200\%$ при 373 К и охлаждены до комнатной температуры в изотермическом режиме.

oriented macromolecules due to thermal disorientation in heating under isometric conditions. These stresses are particularly expressive and great in the case when the orientation of a polymer has been previously carried out at a temperature which is lower than the melting point of the crystalline part of the polymer. If the heating is continued above the melting point of the crystalline part, the residual stresses (the stresses that cause thermo-setting forces) are determined by the cross-linking degree of the amorphous part of the polymer.

An example of the temperature dependence of σ_{TR} carried out by the static method is shown in Fig. 7. There is a sharp growth of σ_{TR} , the maximum value of σ_{TR} (curve 1) is reached at the temperature below the melting point of PE, if the latter has been previously oriented at a temperature of 373 K. With a further increase in temperature the value of σ_{TR} drops due to the increasing rate of stress relaxation. The maximum value of σ_{TR} does not exist when the orientation is done at a temperature higher than the melting point of the crystalline part of PE, which is respectively 408 K (curve 2).

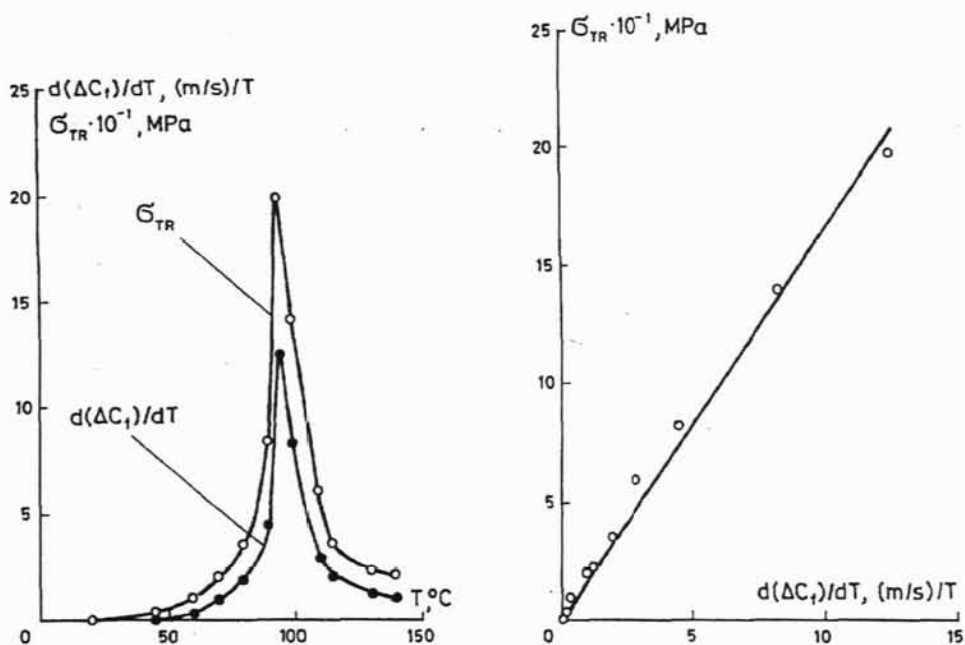


Fig. 9. Temperature dependence of thermorelaxation stresses σ_{TR} and the temperature derivative of $d(\Delta C_f)/dT$.

Рис. 9. Зависимости силы терморелаксации σ_{TR} и производной $d(\Delta C_f)/dT$ от величины T .

Fig. 10. Correlation between the respective $d(\Delta C_f)/dT$ and σ_{TR} values.

Рис. 10. Корреляция между значениями производной $d(\Delta C_f)/dT$ и σ_{TR} .

It is possible to calculate the change of US wave propagation velocity from the experimental curves of temperature dependence of C_f for unoriented (C_{fu}) and oriented (C_{for}) polyethylene samples (Fig. 8—*a*) due to formation of thermorelaxation stresses as a function of temperature of the corresponding difference $\Delta C_f = C_{for} - C_{fu}$ (Fig. 8—*b*). The value of C_{for} was determined under isometric conditions.

Figure 9 shows the temperature function of the temperature derivative of ΔC_f ($d(\Delta C_f)/dT$) which coincides with the experimental temperature curve of σ_{TR} (compare the respective curve 1 in Fig. 7). There exists an acceptable correlation between the corresponding values of $\{d(\Delta C_f)/dT\}$ and σ_{TR} (Fig. 10). (It should be noted that at this stage of our investigation the physical sense of this correlation remains uncertain). Consequently, the acoustic method can be also successfully applied to the experimental determination of thermosetting stresses using the corresponding calibration curves.

Conclusions. 1. The possibility of determining the ionizing radiation dose D_{abs} absorbed by cross-linked polyethylene (up to 500 kGy) based on the specificity of propagation of surface (flexural) ultrasonic waves has been

shown experimentally. Orientation of polymers by extension permits us to increase the base and accuracy of measurements of D_{abs} .

2. Calibration curves taking into account the propagation rate of surface US waves C_f in the initial and shrunk polymers allow us to determine the values of D_{abs} in thermosetting materials containing inorganic fillers.

3. The value of C_f increases significantly with the growing orientation degree of stretched samples. This enables us to evaluate and control the prehistory of thermosetting material: conditions of orientation (temperature) and the degree of orientation, as well as to describe the specificity of orientation as a function of D_{abs} (there is a nonlinear correlation between C_f and D_{abs} at the degree of stretching less than 100%).

4. It is possible to evaluate thermorelaxation stresses σ_{TR} or thermosetting force of the thermosetting material by determining the corresponding difference ΔC_f in the oriented and nonoriented shrunk polymers measured under isometric conditions of heating by subsequent development of the empirical function $d(\Delta C_f)/dT$. This parameter exhibits a satisfactory correlation with the analogous parameter directly determined by the static method.

REFERENCES

1. Dole M. History of the irradiation cross-linking of polyethylene // J. Macromol. Sci. — 1981. — Vol. A15, No. 7. — P. 1403—1409.
2. Selden R. Stress relaxation in hot-drawn low density polyethylene // J. Mater. Sci. — 1979. — Vol. 14, No. 2 — P. 312—320.
3. Flory P. J. Principles of Polymer Chemistry. — N.Y.: Cornell University Press, Ithaca, 1953. — 672 p.
4. Whyte G. N. Principles of Radiation Dosimetry. — N.Y., 1959. — 136 p.
5. White J. R. On internal stress and activation volume in polymers // J. Mater. Sci. — 1981. — Vol. 16, No. 12. — P. 3249—3262.
6. Andrews K. W. The structure of non-destructive testing // Brit. J. Appl. Phys. — 1961. — No. 2. — P. 4—10.
7. Martinček G. Teoria a Metodika Dynamickeho Nedeštruktiveho Skušania Plošnych Prakov. — Bratislava, 1975. — 312 p.
8. Dzenis V. Application of the Ultrasonic Transducers with the Point Contact for the Nondestructive Testing. — Riga: Zinatne, 1987. — 258 p. (in Russian).
9. Viktorov I. A. Rayleigh waves on cylindrical surfaces // Acoustic J. — 1958. — Vol. 4. — P. 131—136 (in Russian).
10. Perepecko I. I. Acoustic Methods for Investigation of Polymer. — Moscow, 1973. — 295 p. (in Russian).
11. Dole M. et al. Molecular hydrogen catalysis of alkyl radical decay in irradiated bulk and single crystalline polyethylene // J. Amer. Chem. Soc. — 1976. — Vol. 76, No. 17. — P. 4304—4309.
12. Segava W. Maxwell's formula for three-dimensional and large deformation // J. Phys. Soc. Japan. — 1960. — Vol. 15, No. 2. — P. 4—9.

Received July 1, 1996 (March 7, 1997)

Поступила в редакцию 01.07.96

Окончательный вариант поступил 07.03.97

Die Angewandte Macromoleculare Chemie 1979, in Press

¹ Faculty of Chemistry, University of Latvia
Valdemara Str. 48, LV-1013, Riga, Latvia

² Polymer Material Institute, Riga Technical University
Azencs Str. 14, LV-1048, Riga, Latvia

³ Institut für Werkstofftechnik, Universität GH Kassel,
Mönchebergstr. 3, D-34109 Kassel, Germany

Use of Acoustic Methods for the determination of the Absorbed Dose and Thermosetting Qualities of Oriented Polymers modified by Ionizing Radiation

Valdis Kalkis ¹, Janis Zicans ², Martins Kalnins ², Andrzej K. Bledzki ³

SUMMARY:

Basing on the theory of solid matter deformation and taking into consideration the specificity of propagation of ultrasonic waves in polymers, the acoustic nondestructive method has been chosen for controlling the radiation-cured oriented polymers, mainly polyolefins and their compositions, used as thermosetting materials that allows to obtain certain information about exploitation characteristics of these materials. The correlation relationships of propagation velocities for flexural ultrasonic waves initiated in the material at a frequency of 60 kHz by piezotransducers-concentrators with exponential waveguids and point contact have been established. This permits us to determine dose of ionising radiation absorbed by the material, the content of fillers in the irradiated material, as well as to evaluate the thermosetting forces or internal stresses.

ZUSAMMENFASSUNG:

Introduction

Polymers (mostly polyolefins and their compositions) after radiation crosslinking and subsequent orientation under specific conditions are still very popular and are widely used as *thermosetting materials* (TSM) in various branches of technology: heat-shrinkable films and belts for packaging, contractible profiles (couplings, sleeves, bandages and so on) for connection of pipes, electric cables etc. [1].

The determination of several important characteristics is necessary in the course of the investigation of various stages of formation of TSM and also for the control of the technological process of production of these materials. These are: the value of actually absorbed dose of ionizing radiation, necessary crosslinking degree and thermosetting qualities such as thermosetting force determined by thermorelaxation stresses value (which mainly depends on crosslinked amorphous part of polymer), undesirable internal stresses which arise under some orientation conditions, residual setting stresses after the setting process and so on.

Sometimes the control of specific characteristics, such as filler content or initial polymer properties of irradiated material, is necessary. For example, the initial polymer could be obtain from polymer blends with different molecular weights and crystallinity, with different macromolecule chain lengths (possible degradation effects) and so on.. As it was shown in our previous work it is also possible to obtain the TSM from

polymer waste [2]. The deformation of properties of polyolefin waste (low density polyethylene, high density polyethylene, polypropylene and their binary or ternary blends) with a comparatively high degradation degree after radiation treatment can be improved and these materials, after orientation, have a necessary “memory effect”. Therefore, a fast uncomplicated investigation and control method for wide spectrum of irradiated composite content is necessary.

Various distinctive methods are traditionally used for each of the characteristics mentioned above. Most of them are mechanically or chemically destructive, require different shape and size of samples, and are comparatively labor and time-consuming. Designing of unified methodology for the determination and control of the mentioned characteristics is a main goal of our present work. The proposed nondestructive acoustic method is based on the well-known correlation between the mode and velocity of propagation of ultrasonic (US) waves and fundamental structural characteristics of the medium (in our case – of the polymers), mainly specificity of intermolecular interaction and degree of ordering of macromolecules.

Experimental

Materials

Unstabilized low-density polyethylene (LDPE), trade mark 108-02-20 (obtained from by Novopolotsk Chemical Enterprise, Russia), with the following characteristics was used: density 0.919 g/cm^3 ; average values of molecular weight ($M_n = 31200$, $M_w = 36500$, $M_n = 19500$); degree of branching 4.5 (number of tertiary substituted C atoms per 100 C atoms of a chain); melting temperature 378 K; temperature of intensive oxidation 488 K (both according to DTA data); melt flow index 2.0 g/10 min. and tensile modulus of elasticity $E_0 = 91.1 \text{ MPa}$.

Sheets (200 x 200 mm, thickness 0.2 – 1.0 mm) were formed from the PE pellets by simple pressing in a window type mould at 423 K under the pressure 5 MPa for 3 min.

Irradiation of samples and determination of the crosslinking effectiveness

γ - irradiation of samples were carried out on a Co^{60} radiation target equipment RXM-20 in an atmosphere of argon and absorbed dose intensity of 10 kGy/h up to absorbed doses of 800 kGy. The dose variation was achieved by exposing the samples for different time intervals.

Crosslinking degree was characterised by the gel-fraction (wt.%) – the content of the insoluble part of the polymer after 48 hours extraction in boiling p-xylene under a stream of nitrogen.

Measurements

Absorbed dose and thermosetting parameters were controled using US pulse waves generated by special piezotransducers (concentrators with exponential waveguids) with a characteristic frequency $f_0 = 60 \text{ kHz}$ and recorded by an US detectoscope UK-10P. Construction of piezotransducers with point contact has been described [3].

Thermosetting stresses were measured during isometric heating ($1 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$). The static tensometric method (sensitivity 0.01 N) for control of thermorelaxation and internal stresses was also used. The results obtained by the acoustic method and tensometric method were compared.

* Energy transfer to environment: $1 \text{ J/kg} = 1 \text{ Gy (Grey)}$, $1 \text{ Mrad} = 10 \text{ kGy}$

Results and discussion

Measurements was based on the following principles: the US pulse waves generated by a special piezotransducer with point contact passing through the sample were detected by another piezotransducer. The thickness of investigated TSM (in this case the samples like a sheets) is comparatively small: 0.2 – 2 mm. Therefore, it is possible to adapt the conditions of the US wave propagation velocity in the plane layer (plate) and Rayleigh surface waves could be used. The Rayleigh surface waves propagate through the outer surface layer of the sample and the thickness of this layer is comparable with the respective wave length (from λ_R to $2 \lambda_R$) for the conditions when the sample thickness $h > \lambda_R$.

For thin plates (not only plane but also concave and curved) surface waves transform into symmetrical and antisymmetrical flexural (Lamb) waves. In this case we can use the variation which shows the dependence of the propagation rate for Lamb flexural waves C_f and Rayleigh surface waves C_R on the Poisson's ratio μ and the sample thickness h [3]:

$$\frac{C_f}{C_R} = \frac{tg \frac{2h}{\lambda} \pi \sqrt{\left[1 - \frac{C_f^2}{C_R^2} \cdot \frac{(0,87 + 1,12\mu)^2 (1-\mu)}{2(1+\mu)^2} \right]}}{tg \frac{2h}{\lambda} \pi \sqrt{\left[1 - \frac{C_f^2}{C_R^2} \cdot \frac{(0,87 + 1,12\mu)^2}{(1+\mu)^2} \right]}} \quad (1)$$

For plates with a thickness of more than 2 mm the longitudinal wave propagation velocity (C_{lp}) measuring can be used. In such case the flexural waves velocity can be found from equation:

$$\frac{C_f}{C_{lp}} = \frac{tg \frac{2h}{\lambda} \pi \sqrt{1 - \frac{C_f^2}{C_{lp}^2}}}{tg \frac{2h}{\lambda} \pi \sqrt{\left[1 - \frac{C_f^2}{C_{lp}^2} \cdot \frac{2}{(1-\mu)} \right]}} \quad (1a)$$

As the sample thickness decreases, the propagation rate decreases. This is why the flexural waves can be used for acoustic control only for samples with an equal thickness. For testing samples with different thickness, the propagation rate of the Rayleigh surface waves can be calculated from the experimental values of C_f and h .

Determination of the absorbed dose of irradiation is based on the known relation between the crosslinking degree ν and complex (equilibrium) elastic modulus E_o of the polymer [4]:

$$E_o = 3\Phi\nu RT \quad (2)$$

where: Φ is the coefficient determined by irregularities of the crosslinked network; R is the universal gas constant; T is the temperature.

In our case $\nu = \rho / M_c$; M_c is the average value of the molecular weight of the macromolecule chain segment enclosed between the nearest crosslinks. For the linear polymer without crosslinks M_c represents the molecular weight of the macromolecule chain segment enclosed between the chain entanglements and ρ is the density of the medium.

As can be seen from equation (2) that E_0 value increases with increase of the crosslinking degree. The value of the modulus and the rate of US waves propagation are interconnected according to well known relationship [3] :

$$C_f = \sqrt{E_0 / \rho} = \sqrt{3\Phi\nu RT / \rho} \quad (3)$$

Experimental data of the variation in the propagation rate C_f with the absorbed dose D_{abs} are shown in Fig.1a. Special methods was used for the measurement of C_f [5], instead of direct surface through-sounding using piezotransducers with exponential waveguids and point contact. In general, this method is based on the orientation of samples. With the increase of the extensibility stage, two important structure characteristics also increase, namely the average degree of orientation of macromolecules along the direction of stretching and the degree of crystallinity (the volume content of the crystalline part of polymer). Both changes are associated with the increase in the elasticity modulus and as result there is a growth in the rate of US wave propagation. This allows to increase the testing base and, as a result, to rise the sensity and accuracy of measurements.

Instead of measuring the degree of crosslinking (ν or M_c), the value of the gel-fraction (crosslinked part of the polymer) φ_{gel} was determined experimentally. The value of the gel-fraction reflects the degree of crosslinking of whole polymer. For comparison the variation of the value of φ_{gel} with D_{abs} is also shown in the Fig. 1a.

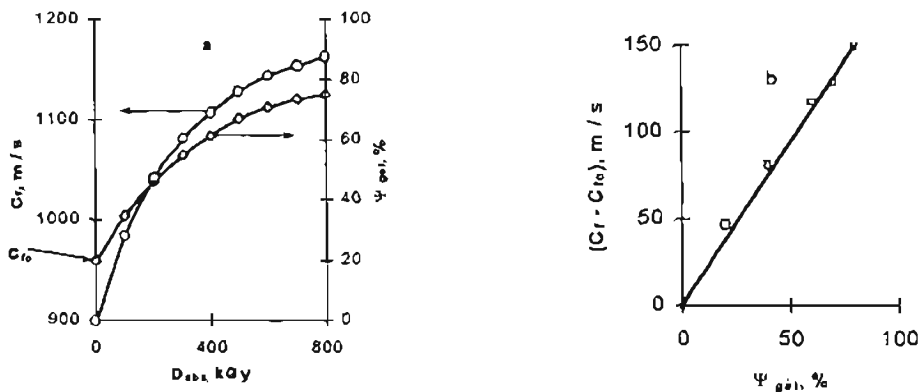


Fig.1. Variation of the velocity of US flexural wave propagation C_f and value of gel-fraction Ψ_{gel} with the absorbed dose of γ -radiation (a); correlation between the rate of propagation of US waves and the value of gel-fraction (b). Dimensions of the samples of each polymer film are: length 200 mm, width 20 mm, thickness 0.2 mm. Samples were oriented on a stretching stage 100 % at 373 K and cooled to room temperature under isometric conditions. Base distance of acoustic measurements is 100 mm. The accuracy of the absorbed dose measurements ± 30 kGy.

As is evident from Fig.1 b, the correlation of the US waves propagation velocity with the value of gel-fraction is close to linear: $(C_f - C_{f0}) = 1.65 \varphi_{gel}$, where C_{f0} is the respective value of the propagation rate for the initial PE (see Fig 1a). Calibration curves obtained from $C_f(D_{abs})$ versus $\varphi_{gel}(D_{abs})$ curves are necessary, especially if control the different kinds of polymer materials or their composition is desired (Fig. 1b).

Precise determination of an absorbed dose for the crosslinked and filled polymer by direct measurement of gel-fraction is impossible, because with an increase in content of filler particles, the radiation-chemical output G (output of arrised new molecules, ions, radicales on 100 eV absorbed energy of material) of crosslinked reactions change. It decreases especially if the filler particles are inorganic. As a result, the formation of

crosslinkage is hindered, additional chemical bonds form between the polymer and filler, and a change in output of radiolysis products takes place [6].

As it was shown in [7], the values of C_f sharply grow with the increase of inorganic filler content and increase with D_{abs} (also in the case if a polymer with higher Young's modulus or crystallinity is used) at a certain fixed filling degree. In both cases, due to increase in elastic modulus of the material, the increase in elastic modulus of polymers with the increase of a rigid filler content is a well-known tendency [8]).

A correlation in C_f with the filler (talcum) content φ_{fil} and for several levels of D_{abs} is shown in Fig. 2a.

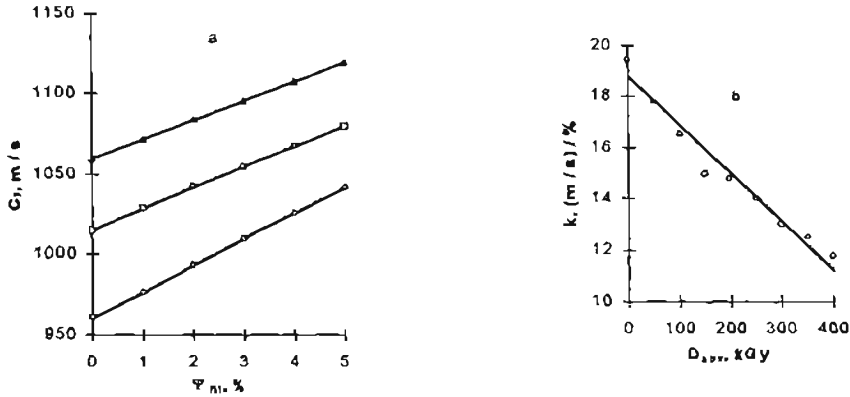


Fig. 2. Velocity of flexural wave propagation C_f versus filler content in PE for various absorbed doses D_{abs} (a) and variation of the constant k according Eqs. (4) and (5) with the absorbed dose (b). $D_{abs} = 0$ (1); 100 (2); 300 kGy (3). Size and orientation conditions are same as in Fig. 1.

The function $C_f(\varphi_{fil})$ can be described as follows:

$$C_f = C_f^*(D_{abs}) + k(D_{abs}) \varphi_{fil}, \quad (4)$$

Where $C_f^*(D_{abs})$ is the value of C_f for the unfilled polymer at certain D_{abs} and $k(D_{abs})$ is the empiric constant. The dependence of k on D_{abs} can be approximated by the simple equation (see Fig. 2b):

$$k(D_{abs}) = k^* + \gamma D_{abs}, \quad (5)$$

where k^* and γ are also the empiric constants. In this case $k^* = 18.5$ (m/s)/%; $\gamma = 17.8 \times 10^{-3}$ [(m/s)/kGy].

Judging from the equations discussed above, the measurements of the velocity of US wave propagation can be used for the estimation of absorbed dose when the filler content is known or for the estimation of the filler content for samples irradiated by a certain dose.

The thermorelaxation stresses σ_{TR} which determine the thermosetting force of TSM result from the release of internal stresses of crosslinked oriented macromolecules due to thermal disorientation during heating under isometric conditions. An example of the temperature dependence of σ_{TR} carried out by the static method is shown in Fig. 3. There is a sharp growth of σ_{TR} (curve 1) if the PE has been previously oriented at a temperature below the melting point of the polymer (in this case at 373 K). The reason for this is the orientation of crystalline part of the polymer. This maximum value of internal stresses does not exist when the orientation is done at a temperature higher than the melting point of the crystalline part of PE at 408 K (curve 2). Complete setting is achieved if the TSM is cooled under isometric conditions – the setting stresses σ_{SE} are formed (curve 3). This is connected with crystallization processes and the residual setting force arises if the cooling process is finished.

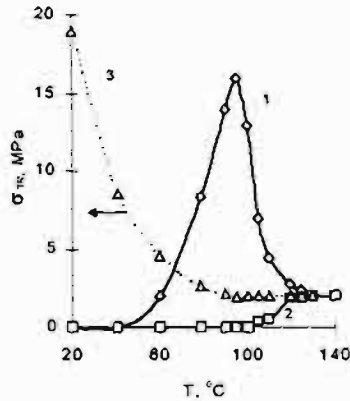


Fig. 3. Temperature dependence of thermorelaxation stresses σ_{TR} (1, 2) and setting stresses in cooling process σ_{SE} (3) determined by the static method under isometrical conditions. Stretching stage of samples $\epsilon = 100\%$. Orientation conditions: 373 (1); 403 K (2).

It is possible to calculate the value of stresses mentioned above using US method. This principle is noted in [9] and the empirical equations for oriented polyethylenterephthalate is given in [10]:

$$\sigma = aH + b = a^*C^2 + b, \quad (6)$$

where H is the dynamic modulus of elasticity, C is the velocity of US waves, a is the constant detected in angle degrees from graphic dependences, $a^* = a\rho$ is the constant detected in density units. As it is shown the velocity of US wave propagation versus stress value is nearly linear. In this work [10] temperature dependence is not described.

Pipes are an example, where the internal stresses are detected by this method if the PE has been previously oriented at a temperature below the melting point. These stresses are undesirable because the TSM begin to shrink at low temperatures, the setting process is unregular, and coverage of details (e.g., pipes joints) may be defective. Fig. 4a shows the sample's extension stage (initial 200 %) dependence on the setting temperature for different orientation temperatures. Fig. 4b shows the details: sample 3 is oriented at a low temperature and has defective setting properties.

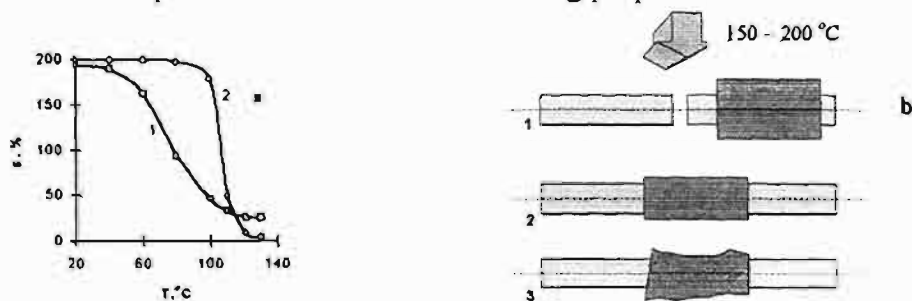


Fig.4. Variation of extension stage ϵ with the temperature for samples which are oriented at 273 (1) and 403 K (2) (a) and the view of TSM after setting: initial stage (1); oriented at 273 (2) and at 403 K (3) (b).

It is possible to calculate the change of US wave propagation velocity from the experimental curves of temperature dependence of C_f for unoriented (C_{fun}) and (C_{for}) PE samples (Fig. 5a) due to formation of thermorelaxation stresses as a function of temperature of the corresponding difference $\Delta C_f = C_{for} - C_{fun}$ (Fig. 5b). The value of C_{for} in this case has been determined under isometric conditions. The calculated temperature function of the temperature derivative of ΔC_f $\{d(\Delta C_f) / dT\}$ (Fig. 6a)

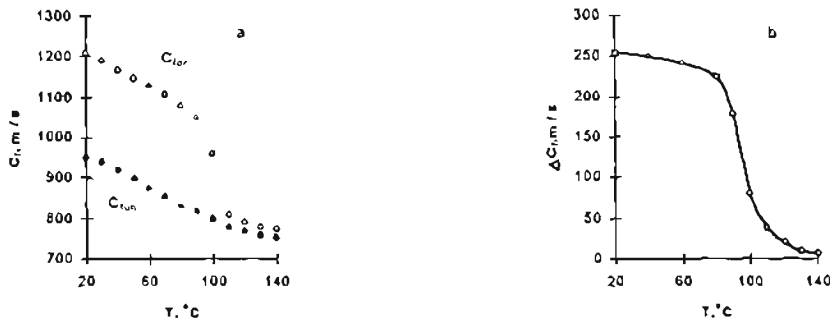


Fig. 5. Variation of the velocity of US flexural wave propagation rate for irradiated unoriented (C_{fun}) and oriented (C_{for}) PE samples with the temperature in heating under isometric conditions (a); variation of the difference $\Delta C_f = C_{for} - C_{fun}$ with the temperature under same conditions (b). Samples are irradiated up to $D_{abs} = 200$ kGy and stretched to $\epsilon = 200\%$ at 373 K and cooled to room temperature under isometric conditions.

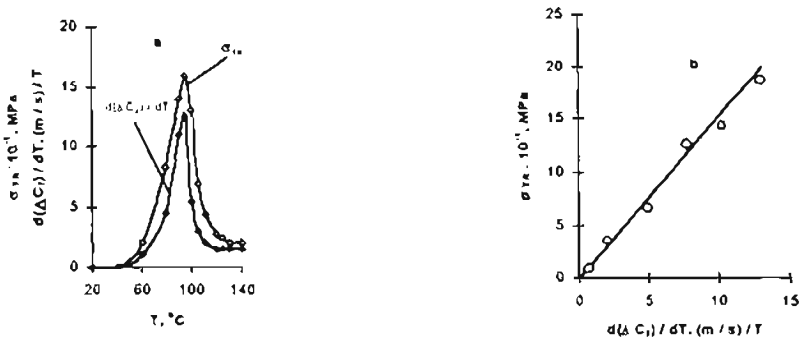


Fig. 6. Temperature dependence of thermorelaxation stresses σ_{TR} and the temperature derivative $d(\Delta C_f)/dT$ (a); correlation between the respective $d(\Delta C_f)/dT$ and σ_{TR} values (b).

coincides with the experimental temperature curve of σ_{TR} (compare curve 1 in Fig. 3). There exists an acceptable correlation between the corresponding values of $\{d(\Delta C_f)/dT\}$ and σ_{TR} (Fig. 6b). Consequently, the acoustic method can be applied using the corresponding calibration curves.

Conclusions

The possibility of determination of the absorbed dose of ionizing radiation by crosslinked polyethylene (included filled polymer) and setting qualities of oriented material, such as thermorelaxation and internal stresses, based on the specificity of propagation of flexural (Lamb) ultrasonic pulse waves has been shown experimentally. Orientation of polymers by extension permits to increase the base and accuracy of measurements of absorbed dose. Calibration curves of acoustic measurements are necessary to take the correlations with polymer characteristics.

It is possible to determine the history of orientation of thermosetting material such as stretching degree and internal stresses if the polymer is oriented at a low temperature using acoustic method mentioned above. The parameters detected by acoustic measurements exhibits a satisfactory correlation with the analogous parameter determined by static method.

References

- ¹ M. Dole, J. Macromol. Sci., Chem. **15** (1981) 1403
- ² A. Viksne, J. Zicans, V. Kalkis, A. K Bledzki, Die Angew. Makromol.Chemie, **249** (1997) 151
- ³ V. Dzenis, Application of the Ultrasonic Transducers with the Point Contact for the Nondestructive testing, Zinatne, Riga 1987, p. 258 (in Russian).
- ⁴ I. Perepecko, Acoustic Methods for Investigation of Polymers, Chem., Moscow 1973, p.295 (in Russian)
- ⁵ Latvian Pat. 11570 (1997), Inv.: V. Kalkis, J. Zicans, M. Kalnins
- ⁶ M. Dole, J. Amer. Chem. Soc., **76** (1976), 4304
- ⁷ V. Kalkis, M. Kalnins, J. Zicans, Mechanics of Composite Materials, **33** (1977), 394
- ⁸ W. Segava, J. Phys. Soc. Japan, **15** (1960), 4
- ⁹ Latvian Pat. 11569 (1997), Inv.: V.Kalkis, M. Kalnins, J. Zicans
- ¹⁰ I. Perepecko, V. Greciskin, Plastic. Massi, **1** (1972), 70

УДК 678.742.2 : 539.22

Э. В. КРЕСТИНЬШ, В. П. МУКТУПАВЕЛС, В. Я. КАЛЬКИС,
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
Государственный университет им. П. Стучки

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ АНИЗОТРОПНОЙ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ФАЗЫ И ЕЕ ПЛАВЛЕНИЯ
В ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ
РАДИАЦИОННО СШИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ**

В последнее время стремительно увеличивается поток публикаций, касающихся вопросов кристаллизации сшитых полимеров в поле действия анизотропных внешних сил. Теоретическое рассмотрение проблемы позволило Гайлорду с сотр. [1] прийти к следующему выводу: в данных условиях неизбежно появление кристаллической фазы, где оси макромолекул ориентированы в направлении растягивающих напряжений. В работе [1] также показаны условия перехода от ориентационной кристаллизации к дальнейшему росту кристаллической фазы, связанному с изменением анизотропии в расположении сегментов макромолекул незакристаллизованной части материала. Свои теоретические выводы Гайлорд с сотр. иллюстрирует результатами [2].

Изменение растягивающих напряжений во время кристаллизации, а также плавления анизотропно закристаллизованных полимеров исследовалось уже Манделькерном [3]. Обратимость этих процессов в системе сшитых полиолефинов показана в работе [4]. Многочисленны также работы по исследованию образовавшейся кристаллической фазы, по обнаружению возникающей анизотропии ее в процессе кристаллизации полиолефинов под действием различных внешних условий. Основными методами, позволяющими контролировать текстуру кристаллической фазы, являются дифракция рентгеновских лучей и поляризационная ИК-спектроскопия [5, 6, 7, 8]. Последний особенно привлекателен тем, что имеется возможность помимо кристаллической фазы контролировать также анизо-

тропию расположения макромолекул в незакристаллизованной части материала.

Целью настоящей работы является сопоставление изменений анизотропии макромолекул в кристаллической и незакристаллизованной частях сшитого растянутого полиолефина с изменениями внешних растягивающих напряжений в процессах кристаллизации и плавления при постоянном удлинении, а также систематическое изучение влияния концентрации разветвлений цепи в ряду полиолефинов.

Методика работы

Исследовали полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) марки 15802-070, полиэтилен высокой плотности (ПЭВП) марки 20906-040, статистические сополимеры этилена с пропиленом, содержащие 5 и 10% веса пропиленовых звеньев (соответственно СЭП-5 и СЭП-10). Образцы в виде пленок толщиной 200 мк получали прессованием из порошкообразных полимеров выше их температуры плавления. Радиационное сшивание макромолекул проводили на установке РХМ-γ-20 в атмосфере аргона. Суммарную поглощенную дозу излучения подбирали так, чтобы средний молекулярный вес участка цепи, заключенного между двумя последовательными узлами сетки, находился в пределах $(12,4—14,0) \cdot 10^3$. Характеристики исходных образцов полиолефинов приведены в табл. 1.

Плотность сшивки определяли методом равновесного набухания геля в парах ксилола при 135°C согласно методике [9]. Сшитые пленки полиолефинов растягивали при температуре 150°C в воздушном термостате до степени вытяжки $L/L_0=2$.

Таблица 1

Характеристики исходных радиационно-химически модифицированных полиолефинов

	Степень кристалличности χ , %	Температура плавления $T_{пл}$, $^\circ\text{C}$	Поглощенная доза излучения D , Мрад	Гель-фракция G , %
ПЭВП	75	130	40	94
СЭП-5	60	117	50	90
СЭП-10	48	111	40	85
ПЭНП	55	108	36	92

Измерение растягивающих напряжений во время кристаллизации и плавления проводили на динамометре со стальной пружиной. Относительная погрешность деформации при поддержке постоянной степени вытяжки полиолефина обусловлена изгибанием пружины и составляет 10^{-4} при усилии 9,807N.

Изменение степени кристалличности в исходных образцах, а также во время их кристаллизации и плавления контролировали по ИК-спектрам согласно методике [10] на спектрофотометре ИКС-22 по изменению интенсивностей полос поглощения с волновыми числами 1894 и 1303 см^{-1} .

Изменение параметра анизотропии в расположении макромолекул исследовали методом поляризационной ИК-спектроскопии. Использовали поляризатор ИПП-12. Параметром анизотропии выбрали среднеквадратичный косинус угла дезориентации макромолекул $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ (согласно угловой модели ориентированных сшитых полимеров [11]), который с дихроическим отношением полос связывают соотношения:

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle_{1894} = 1/3 \left[1 - \frac{4(R_{1894} - 1)}{(2 + R_{1894})} \right]; \quad (1)$$

$$\langle \cos^2 \alpha \rangle_{1303} = R_{1303} / (2 + R_{1303}); \quad (2)$$

$$R_i = D_{//i} / D_{\perp i}, \quad (3)$$

где $D_{//}$, D_{\perp} — оптическая плотность полосы поглощения в направлении // и \perp к направлению вытяжки образца.

Результаты и их обсуждение

Степень кристалличности каждого материала зависит от температуры кристаллизации, однако в исследованном температурном диапазоне эти изменения составляют несколько процентов. Характерно, что во всех режимах изотермической кристаллизации степень кристалличности полностью происходит за время выдержки, а при дальнейшем охлаждении изменений не происходит.

На рис. 1 и 2 представлены результаты изменений параметра анизотропии кристаллической и аморфной фаз соответственно. Для кристаллической фазы характерно появление высокоанизотропной фазы в начальных стадиях кристаллизации, быстрое снижение величины, характеризующей ее анизотро-

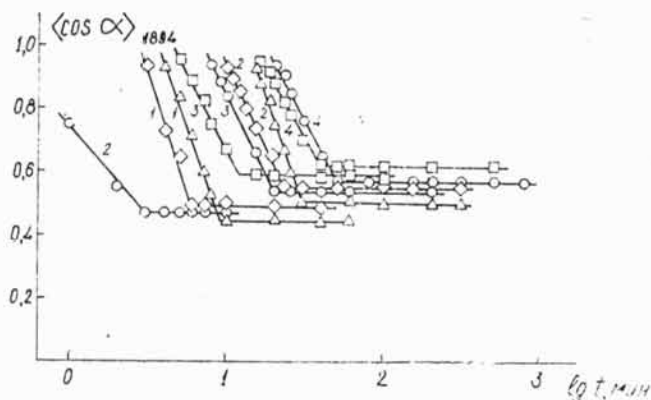


Рис. 1. Изменения параметров анизотропии $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ кристаллической фазы ПЭВП (\square), СЭП-5 (\circ), СЭП-10 (\triangle), ПЭНП (\blacklozenge) во время кристаллизации при температурах 90 (1), 105 (2), 110 (3) и 115 (4) °С.

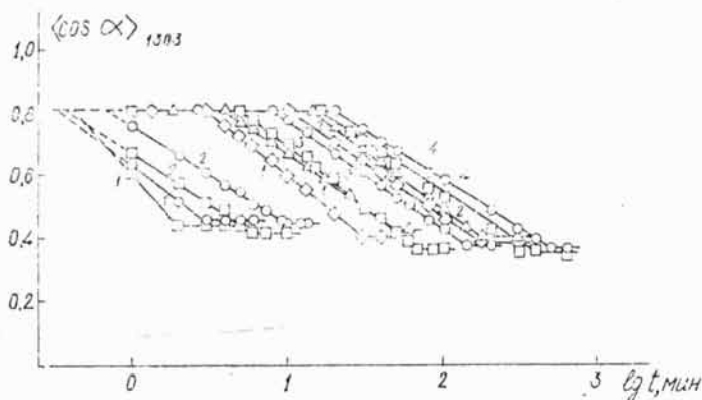


Рис. 2. Изменения параметров анизотропии $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ аморфной фазы ПЭВП (\square), СЭП-5 (\circ), СЭП-10 (\triangle) и ПЭНП (\blacklozenge) во время кристаллизации при температурах 90 (1), 105 (2), 110 (3) и 115 (4) °С.

пию, до более низкой величины, практически не меняющейся до завершения кристаллизации. Сравнение остаточных величин параметров анизотропии кристаллической фазы у всех исследованных полимеров показывает, что чем выше темпера-

тура изотермической кристаллизации, тем выше величина параметра анизотропии.

В аморфной фазе величина параметра анизотропии до начала кристаллизации определяется степенью ориентационной вытяжки и даже при достаточно высокой температуре практически не меняется со временем. Начало уменьшения параметра анизотропии (рис. 2) по времени совпадает с появлением анизотропной кристаллической фазы. С ростом объема кристаллической фазы параметр анизотропии аморфной фазы уменьшается, однако это уменьшение продолжается гораздо дольше, чем изменение параметра анизотропии кристаллической фазы. По продолжительности это уменьшение сравнимо со временем кристаллизации полиолефина при данной температуре выдерживания.

Полученные результаты согласуются с теоретическими выводами Гайлорда [1], а также качественно с результатами, полученными Маддамсом и Преда [6].

После завершения процесса кристаллизации параметр анизотропии аморфной фазы принимает значение, близкое к параметру анизотропии неориентированной аморфной фазы, однако разница этих параметров зависит как от химического строения цепи полиолефинов, так и от температуры и продолжительности изотермической кристаллизации.

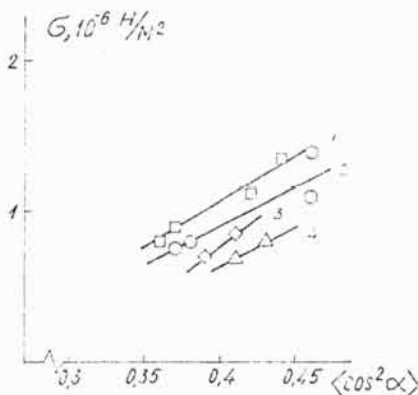


Рис. 3. Зависимость напряжений σ при 90°C от параметра анизотропии $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ аморфной фазы ПЭВП (1), СЭП-5 (2), СЭП-10 (4) и ПЭНП (3).

Растягивающее напряжение во время кристаллизации также изменяется и зависит в основном от параметра анизотропии аморфной фазы. Это наглядно подтверждается приведенными на рис. 3 результатами. Сравнение напряжений для образцов, закристаллизованных при различных температурах, проводилось при 90° С. Как уже отмечено, не наблюдается изменения ни степени кристалличности, ни параметров анизотропии кристаллической фазы во время понижения температуры после завершения кристаллизации при более высоких температурах. Однако ясно, что материал в зависимости от температуры имеет различную величину податливости, и сравнение напряжений при температурах кристаллизации не является корректным.

Другим фактором, влияющим на растягивающее напряжение, является термическое сокращение образовавшейся кристаллической фазы, приводящее к росту растягивающих напряжений с понижением температуры (рис. 4). Характерно, что для одного и того же полимерного материала в зависимости от температуры кристаллизации более стремительный рост напряжений в режиме изометрического охлаждения наблюдается у того, температура кристаллизации которого выше. Принимая во внимание при этом небольшую разницу в степени

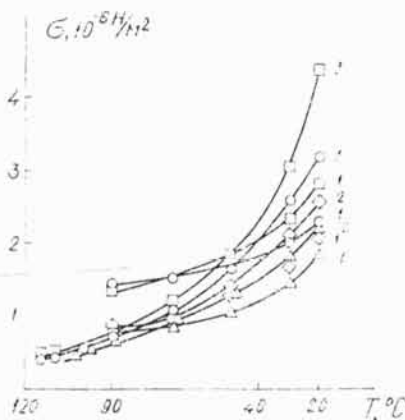


Рис. 4. Зависимость напряжений σ во время изометрического охлаждения ПЭВП (\square), СЭП-5 (\circ), СЭП-10 (\triangle) и ПЭНП (\diamond), закристаллизованных при 90 (1), 105 (2), 115 (3) °С от температуры.

кристалличности, можно полагать, что именно различия в параметрах анизотропии кристаллической фазы определяют различный характер кривой напряжения от температуры во время охлаждения.

При повышении температуры изометрически охлажденных напряженных полиолефинов изменение напряжений носит обратный характер (рис. 5), что согласуется с [4]. В интервале

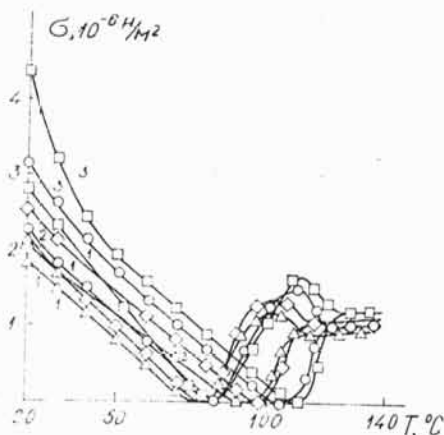


Рис. 5. Зависимость напряжений σ от температуры во время изометрического нагрева напряженных ПЭВП (\square), СЭП-5 (\circ), СЭП-10 (\triangle) и ПЭНП (\blacklozenge), закристаллизованных при 90 (1), 105 (2) и 115 (3) °C от температуры.

температур, в котором не происходит изменения степени кристалличности и параметров анизотропии, напряжение снижается в пределах ошибки эксперимента по той же кривой, по которой произошел рост напряжений при охлаждении. При достижении температуры изменения параметров анизотропии напряжение начинает снижаться быстрее, проходит через минимум и увеличивается. В зависимости от температуры изотермической кристаллизации, а также от химического состава цепи полимера температура начала плавления кристаллической фазы меняется в довольно широких пределах. Температура, при которой вновь возникает напряжение, совпадает с наиболее резким изменением параметра анизотропии аморфной фазы (рис. 6). Одновременное изменение параметра ани-

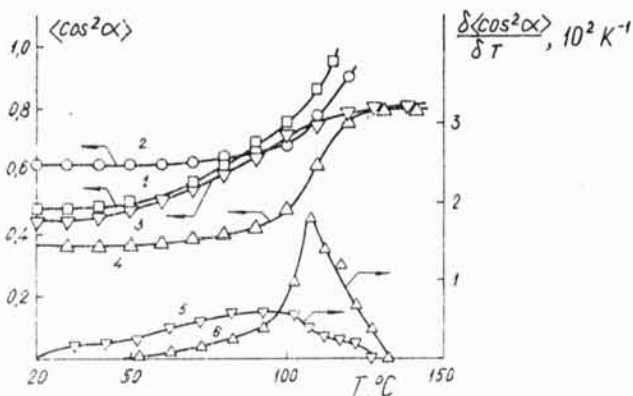


Рис. 6. Зависимость параметров анизотропии $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ кристаллической (1, 2) и аморфной (3, 4) фазы ПЭВП и скорости изменения параметров анизотропии $\frac{\partial \langle \cos^2 \alpha \rangle}{\partial T}$ аморфной фазы (5, 6) от температуры. Образцы закристаллизованы при 90°С (1, 3, 5) и при 115°С (2, 4, 6).

зотропии $\langle \cos^2 \alpha \rangle$ кристаллической фазы свидетельствует о том, что более ориентированные сегменты кристаллической фазы, переходя при плавлении в аморфную фазу, повышают показатель анизотропии последней, таким образом способствуя возникновению напряжений термоусадки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaylord R. J., Lohse D. J. Morphology changes during oriented crystallization of polymers. — Polym. Eng. and Sci., 1976, vol. 16, p. 163—171.
2. Ремес Т. М., Gaylord R. J. The isothermal crystallization of crosslinked polyethylene under uniaxial extension. — Polym. Eng. and Sci., 1979, vol. 19, N 6, p. 323—332.
3. Манделкern Л. Кристаллизация полимеров. — М.—Л.: Химия, 1966. — 454 с.
4. Forgacs P., Dobo J. The mechanism of shrinking in crosslinked ethylene polymers. — Radiat. Phys. and Chem., 1978, vol. 11, N 3, p. 123—127.
5. Maddams W. F., Preedy J. E. Some small-angle x-ray diffraction measurements on blown polyethylene films. — J. Appl. Sci., 1978, vol. 22, N 10, p. 3027—3029.
6. Maddams W. F., Preedy J. E. Some IR spectroscopy studies on films blown from polyethylene. — J. Polym. Sci., A-2, 1968, vol. 6, N 10, p. 67—78.

7. Maddams W. F., Preedy J. E. X-ray diffraction oriented studies on blown polyethylene films. I. Preliminary measurements. — *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, vol. 22, N 10, p. 2721—2737.
8. Baker C., Maddams W. F. IR spectroscopy studies on polyethylene specimens. — *Macromol. Chem.*, 1979, vol. 180, N 4, p. 957—987.
9. Prime R. B. The thermobalance used to measure crosslink density by solvent swell. — *Thermochim. acta.*, 1978, vol. 1—3, p. 165—171.
10. Вундерлих Б. Физика макромолекул. — М.: Мир, 1976. — 620 с.
11. Киссин Ю. В., Фридман М. Л. Методы измерения ориентации полиолефинов. — *Механика полимеров*, 1977, № 1, с. 143—155.

В. Я. Калькис, Э. Л. Раяеве, А. М. Грантсбергс, И. М. Карлсон

О НЕКОТОРЫХ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВАХ ОРИЕНТИРОВАННОЙ ОБЛУЧЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Приведены зависимости, показывающие влияние усадки и степени ориентационной вытяжки на прочностные свойства облученной полиэтиленовой пленки. Даны практические рекомендации по использованию пленки для упаковки предметов при наибольших прочностных показателях.

Рядом исследований [1, 2, 3] было показано, что у облученного полиэтилена после предварительной ориентации образцов, наблюдается сокращение их длины при нагреве. В работе [4] показано, что оптимальные прочностные и эластичные свойства имеет полиэтиленовая пленка (ПНП), облученная гамма-излучением до 20 *Мрад*. При этом сокращаемость пленки достигает 95% при температуре 105—110°С.

Рядом автором [5, 6] показано, что эффект обратимого сокращения свойствен лишь ориентированным системам вообще, причем он тем больше, чем выше степень ориентации наблюдается в высокоэластическом и в стеклообразном их состояниях. При этом сокращающаяся упругая сила (в аморфных прослойках) будет тем больше, чем выше температура и чем выше степень ориентации макромолекул [7]. Если в высокоориентированных пленках молекулы располагаются преимущественно в направлении ориентации, можно ожидать, что наибольший предел прочности и модуль упругости будет иметь несократившиеся ориентированные пленки.

Это важно для практики, если условия упаковки (напряжение в пленке и степень сокращения ее) таковы, что прочность пленки остается сравнительно большой, сокращающаяся упаковка будет плотной в течение длительного времени.

С целью выявления этих предположений у облученной полиэтиленовой пленки отечественного производства, где эффект «памяти» или сокращаемость при нагреве ярко выражены,

нами исследовались зависимости: степень ориентационной вытяжки — сокращаемость — прочностные свойства.

Для исследования использовалась пленка толщиной 200 мк, облученная гамма-излучением до поглощенной дозы 20 Мрад.

Ориентацию образцов 100×10 мм производили в термостате при 20—40—60—80—100°С вдоль кристаллографической оси С. Степень ориентационной вытяжки менялась от 100 до 400%.

Для фиксации вновь возникшей структуры после ориентации (при любых температурах) образцы выдерживались при температуре 20°С в течение 10 мин.

На рис. 1 приведена зависимость прочности пленки от температуры ориентации.

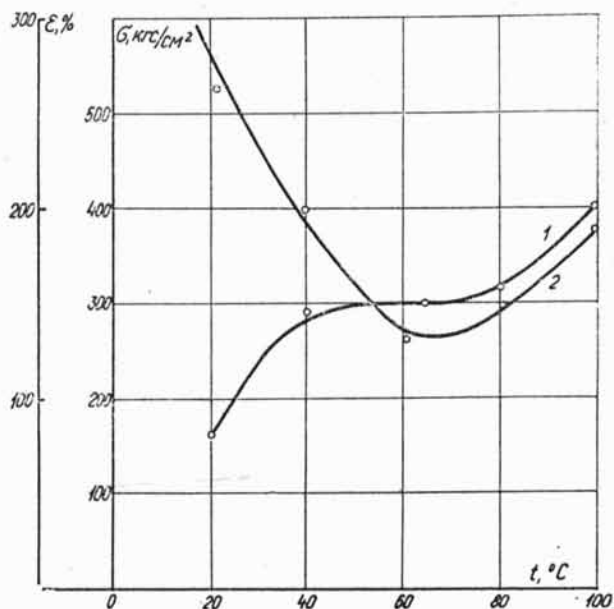


Рис. 1. Влияние температуры ориентации на прочностные свойства пленки (вытяжка 200%):

1 — прочность на разрыв, 2 — относительное удлинение.

Рис. 2 подтверждает вышеуказанное предположение, что степень сокращения влияет на прочностные свойства. Как видно из графика, при сокращении пленка теряет прочность в 2,5 раза.

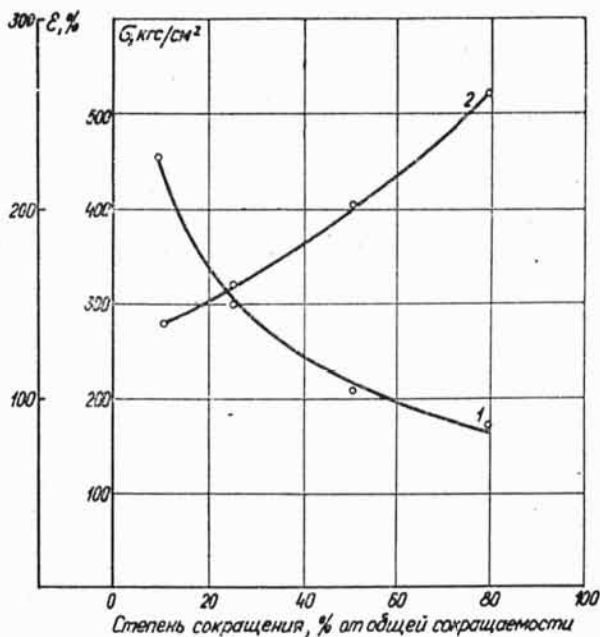


Рис. 2. Влияние сокращения пленки на прочностные свойства:

1 — прочность на разрыв, 2 — относительное удлинение

Удлинение пленки при сокращении увеличивается почти в 2 раза.

На рис. 3 показано, как влияет степень ориентационной вытяжки на прочностные свойства облученной пленки. Ориентацию проводили при 90° С с последующим охлаждением образца в вытянутом состоянии при 20° С. Увеличение степени ориентационной вытяжки для пленки толщиной 200 мк более

400% приводит к ее разрушению. При максимальной ориентации пленка имеет прочность порядка в 5 раз выше неориентированной.

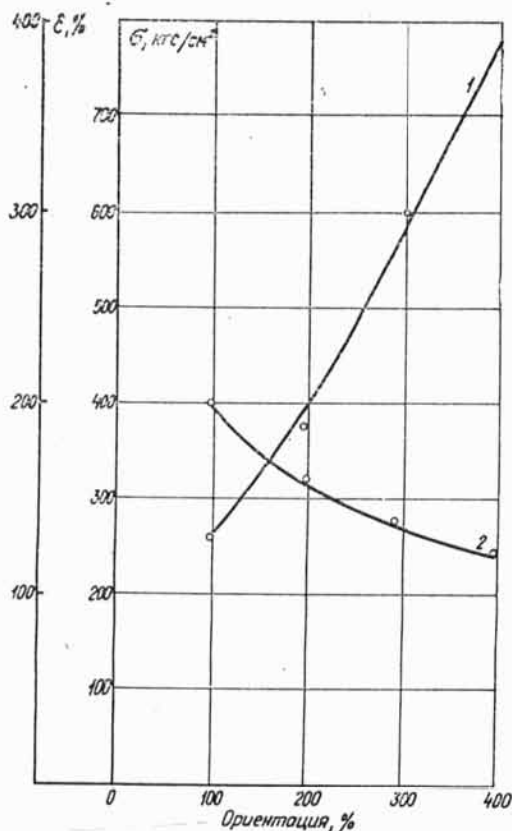


Рис. 3. Влияние степени ориентационной вытяжки на прочностные характеристики:

1 — прочность на разрыв, 2 — относительное удлинение.

Выводы

1. Показано, что прочность облученной и ориентированной полиэтиленовой пленки зависит от степени ее сокращения. При этом выявлено практическое условие, что упаковку пред-

метов в термоусадочную пленку следует проводить при малых степенях сокращения (15—20%), для сохранения большей прочности пленки, тем самым сохраняя внутреннее напряженное пленки.

2. Изучение прочностных свойств показало, что ориентацию следует проводить при температурах выше 90°С, т. к. прочность пленки после ориентационной кристаллизации при 20°С наивысшая.

Литература

1. В. Е. Гуль, М. Р. Рябова. Механика полимеров, 1965, 2, 21—26.
2. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры, М., ИЛ, 1962.
3. М. С. Берлянт, В. А. Карпов. Механика полимеров. 1967, 3, 392—394.
4. В. Я. Калькис и др. Пластические массы, 1968, 4, 39.
5. П. В. Козлов, П. Ф. Кайминь, В. А. Каргинь. ДАН СССР, 1966, т. 167, № 6.
6. Ю. М. Малинский, В. В. Гузев и др. Высокмолекулярные соединения. 1964, 6, 1115.
7. Л. Грелор. Физика упругости каучука. М., ИЛ, 1953.

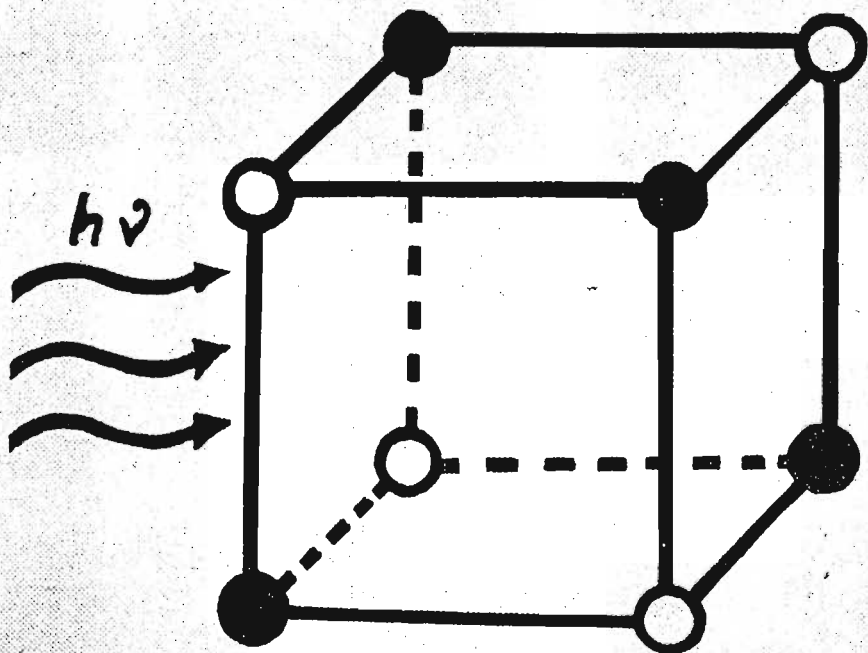
Поступило 26 IV 1971

ON SOME MECHANICAL PROPERTIES OF AN ORIENTED IRRADIATED POLYETHYLENE FILM

V. Kalkis, E. Rajeeve, I. Karlson, A. Grantsberg

Summary

The dependencies are given showing the influence of shrinkage and orientation expansion on the strength properties of the irradiated polyethylene film.



УЧЕННЫЕ ЗАПИСКИ

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА
КОНДЕНСИРОВАННЫХ
СИСТЕМ**

ON THE METHOD OF THERMOIMPULSE WELDING OF THE IRRADIATED POLYETHYLENE FILM

V. Kalkis, U. Braslinsh, E. Rajevee, I. Karlson, E. Neimanis

Summary

The use of the method of thermoimpulse vulcanizing polyethylene welding is shown. An unirradiated polyethylene gasekt is used as vulcanizing agents.

*В. Я. Калькис, А. М. Грантсберг, Э. Л. Раявее,
И. М. Карлсон, Э. А. Нейманис*

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАТИМОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ ТЕРМОУСАДОЧНОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Показано, что с увеличением температуры деформирования полиэтиленовой пленки, облученной до 10—25 *Мрад* последующее охлаждение вытянутой пленки при 20°С повышает остаточную деформацию. Поэтому практически ориентацию облученных пленок следует проводить близко к температуре плавления полиэтилена. Установлено влияние дозы облучения на остаточную деформацию и термоусадку полиэтиленовой пленки.

Известно, что у полимеров особенность их строения проявляется в так называемом упругом последствии [1, 2, 3], что позволяет получить сокращающиеся пленки. Исследованные закономерности обратимости линейных полимеров трактуется с позиции, основанной на представлениях о надмолекулярных структурах в полимерах и обратимость деформации объясняется тем, что при вытяжке не происходит полного разрушения связей между этими элементами [4]. У шитых полимеров, в частности, облученного полиэтилена важную роль упругих элементов играют пространственные поперечные связи, стягивающие макромолекулы. Ориентационная кристаллизация такого полиэтилена во время, когда к нему приложено растягивающее усилие, позволяет зафиксировать молекулы полимера в растянутом состоянии. Повторное нагревание до температуры плавления кристаллитов приводит к релаксации напряженных поперечных связей до первоначальных конфигураций, т. е. полимер приобретает «эффект памяти».

До сих пор влияние различных факторов, в том числе температуры, степени ориентации, дозы облучения, исходной морфологии и др. на обратимость деформации полиэтилена исследовано явно недостаточно.

В настоящей статье сделана попытка на примере облученного полиэтилена показать некоторые основные показатели при ориентации и усадке.

при определенной температуре часть образцов разгружали (случай а, рис. 1), а другую часть выдерживали под нагрузкой в течение 10—15 мин при 20°С (случай б), чтобы придать устойчивость возникшей структуре. Усадку образцов пленки, зафиксированных ориентационной кристаллизацией при 20°С, проводили в воздушной нагревательной печи в течение 15 мин при температуре 105—110°С между двумя листами бумаги, сверху посыпанных тальком. Сократившиеся образцы при этом получались без морщин и складок.

Для характеристики исследованных зависимостей принимали следующие условные обозначения, рис. 1, где

ϵ_o — общая деформация, которая развивается во время опыта;

ϵ_{oc} — деформация, оставшаяся в образце после снятия нагрузки P при любых температурах деформирования;

ϵ_{yc} — обратимая часть деформации, исчезающая при температуре усадки;

ϵ_H — необратимая часть деформации;

ϵ_{cc} — часть общей деформации, которая исчезает после снятия деформирующей нагрузки P после выдержки при температуре равной 20°С;

L_0 — длина образца до предварительной ориентации;

L_1 — общая длина образца после ориентации;

L_2 — длина ориентированного образца после усадки.

Согласно проведенной работе [5] усадку также можно характеризовать коэффициентом остаточного удлинения (коэффициентом усадки) $K = L_2/L_0$. $K = 1$, если сокращаемость пленки достигает 100%.

Результаты и их обсуждение

Влияние температуры деформирования на обратимость деформации облученной пленки изучали при общей деформации

$\epsilon_o = 200\%$. Известно, что общая деформация $\epsilon_o = \epsilon_{yn} + \epsilon_{эл}$

ϵ_{yn} — упругая деформация, связана с подвижностью звеньев макромолекул внутри статического сегмента молекулярной цепи. Время реакции крутильных колебаний звеньев 10^{-9} сек [6] почти не зависит от напряжений и температуры, поэтому развивается мгновенно и является полностью обратимой.

— высокоэластичная деформация связана с перемещением более крупных участков (надмолекулярных образований). Время релаксации зависит от напряжений и температуры.

Часть ее фиксируется охлаждением образца от температуры деформации до 20°С. Является ли оставшаяся деформация ϵ_{oc} полностью обратимой или наряду с высокоэластичной деформацией в образцах развивается необратимая, определяли усадкой пленки при температуре близкой к плавлению полиэтилена. Величину задержанной высокоэластичной деформации определяли путем снятия нагрузки сразу после вытяжки образца.

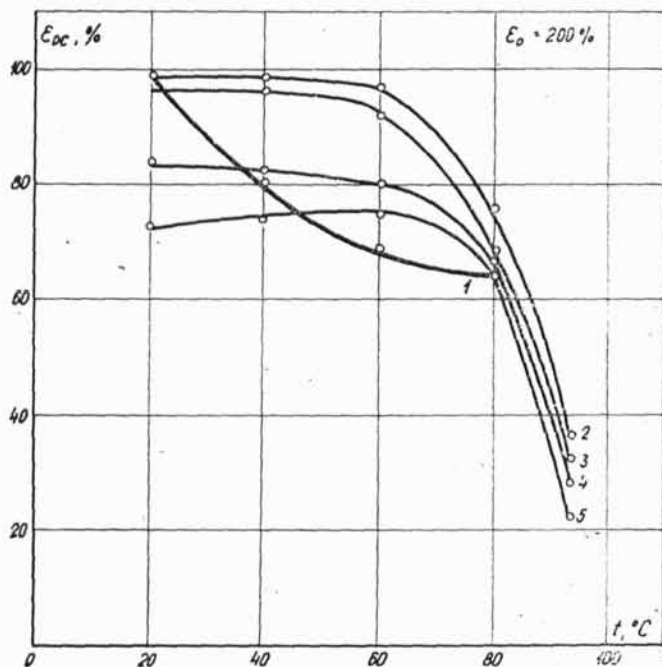


Рис. 2. Зависимость остаточной деформации ϵ_{oc} от температуры деформирования. Сила деформации снята сразу.

Мрад: 1 — необлученный, 2 — 10, 3 — 15, 4 — 20, 5 — 25.

Как видно из рис. 2, при температурах 20—60°С оставшаяся деформация ϵ_{oc} составляет $\sim 40\%$ от ϵ_0 . С увеличением температуры повышается интенсивность протекания релаксационных процессов за счет упругих свойств поперечных связей.

Выдержка 10 мин при 20°С в растянутом состоянии резко повышает остаточную деформацию. При 20°С она повышается до 50—85% от ϵ_0 , в зависимости от дозы облучения, рис. 3.

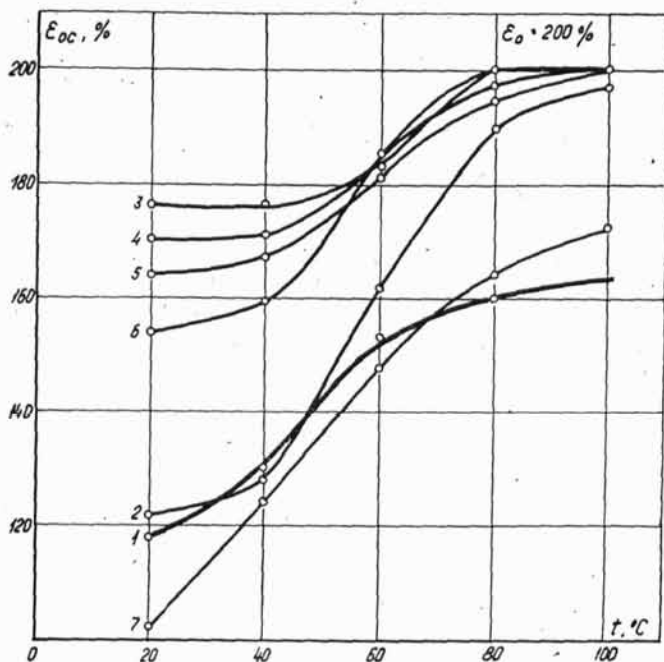


Рис. 3. Зависимость остаточной деформации от температуры деформирования. Доза облучения, Мрад: при 20°С. Доза облучения, Мрад:

1 -- необлученный, 2 -- 10, 3 -- 13, 4 -- 15, 5 -- 18, 6 -- 20, 7 -- 25.

С повышением температуры $\epsilon_{ос}$ выдержанных образцов растет и при 100°С практически достигает величину общей деформации ϵ_0 . Это показывает, что практически ориентацию пленки следует проводить при температурах близких к плавлению полиэтилена. Рассмотрение надмолекулярных структур также показало, что деформация при температурах плавления полиэтилена с последующей выдержкой при 20°С в растянутом состоянии показывает наличие сферолитообразной структуры. Образцы, деформированные при 20—60°С имеют резко выра-

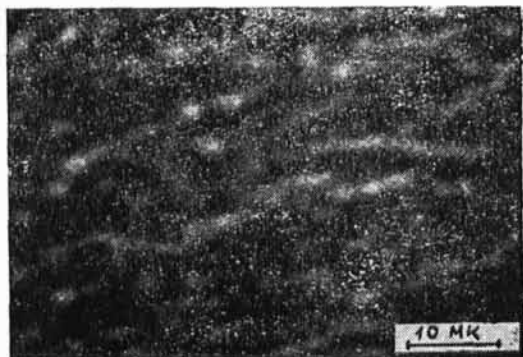
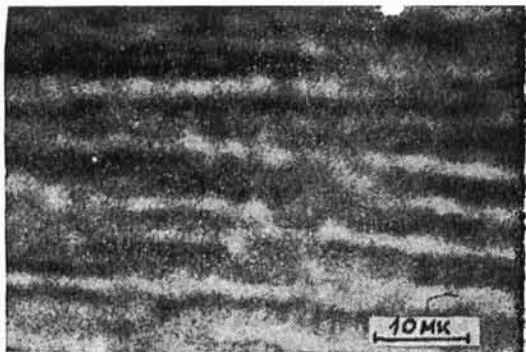


Рис. 4. Микрофотографии пленки, облученной дозой 20 Мрад при различных режимах деформации.

- а) — недеформированная,
- б) — деформированная при 20° С,
- в) — деформированная при 100° С.

женную ламелярную структуру. При этом возможны различные разрушения межсферолитных образований, например, расщепление фибрилл и разрушение С—С связей, что в конечном счете приводит к микроперфорации пленки и она становится непригодной для герметизации упаковок и т. д. На рис. 4 показаны микрофотографии пленки, облученной дозой 20 *Мрад* при различных режимах деформации.

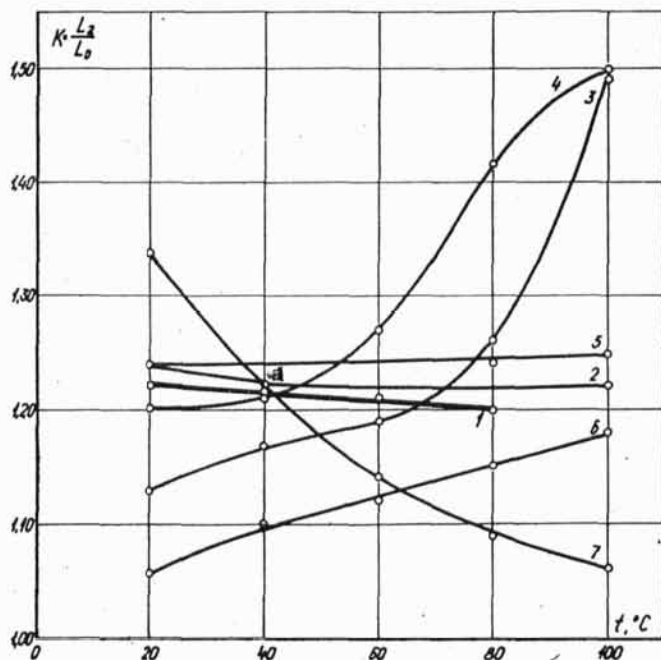


Рис. 5. Зависимость коэффициента усадки K от температуры деформирования. Доза облучения, *Мрад*:

1 — необлученный, 2 — 10, 3 — 13, 4 — 15, 5 — 18, 6 — 20, 7 — 25.

На рис. 5 показано, как влияет доза облучения на коэффициент усадки образцов, деформированных при различных температурах. Как видно, при дозе 20 *Мрад* полиэтилен имеет наилучшие показатели усадки, т. е. образец приобретает практически первоначальную форму при любых температурах деформирования.

Изменение обратимости деформации $\epsilon_{ус}/\epsilon_{оc}$ представляет интерес для характеристики усадки, связанной со структурой пленки. Как видно из рис. 6, деформация $\epsilon_{оc}$ складывается из задержанной высокоэластичной и необратимой. Бо-

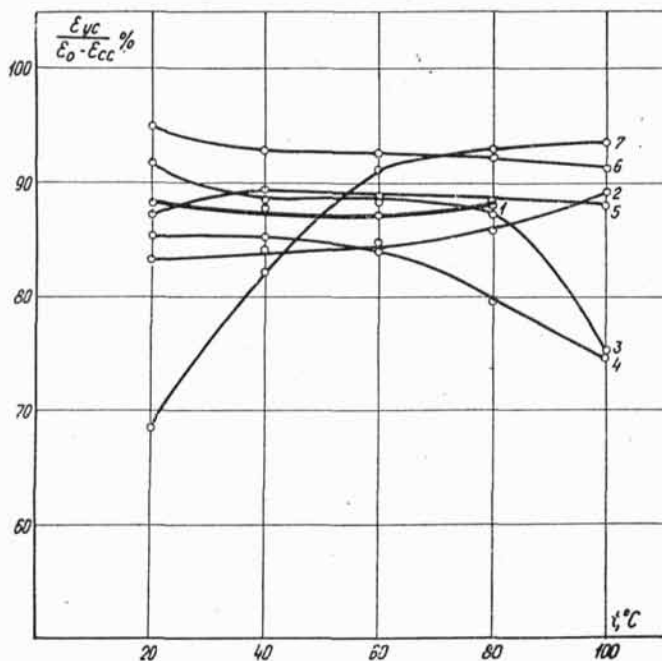


Рис. 6. Зависимость обратимости деформации $\epsilon_{ус}/\epsilon_{оc} - \epsilon_{сc}$ от температуры деформирования. Доза облучения, Mrad: 1 — необлученный, 2 — 10, 3 — 13, 4 — 15, 5 — 18, 6 — 20, 7 — 25.

лее ярко это выражено при малых дозах облучения — до 15 Mrad. Резкая зависимость усадки образца от температуры деформирования при дозе 25 Mrad, очевидно, связана с увеличением жесткости поперечных связей при сшивании.

Выводы

1. С увеличением температуры деформирования повышается высокоэластичная часть деформации полиэтиленовой пленки, облученной дозами 10—25 Mrad, которую можно фикс-

сировать охлаждением при 20°С в деформированном состоянии. Практически ориентацию пленок следует проводить близко к температуре плавления полиэтилена.

2. Обратимость деформации наибольшая у образцов, облученных дозой 18—20 *Мрад*, при любых температурах деформирования и составляет 90—95% от общей деформации.

Поступило 10 V 1971

Литература

1. Д. Д. Ферри. Вязко-упругие свойства полимеров. М., 1964.
2. В. Е. Гуль, М. Р. Рябова. Механика полимеров. 1965, 2, 21—26.
3. Б. С. Косаткин, В. Д. Гринюк. Механика полимеров. 1968, 1, 3—10.
4. В. М. Селихова, Г. С. Маркова, В. А. Каргин. Высокомолекулярные соединения. 1964, 6, 1132.
5. У. Э. Браслиньш, В. Я. Қалькис, Э. Л. Раявее, Я. Я. Лаукевиц. Пластические массы. 1968, 4, 39.
6. А. А. Тагер. Физико-химия полимеров. М., «Химия». 1969.

THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE REVERSIBILITY OF DEFORMATION OF A THERMALLY SHRINKABLE POLYETHYLENE FILM

V. Kalkis, E. Rajeev, A. Grantsberg, I. Karlson, E. Neimanis

Summary

It is shown, that with increasing deformation temperature of a polyethylene film irradiated up to 10—25 *Mrad*, the subsequent cooling of the expanded film at 20°C leads to an increase in the set. Therefore practically orientation of irradiated films should be performed closely to the polyethylene melting temperature. The influence of the irradiation dose on the set and on the thermal shrinkage of the polyethylene film is shown.

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

МИНИСТЕРСТВО ХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ СССР

20,68

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ ПО ИСПОЛЬЗОВАНИЮ
АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ СССР

**Всесоюзная
конференция
по теоретической
и прикладной
радиационной химии**

Обнинск, 16—18 октября 1984 г.

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ МАТЕРИАЛАХ НА ОСНОВЕ РАДИАЦИОННО-СПИТЫХ ПОЛИОЛЕФИНОВ.

Креслиныя Э.В., Калькис В.Я.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки, Рига

Величина распределения внутренних напряжений характеризует наличие анизотропных сегментов макромолекул в аморфной фазе, неспособных проявить свои свойства из-за особенностей строения кристаллической фазы. Важно, что в зависимости от условий и хода образования кристаллической фазы, например, в различных этапах изготовления и эксплуатации термоусаживаемых материалов, внутренние напряжения, возникающие в них, меняются определенным образом.

Проведены исследования внутренних напряжений термоусаживаемых материалов на основе анализа зависимостей релаксации напряжений, которые сопоставлены с данными радиотермолюминесценции, характеризующими аморфную фазу полиолефинов. Для характеристики термоусаживаемых материалов использованы представления о возникновении ориентированных зародышей кристаллической фазы, о чем судили по характерным зависимостям растягивающей силы от температуры в диаграммах изометрического охлаждения.

Полученные результаты позволяют обнаружить корреляции между внутренними напряжениями и температурой β -максимума высвечивания в кривых высвечивания радиотермолюминесценции полиолефинов, а также с механическими напряжениями, характерными для термоусаживаемых материалов в диаграммах изометрического нагрева и охлаждения. Сделана попытка применить наблюдаемые внутренние напряжения для объяснения особенностей образования кристаллической фазы при изготовлении термоусаживаемых материалов, когда невозможно ее непосредственное наблюдение.

ПРИВИТАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ К РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМУ ПЭНП

Креслина Л.Р., Яунземе А.В., Калькис В.Я.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки, Рига

Отличающейся особенностью привитой сополимеризации акриловой кислоты к радиационно-химически модифицированному ПЭНП является отсутствие растворимости мономера в субстрате. Это определяет ряд особенностей: влияние состояния поверхности субстрата, влияние смачивающей способности раствора мономера и т.д.

С целью выявления особенностей привитой сополимеризации исследовалась кинетика накопления привитого сополимера к ПЭНП. Изменение поверхностных свойств ПЭНП проводилось путем радиационного модифицирования, когда помимо иницилирующих сополимеризацию перекисных групп в ПЭНП накапливается определенное количество гидрофильных кислородосодержащих групп. Смачивающая способность раствора мономеров менялась путем применения неводных растворов акриловой кислоты, а также изменением рН водных растворов акриловой кислоты [1].

Изучение влияния температуры на процесс привитой сополимеризации позволило обнаружить конкурирующий процесс, заключающийся в термической полимеризации акриловой кислоты в растворе с отложением образовавшегося полимера на поверхность субстрата. Исследование возможностей подавления конкурирующего процесса добавлением в раствор различных ингибиторов показали, что ингибирующая способность различных соединений сложным образом зависит от химического строения этих ингибиторов. Показано, что некоторые ингибиторы - многовалентные ионы или соединения, содержащие более двух функциональных групп, - способствуют химическому структурированию цепей полиакриловой кислоты [2], и с такой же вероятностью - химическому соединению термически образовавшихся цепей полиакриловой кислоты с цепями привитой полиакриловой кислоты.

Полученные данные позволяют рассуждать о строении привитых сополимеров акриловой кислоты к ПЭНП.

Л и т е р а т у р а

1. Мкртчян Л.А. - Автореферат канд. дис., М., 1975

2. Singer K., Joshi M., Silverman J. - J. Polim. Sci.: Polim. Lett. Ed., 1974, v. 12, p. 387

УДК 541.64:589.3

Э. В. Креслиньш, В. Я. Калькис, Я. М. Осис,
Э. А. Нейманис, Л. Р. Креслия

ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПРОЯВЛЕНИЯ НАПРЯЖЕНИЙ ТЕРМОУСАДКИ В РАДИАЦИОННО-СШИТОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ

Латвийский университет им. П. Стучки

В научной литературе имеется множество данных о способности ориентированных и охлажденных в ориентированном состоянии полимерных изделий восстанавливать свои первоначальные размеры при нагревании. Также известно проявление силы термоусадки в изометрическом режиме нагрева ориентированных полимеров [1—4]. Начало температурной области, в которой появляются силы усадки для частично кристаллических полимеров, в том числе и полиэтилена, совпадает с началом частичного плавления кристаллической фазы [3, 4]. Верхняя температурная граница этой области для пространственно нешитых полимеров обычно не превышает температуры плавления, поскольку уже до этого под действием сил термоусадки происходит разрыв образца. Модифицирование исходного полимера сшиванием его макромолекул химическими агентами или ионизирующим излучением позволяет значительно расширить температурную область, в которой наблюдается сила термоусадки [1, 5].

Однако в литературе отсутствуют данные, позволяющие обосновывать конкретный выбор оптимальных поглощенных доз излучения, а также температуры ориентирования для получения термоусаживающихся изделий с определенным комплексом свойств. Данная работа посвящена изучению влияния температуры ориентирования и поглощенной дозы излучения на зависимость силы термоусадки от температуры.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

В экспериментах использовали полиэтилен низкой плотности ПЭНП марки 11602—070. Прессованием получали пленки толщиной 0,50 мм (рабочее давление 150 кгс/см², температура 130°, продолжительность выдерживания под давлением 2 минуты). Облучение проводили в контейнерах с инертной атмосферой на установке РХМ—γ—20 при мощности поглощенной дозы излучения 0,82 Мрад/ч.

Из полученных пленок приготавливали образцы в виде двухсторонних лопаток (длина рабочего участка 15 мм, ширина — 4 мм). Ориентационную вытяжку проводили в термостате с глицерином (колебание температуры $\pm 1^\circ$). Перед вытяжкой образцы выдерживали в сосуде с глицерином 2 минуты, а ориентационную вытяжку проводили в течение 15 с до степени ориентационной вытяжки 100%. Потом образцы охлаждали в водяной бане при температуре 20°.

Зависимость силы термоусадки от температуры определяли в изометрическом режиме ИР на динамометрических весах [6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ориентированных и охлажденных в ориентированном состоянии образцах ПЭНП сохраняется растянутая форма участков макромолекул [7], поддерживаемых другими областями тех же макромолекул, входящих в кристаллическую фазу [2, 3, 7]. При комнатной температуре из-за низкой термической подвижности возвращение растянутых участков макромолекул в первоначальную конформацию происходит медленно. Следовательно, сила термоусадки в ИР не наблюдается.

При нагревании образца в ИР появляется сила термоусадки (рис. 1), которая является суммой локальных напряжений, действующих в материале, что свидетельствует о стремлении растянутых участков макромолекул восстановить свою первоначальную форму. Возрастающее внутреннее напряжение способствует вытягиванию отдельных областей макромолекул, составляющих складку, из кристаллитов, создавая там разрыхления и локально снижая внутреннее напряжение [3]. Разрыхления кристаллитов под действием напряжения способствуют разрыву образца ниже температуры плавления кристаллической фазы ПЭНП (рис. 1, кривая *a*).

Радиационно-химическое модифицирование расширяет температурную область проявления сил термоусадки и меняет форму кривой зависимости силы термоусадки от температуры. Образовавшиеся при модифицировании сшивки между макромолекулами в значительной мере предотвращают выскальзывание складок из кристаллических областей, а также скольжение макромолекул одной относительно другой при температурах, превышающих $T_{пл}$. Тем самым достигается повышение температуры разрыва образца при измерении сил термоусадки.

С другой стороны, в работе [7] показано, что степень перестановки кристаллических образований в процессе ориентационной вытяжки зависит от числа «проходных молекул», связывающих между собой соседние кристаллиты. Некоторую часть образовавшихся сшивок, возникших между свободными петлями макромолекул, также можно рассматривать как «проходные молекулы». Следовательно, с повышением поглощенной дозы излучения образцов изменяется получаемая структура по сравнению с необлученными образцами, вытянутыми в одних и тех же условиях, что выражается в изменении формы кривых, изображающих зависимость силы термоусадки от температуры (рис. 1, кривые *b* и *в*).

Изменение максимального напряжения силы термоусадки в ИР нагрева $\sigma_{макс}$, остаточного напряжения $\sigma_{ост}$ и температуры, при которой образец разрывается T_p , в зависимости от поглощенной дозы излучения для образцов, ориентированных до степени вытяжки 100% при 100°, показано на рис. 2.

С повышением поглощенной дозы излучения возрастающая степень сшивания ПЭНП в первую очередь способствует возникновению и увеличению остаточных напряжений, наблюдаемых при снятии кривых силы усадки в ИР нагрева. В области больших поглощенных доз излучения

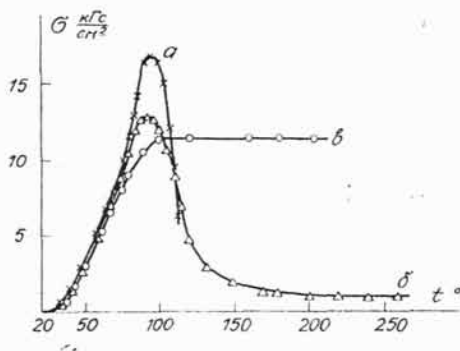


Рис. 1. Зависимость силы термоусадки от температуры (степень вытяжки 100%, температура ориентирования 100°) необлученного (*a*), облученного до 15 Мрад (*б*) и облученного до 50 Мрад (*в*) ПЭНП

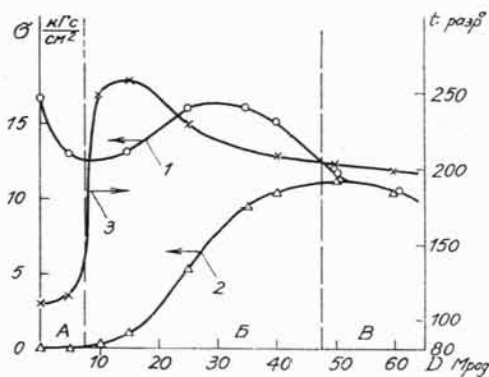


Рис. 2. Зависимость максимального напряжения в ИР (1), остаточного напряжения (2) и температуры разрыва (3) от поглощенной дозы излучения

напряжений термоусадки, способствуя разрыву образца [3]. Поэтому и T_p образца мало отличается от $T_{пл}$. Начиная с 10 Мрад большинство макромолекул сшиты между собой [5] и способны выдержать остаточные напряжения до более высоких температур, превышающих $T_{пл}$ более чем на 100° , несмотря на проскальзывание некоторых из них. Однако после достижения максимального значения T_p при 15 Мрад начинается его снижение. Это можно объяснить тем, что действующее остаточное напряжение увеличивается с ростом поглощенной дозы излучения, обуславливая все большую вероятность направленного разрыва образовавшихся поперечных сшивок или самих макромолекул.

Сложный и не до конца понятный характер носит изменение $\sigma_{макс}$ при возрастании поглощенной дозы излучения. Согласно работам [2, с. 192] $\sigma_{макс}$ отражает степень ориентации образцов. Однако в отличие от аморфных полимеров, перечисленных в [2], перестройка кристаллитов при ориентации ПЭНП, очевидно, вносит определенный вклад в структуру образцов, создаваемую ориентационной вытяжкой.

В целях дальнейшего обобщения кривых силы термоусадки для образцов, ориентированных при различных температурах до степени ориентационной вытяжки 100%, область исследованного интервала поглощенных доз излучения условно разделяли на три участка. Участок А характеризуется сравнимой с $T_{пл}$ температурой разрыва образца T_p . Характерная форма кривой зависимости силы термоусадки от температуры для этого участка поглощенных доз излучения показана на рис. 1, кривая а.

Участок Б характеризуется возникновением отличного от 0 остаточного напряжения, которое в дальнейшем увеличивается с ростом поглощенной дозы излучения. Остаточное напряжение $\sigma_{ост}$ сохраняется вплоть до температуры разрыва образца, которая в этом участке более чем на 100° превышает $T_{пл}$. Характерная форма кривой зависимости силы термоусадки от температуры в ИР нагрева для этого участка показана на рис. 1, кривая б.

Для области больших поглощенных доз излучения (область В, рис. 2) характерно, что величины максимального и остаточного напряжений становятся равными и зависимость формы кривой силы термоусадки в ИР от температуры принимает вид, изображенный на рис. 1, кривая в.

На рис. 3 изображены изменения местонахождения участков А, Б и В, условного разделения исследованного интервала поглощенных доз

свыше 50 Мрад достигается такая плотность сшивки, что возникшие напряжения усадки сохраняются вплоть до температуры разрыва образца.

Изменение температуры разрыва образца в зависимости от поглощенной дозы излучения носит сложный характер. При малых степенях сшивки поглощенная доза излучения меньше 10 Мрад, значительная часть макромолекул не связана в общей трехмерной сетке [5]. После завершения плавления такие макромолекулы проскальзывают относительно других под влиянием

излучения в зависимости от температуры ориентационной вытяжки. Тем самым показаны границы распространения той или иной формы зависимости изменения сил термоусадки в ИР нагрева от температуры. Область I (рис. 3) соответствует условиям приготовления термоусаживающего образца, для которого форма зависимости силы термоусадки в ИР от температуры приведена на рис. 1, кривая *a*. Аналогично для областей II и III (рис. 3) характерны формы зависимостей силы термоусадки в ИР от температуры (кривые *б* и *в* (рис. 1)) соответственно. В условиях, соответствующих области IV (рис. 3), оказывается невозможным приготовление образцов, степень ориентационной вытяжки которых достигает 100%. Образцы обычно разрываются при более низких степенях вытяжки.

Интересным является тот факт, что одну и ту же форму кривой зависимости силы термоусадки от температуры можно получить для образцов с большими поглощенными дозами излучения, если процесс ориентационной вытяжки происходит ниже $T_{пл}$, а также для образцов с любой поглощенной дозой излучения, позволяющей достичь степени ориентационной вытяжки 100%, если ориентацию проводят выше $T_{пл}$ (область III, рис. 3). Это, а также ограниченность области II со стороны высоких температур свидетельствуют об исключительно важной роли изменения кристаллической фазы в процессе ориентационной вытяжки для определения комплекса термоусадочных свойств.

ВЫВОДЫ

Показана возможность целенаправленного изменения формы кривых термоусадки в изометрическом режиме нагрева на базе ПЭНП путем изменения температуры ориентирования и поглощенной дозы излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Князев В. К., Сидоров Н. А. Облученный полиэтилен в технике. М., Химия, 1974. 374 с.
2. Бартенев Г. М., Зеленин Ю. В. Курс физики полимеров. Л., Химия, 1976. 287 с.
3. Бекичев В. И. — Высокомолекулярное соединение, 1975, А 17, № 1, с. 204—212.
4. Прокопчук Н. Р., Кренин В. В., Резлер Р. Я. и др. — Высокомолекулярное соединение, 1977, А 19, № 7, с. 1605—1614.
5. Брагинский Р. П., Финкель Э. Э., Лещенко С. С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. М., Химия, 1973. 198 с.
6. Сарахов А. И. Весы в физико-химических исследованиях. М., Наука, 1968. 229 с.
7. Мархин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л., Химия, 1977. 238 с.

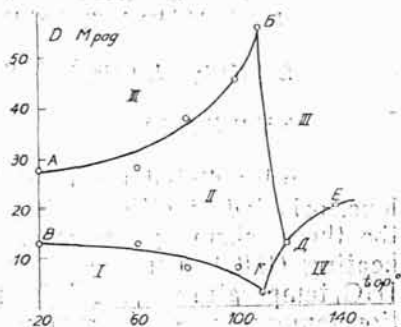


Рис. 3. Диаграмма распространения определенной формы кривой силы термоусадки в зависимости от поглощенной дозы излучения и температуры ориентирования

ON PECULIARITIES OF THERMOSHRINKAGE STRESSES
IN RADIATION-CROSSLINKED POLYETHYLENE

E. Krēsliņš, J. Osis, V. Kaļķis, E. Neimanis, L. Krēsliņa

SUMMARY

γ -Irradiated (up to 60 Mrad absorbed dose) low density polyethylene, oriented at different temperatures (20—140°) is investigated, using the thermoshrinkage stress measurements under conditions of isometric heating (IHC). Three types of thermoshrinkage stress dependence on the IHC temperature are obtained at different absorbed doses and orientation temperatures. The regions of absorbed radiation dose and orientation temperature are determined for which the mentioned three types of thermoshrinkage stress vs. IHC temperature curves are characteristic.

Поступило 18. I 1979 года

УДК 678.742.2.028.296.2:66.081

И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве

ТЕРМО- И СВЕТОСТАБИЛИЗАЦИЯ ОБЛУЧЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Исследовано влияние ряда аминных и фенольных антиоксидантов, а также других продуктов на термо- и светостойкость термоусаживающейся полиэтиленовой пленки. Табл. 4, илл. 6, библи. 5 назв.

Облученный полиэтилен применяется как упаковочный материал, в частности, в виде пленки. По мнению некоторых авторов, облученная и ориентированная полиэтиленовая пленка имеет при этом ряд преимуществ по сравнению с пленками из материалов на основе полипропилена и полиэтилентерефталата [1]. Для получения такой пленки полиэтилен облучается дозами 10—20 *Мрад*. Нами найдено, что оптимальной является доза 20 *Мрад*, при которой физико-механические свойства пленки сохраняют высокие значения при последующем осуществлении процесса термоусадки [2].

МЕТОДИКА РАБОТЫ

В данной работе использовались некоторые антиоксиданты и светоабсорберы для термо- и светостабилизации облученной полиэтиленовой пленки. В качестве исходного материала был выбран полиэтилен низкой плотности марки П 2020Т (ПЭ).

Для термостабилизации использовался ряд фенольных и аминных антиоксидантов: 2,2'-тио-бис(6-трет-бутил-*n*-крезол) — антиоксидант СаО-6; 2,2'-метилен-бис(4-метил-6-трет-бутилфенол) — антиоксидант 22-46; три(2-метил-4-окси-5-трет-бутилфенил)-бутан — антиоксидант топанол СА; ди-β-нафтил-*n*-фенилендиамин — антиоксидант диафен, высокая эффективность которых показана нами в работе [3]. Кроме того, применялись сульфид ДЛТП (дилаурилтиодипропионат), продукт П-24 и некоторые соединения, синтезированные в Рижском политехническом институте: 2-фенилиндандион-1,3; о-оксифенилазодимедон; продукты Е-122 и Е-144.

Из светоабсорберов применялись тинувин 326 и 2,4-диоксибензофенон.

Введение антиоксидантов в полимер, приготовление и облучение образцов пленки, а также определение физико-механических свойств проводилось по методике [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 и 2 показано изменение эластических свойств пленки при термоокислении в воздушной среде. Как видно из рисунков, все применяемые добавки обнаруживают хороший эффект термостабили-

Таблица 1

Периоды индукции окисления стабилизированного облученного полиэтилена при 200°

Антиоксидант*	τ , мин	
	Необлученный ПЭ	Облученный ПЭ
СаО-6	340	222
22-46	840	352
Топанол СА	317	194
Диафен	440	155
(о-Оксифенилазо)-димедон	140	80
2-Фенилиндандион-1,3	35	20
П-24	280	200
ДЛТП	32	25
Е-122	33	18
Е-144	380	285
ПЭ нестабилизированный	11	7

* Концентрация антиоксиданта — 1%.

концентрация антиокислителя 0,5—1,0% является достаточной. Повышение концентрации до 5% мало сказывается на эффективности стабилизации, что объясняется, по-видимому, плохим совмещением антиоксиданта с полимером.

Эффективность применяемых ингибиторов оценивалась также определением периодов индукции окисления (τ) при температуре 200° по методике, описанной в работе [5]. Данные, приведенные в табл. 1, показывают, что сравнительно высокими значениями τ обладает система полимера с антиокислителем СаО-6, 22-46, топанолом СА и продуктом Е-144 (от 200 до 350 мин после облучения). Низкие значения τ дают антиоксиданты 2-фенилиндандион-1,3; ДЛТП и Е-122.

При определении содержания гель-фракции выявлен сильный антирадный эффект в случае применения СаО-6, 22-46, Е-144 и особенно продукта П-24. Как видно из табл. 2, степень сшивания нестабилизи-

зации в течение 300 час. Пленка нестабилизированного полиэтилена через 250 час полностью теряет свои прочностные и эластические свойства, в то время как применение антиоксидантов позволяет сохранить эластические свойства в пределах $\epsilon=500-600\%$. Несколько менее эффективно в данных условиях действует антиокислитель ДЛТП: относительное удлинение (ϵ) через 300 час выдержки при 120° составляет 450%. Предел прочности при растяжении (σ) стабилизированного указанными ингибиторами полиэтилена после 300 час термостатирования доходил до 140—180 кг/см².

Изменение свойств ПЭ в условиях термоокислительной деградации в зависимости от концентрации антиоксиданта показано на рис. 3. В этих условиях

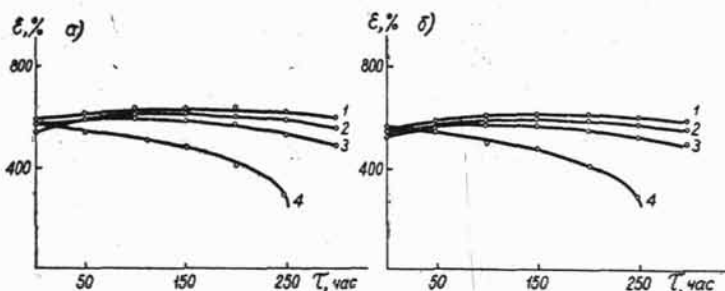


Рис. 1. Изменение относительного удлинения (ϵ) облученного стабилизированного полиэтилена в зависимости от времени термостатирования при 120° (концентрация антиоксиданта — 1%):

а) 1 — ПЭ+СаО-6; 2 — ПЭ+22-46; 3 — ПЭ+топанол СА; 4 — ПЭ нестабилизированный; б) 1 — ПЭ+диафен; 2 — ПЭ+о-оксифенилазодимедон; 3 — ПЭ+фенилиндандион-1,3; 4 — ПЭ нестабилизированный.

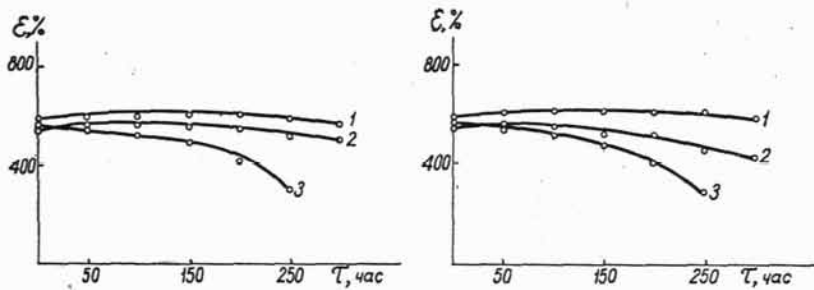


Рис. 2. Изменение относительного удлинения (ϵ) облученного стабилизированного полиэтилена в зависимости от времени термостатирования при 120° (концентрация антиоксиданта — 1%):

а) 1 — ПЭ+Е-144; 2 — ПЭ+Е-122; 3 — ПЭ нестабилизированный; б) 1 — ПЭ+П-24; 2 — ПЭ+ДЛТП; 3 — ПЭ нестабилизированный.

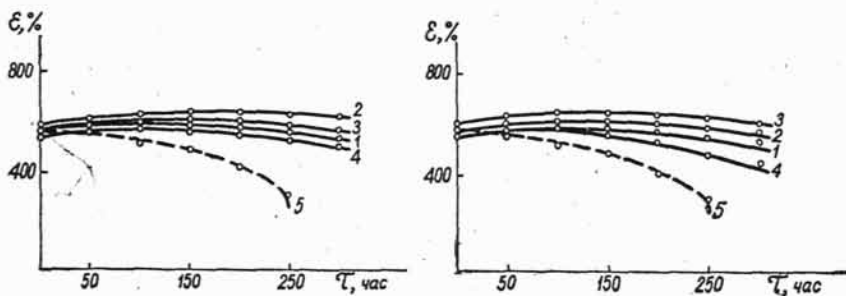


Рис. 3. Влияние концентрации антиоксидантов на изменение относительного удлинения (ϵ) облученного полиэтилена в зависимости от времени термостатирования при 120° :

а — СаО-6; б — диафен; 1 — 0,5%; 2 — 1%; 3 — 2%; 4 — 5%; 5 — ПЭ нестабилизированный.

Таблица 2

Изменение содержания гелевой фракции в зависимости от применяемого антиоксиданта

Антиоксидант*	Степень сшивания, %
СаО-6	46,8
22-46	40,5
Топанол СА	55,3
Диафен	60,3
о-Оксифенилазодимедон	58,7
2-Фенилиндандион-1,3	52,0
П-24	30,6
ДЛТП	48,0
Е-122	48,8
Е-144	44,0
ПЭ нестабилизированный	77,0

* Концентрация антиоксиданта — 1%.

Таблица 3

Периоды индукции окисления стабилизированного облученного полиэтилена при 200°

Антиоксидант+светоабсорбер*	τ , мин	
	Необлученный ПЭ	Облученный ПЭ
СаО-6+Тинувин 326	204	137
СаО-6+2,4-Диоксибензофенон	325	330
ПЭ нестабилизированный	11	7

* Концентрация антиоксиданта — 1%, светоабсорбера — 1%.

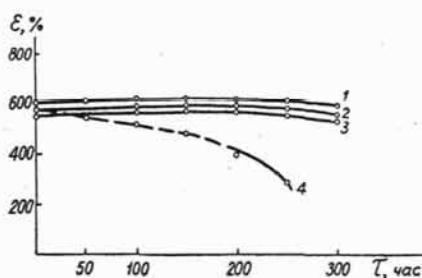


Рис. 4. Изменение относительного удлинения (ϵ) облученного полиэтилена, стабилизированного смесью антиоксидант + светоабсорбер, в зависимости от времени термостатирования при 120° (концентрация антиоксиданта — 1%, светоабсорбера — 1%):

1 — CaO-6+2,4-диоксибензофенон; 2 — CaO-6; 3 — CaO-6+тинувин; 4 — ПЭ нестабилизированный.

Таблица 4

Изменение содержания гель-фракций в зависимости от применяемого антиоксиданта и светоабсорбера

Антиоксидант и светоабсорбер*	Степень сшивания, %
Тинувин 326	64,4
2,4-Диоксибензофенон	62,8
CaO-6+Тинувин 326	46,1
CaO-6+2,4-Диоксибензофенон	44,1
ПЭ нестабилизированный	77,0

* Концентрация антиоксиданта — 1%, светоабсорбера — 1%.

рованного ПЭ составляет 77%, а присутствие 1% П-24, Е-144 и 22-46 понижает ее до 30—44%.

В целях повышения светостойкости облученного полиэтилена применялись активные светоабсорберы: тинувин 326 и 2,4-диоксибензофенон. Указанные соединения были применены совместно с антиоксидантом CaO-6.

На рис. 4 показано изменение относительного удлинения от времени термостатирования. Как видно, исследованная композиция является достаточно термостабильной. После 300 час выдержки при 120° значение ϵ составляет 90% от первоначального. Стабильность указанной композиции подтверждается также высокими значениями периодов индукции окисления (τ), приведенными в табл. 3.

При облучении полиэтилена данные светоабсорберы мало влияют на содержание гель-фракции. В присутствии тинувина 326 степень сшивания составляет 64,4%, а в случае 2,4-диоксибензофенона — 62,8% (табл. 4).

Определение светостойкости образцов полиэтиленовой плечки проводилось в везерометре (кварцевая лампа ПРК-2) при $T \approx 80^\circ$. Результаты обобщены на рис. 5. Из приведенных данных видно, что светостойкость как облученного, так и необлученного полиэтилена довольно низкая. После 150 час экспозиции относительное удлинение (ϵ) составляет всего 15—18% от начального значения. Применение в качестве светоабсорберов тинувина 326 и 2,4-диоксибензофенона сохраняет значение σ в пределах 145—150 kg/cm^2 , а ϵ — в пределах 470—570% при том же времени экспозиции. Эффективно также совместное применение антиокислителя и светоабсорбера.

Для получения термоусаживающейся полиэтиленовой пленки была использована методика, аналогичная описанной в работе [2]. Технологические свойства такой пленки определяются коэффициентом остаточного удлинения K , значения которого приближаются к 1,0. На рис. 6 показана зависимость величин коэффициента K от температуры усадки. Из полученных результатов следует, что при оптимальной температуре усадки, составляющей 110° , почти все стабилизированные композиции

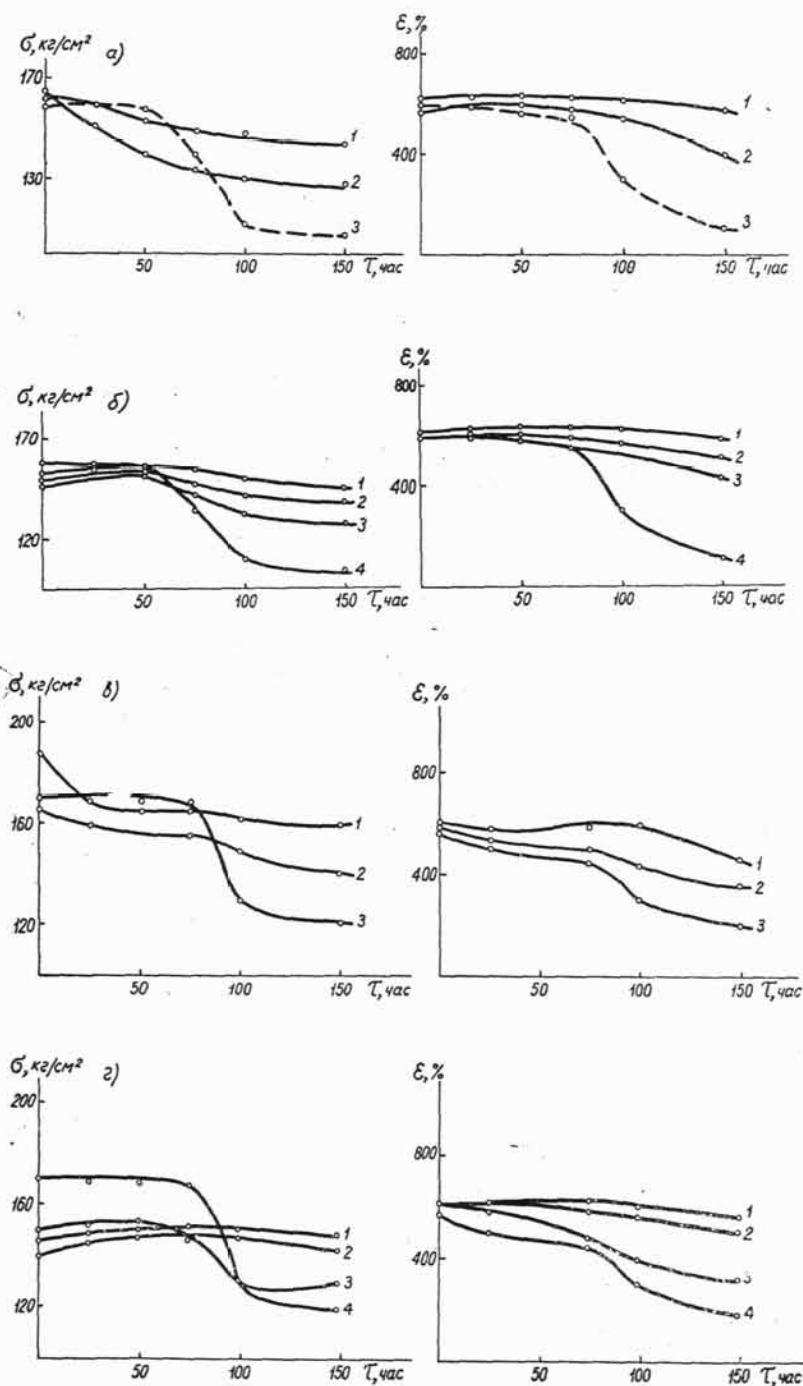


Рис. 5. Изменение предела прочности (σ) и относительного удлинения (ϵ) стабилизированного необлученного (а, б) и облученного (в, г) полиэтилена от длительности выдержки в везерометре:

а) 1 — тинувин 326; 2 — 2,4-диоксибензофенон; 3 — ПЭ нестабилизированный; б) 1 — СаО-6+тинувин 326; 2 — СаО-6+2,4-диоксибензофенон; 3 — СаО-6; 4 — ПЭ нестабилизированный; в) 1 — тинувин 326; 2 — 2,4-диоксибензофенон; 3 — ПЭ нестабилизированный; г) 1 — СаО-6+тинувин 326; 2 — СаО-6+2,4диоксибензофенон; 3 — СаО-6; 4 — ПЭ нестабилизированный.

Концентрация антиоксиданта — 1%, светоабсорбера — 1%.

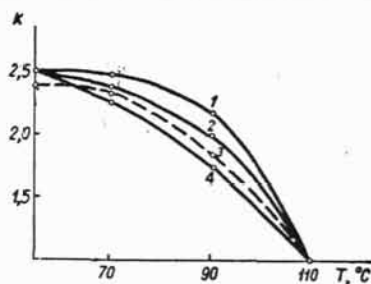


Рис. 6. Зависимость коэффициента остаточного удлинения K облученной полиэтиленовой пленки от температуры при усадке (концентрация антиоксиданта — 1%):

1 — диафен; 2 — СаО-6; 3 — 22-46;
4 — ПЭ нестабилизированный.

имеют $K \approx 1,0$. Таким образом, добавка указанных антиоксидантов и светоабсорберов не влияет на технологические параметры получения термоусаживающейся пленки, вместе с тем сохраняя высокие значения термо- и светостабильности материала.

ВЫВОДЫ

1. Высокий эффект термостабилизации облученной (20 Мрад) полиэтиленовой пленки обеспечивают некоторые аминные и фенольные антиоксиданты, а также продукты П-24 и Е-144. При выдержке в течение 300 час при 120° прочностные свойства материала удается сохранить на 90% от исходных значений.

2. Резкое повышение светостойкости достигается при использовании тинувина 326 и 2,4-диоксибензофенона, которые применялись совместно с антиоксидантом СаО-6.

3. Добавки антиоксидантов и светоабсорберов не влияют на технологические параметры получения термоусаживающейся пленки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Н. Пьянков, А. П. Мелешевин и др. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев, 1969.
2. У. Е. Браслиньш, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве, Я. Я. Лаукевиц. — Пласт. массы, 1968, 39.
3. И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве. — В кн.: Модификация полимерных материалов, 2. Рига, РПИ, 1969, стр. 107.
4. И. Р. Янсон, В. П. Карливан, Б. П. Калныня, В. Я. Лукина. — В наст. сборнике, стр. 79.
5. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер и др. — Высокомолекулярное соединение, 1960, 2, 1409.

И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве

ЭФФЕКТИВНОСТЬ НЕКОТОРЫХ АНТИОКСИДАНТОВ В ПРОЦЕССАХ ТЕРМООКСИЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Антиоксиданты Сао-6 и топанол СА обнаруживают хороший эффект термостабилизации облученного полиэтилена, а также значительный антирадный эффект.

В процессе ионизирующего облучения между молекулами полиэтилена образуются поперечные связи, однако при этом остается некоторое количество ненасыщенных связей в основных цепях [1], поэтому проявляется способность облученного полимера к окислению при повышенных температурах. В работах [2—8] исследовалась возможность термостабилизации облученного полиэтилена. В качестве термостабилизаторов авторами рекомендуются некоторые производные аминного и фенольного типа, а также оловоорганические соединения.

Для исследования был выбран полиэтилен низкой плотности марки П 2020-Т (ПЭ). В качестве антиоксидантов использовались некоторые фенольные антиоксиданты: 2,2'-тио-бис(6-третбутил-паракрезол)-антиоксидант СаО-6; три-(2-метил-4-окси-5-трет-бутилфенил)-бутан-антиоксидант топанол СА; *o*-оксифенилазодимедон, антиокислительные свойства которого нами изучались ранее [9], сульфид ДЛТП (дилаурилтиодипропионат). Эффективность данных антиоксидантов сравнивалась с антиоксидантом ди- β -нафтил-*p*-фенилендиамином, по литературным данным, одним из наиболее эффективных для полиэтилена [4].

Антиоксиданты вводились в полиэтилен на горячих микровальцах в количестве 0,5, 1, 2 и 5%. Методика введения антиоксидантов в полиэтилен, приготовления образцов для испытания, облучения их на γ -контуре, а также определения прочностных свойств и стойкости к окислению аналогична описанной в [10]. Период индукции окисления определялся на установке, описанной в [11].

На рис. 1 показано, как меняются прочностные характеристики стабилизированного облученного полиэтилена в процессах термоокисления. Наибольшее сохранение прочностных свойств обнаружено в случае применения антиоксиданта СаО-6 и топаноло СА. Композиция полиэтилена, содержащая данные антиоксиданты, сохраняет относительное удлинение после 200 часов старения на уровне 300—325%. Действие ДЛТП и *o*-оксифенилазодимедона в этих условиях менее эффективно. Как известно [12], соединения, содержащие ароматические группировки, оказывают антирадное действие на полиэтилен. СаО-6 и топанол СА проявляют высокую эффективность и как антирады. Композиции полиэтилена, содержащие данные антиоксиданты, практически не меняют своих эластических свойств при облучении дозой до 100 Мрад (рис. 1). Необлученные композиции ПЭ имеют ϵ порядка 600%. Антиоксидант ди- β -нафтил-*p*-фенилендиамин обнаруживает значительно менее выраженный антирадный эффект (ϵ около 320%).

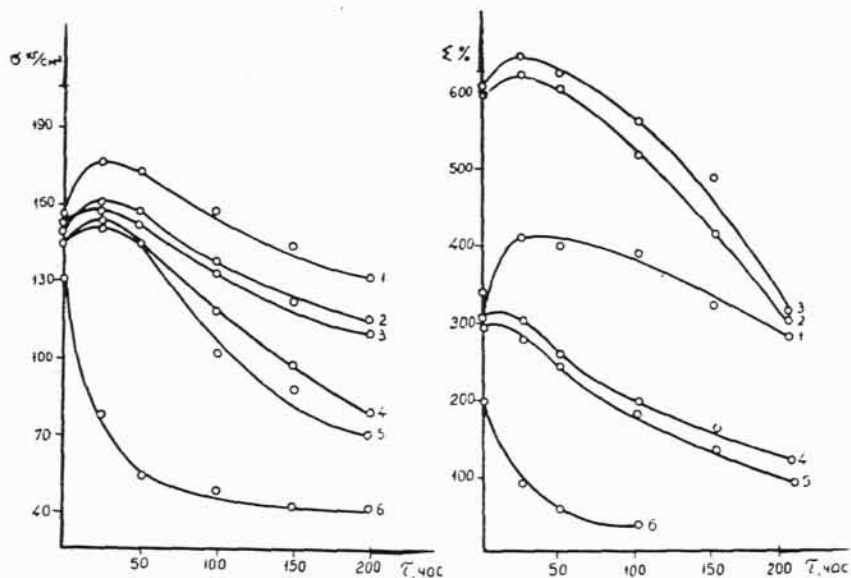


Рис. 1. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) стабилизированного облученного полиэтилена в зависимости от времени термостатирования при 175°С. Концентрация антиоксиданта — 2%.

1. ПЭ + ди-β-нафтил-п-фенилендиамин;
2. ПЭ + топанол СА;
3. ПЭ + СаО-6;
4. ПЭ + о-оксифенилазодимедон;
5. ПЭ + ДЛТП;
6. ПЭ нестабилизированный.

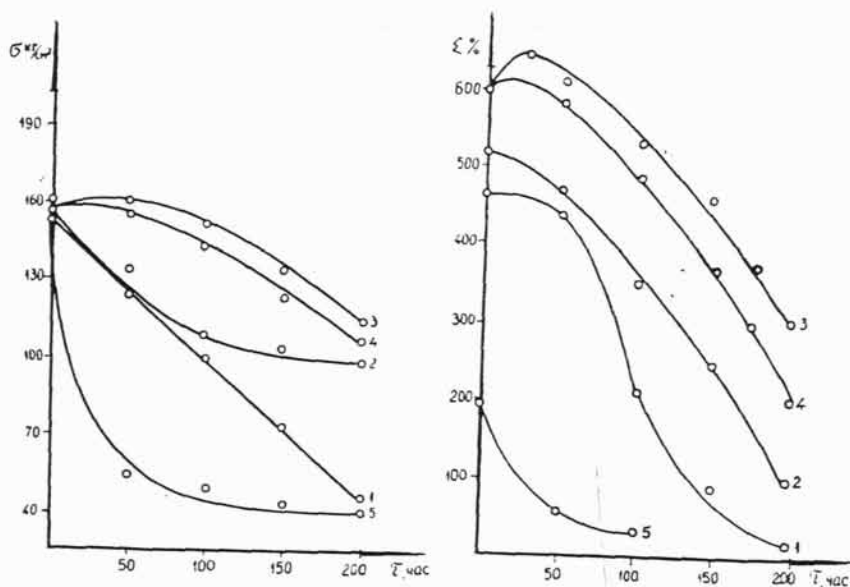


Рис. 2. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) облученного полиэтилена в зависимости от содержания СаО-6 при 175°С.

1. ПЭ + 0,5% СаО-6;
2. ПЭ + 1,0% СаО-6;
3. ПЭ + 2,0% СаО-6;
4. ПЭ + 5,0% СаО-6;
5. ПЭ.

Эффективность ингибирования антиоксидантами зависит от их содержания в полимере. На рис. 2 показано изменение прочностных свойств полиэтилена от концентрации антиоксиданта СаО-6. Добавка к полимеру стабилизатора в количестве 0,5% незначительно влияет на термостабилизацию ПЭ. Оптимальная концентрация составляет 2%. С повышением содержания антиокислителя до 5% наблюдается понижение эффективности стабилизации, что, очевидно, объясняется недостаточной совместимостью систем и миграцией антиоксиданта на поверхность полимера.

Антирадный эффект также зависит от содержания антиокислителя в полимере. На рис. 3 показано изменение содержания гель-фракции облученного полиэтилена в зависимости от концентрации антиоксиданта. Как видно из рисунка, повышение содержания антиоксиданта топанол СА и СаО-6 в композициях полиэтилена ведет к уменьшению количества сшитых структур. Из рисунка также видно, что ди-β-нафтил-л-фенилендиамин обладает значительно меньшим антирадным эффектом.

О термостабильности облученного полиэтилена, содержащего антиоксиданты, можно судить по величине периодов индукции окисления. В таблице 1 показано изменение периодов индукции окисления полиэтилена (τ), содержащего различные антиоксиданты.

Наименьшее изменение наблюдается при применении СаО-6. Облученный материал имеет τ , равный 200 мин., а необлученный — 300 мин. Несмотря на то, что ди-β-нафтил-л-фенилендиамин является сильным ингибитором, τ составляет 410 мин. при 200°С, а после облучения эффективность его падает до τ , равного 130 мин.

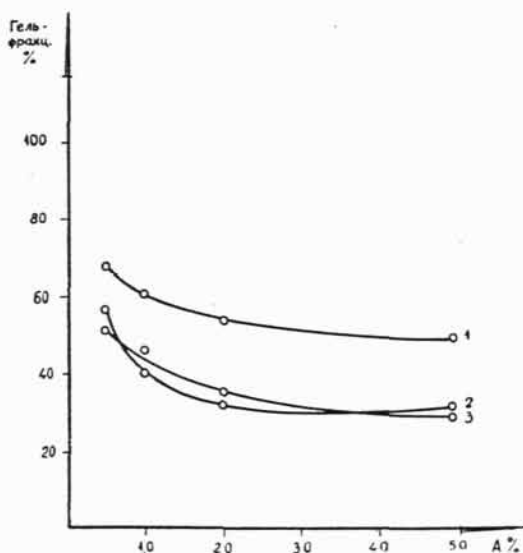


Рис. 3. Изменение содержания гель-фракции от концентрации антиоксиданта в полиэтилене. Доза облучения — 100 Мрад.

1. ПЭ + ди-β-нафтил-л-фенилендиамин;
2. ПЭ + топанол СА;
3. ПЭ + СаО-6.

Таблица 1

Периоды индукции окисления стабилизированного облученного полиэтилена (τ мин.) при 200°С

Антиоксидант	τ , мин	
	необлученный полиэтилен	облученный полиэтилен
СаО-6	310	202
Топанол СА	320	180
о-Оксифенилазодимедон	157	100
ДЛТГ	65	30
Ди-β-нафтил-л-фенилендиамин	410	135
Нестабилизированный ПЭ	11	5

Концентрация антиоксиданта — 2%. Доза облучения — 100 Мрад.

ВЫВОДЫ

1. Обнаружен хороший эффект термостабилизации облученного полиэтилена применением фенольных антиоксидантов СаО-6 и топанол СА. Оптимальное содержание указанных антиоксидантов в полимере составляет около 2%.

2. Данные антиоксиданты проявляют также значительный антирадный эффект, более выраженный в композициях, содержащих СаО-6.

ЛИТЕРАТУРА

1. Мощная радиационная техника. Атомиздат, М., 1967.
2. Н. П. Гашникова, Г. И. Гладкова, В. Л. Карпов, С. С. Леценко, Л. В. Митрофанова, Э. Э. Финкель, С. М. Чернцов. Труды НИИКП, вып. 7, Госэнергиздат, 1963.
3. Н. П. Гашникова, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Леценко, Л. В. Митрофанова, Н. А. Словохотова, Э. Э. Финкель. Труды НИИКП, вып. 8, Госэнергиздат, 1963.
4. Г. И. Гладкова, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Леценко, Л. В. Митрофанова, Н. А. Словохотова, Э. Э. Финкель, С. М. Чернцов. Пластические массы, 1965, № 9, 8.
5. Англ. патент 830899 (1955).
6. Англ. патент 853737 (1957).
7. Патент США 2929744 (1954).
8. Патент США 3006829 (1961).
9. И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. П. Гриките, Л. Б. Накеле. Модификация полимерных материалов, «Зинатне», Рига, Химия, т. 27, вып. 10, 27, 1967.
10. И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве. Термостабилизация облученного наполненного полиэтилена (в настоящем сборнике).
11. Ю. А. Шляпников, В. Б. Миллер и др. Высокомол. соед., 1960, 2, 1409.
12. В. Л. Карпов, С. С. Леценко и др. Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии. Изд. АН СССР, 1962.

И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве

ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ОБЛУЧЕННОГО НАПОЛНЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Исследовалась термостабильность облученного наполненного полиэтилена. Показано, что природа наполнителей влияет на характер кривых $\sigma = f\tau$ в процессе термостабилизации. Эффект термостабилизации систем антиоксидантами также зависит о природы наполнителя.

Для термостабилизации облученного полиэтилена могут быть применены различные антиоксиданты [1]. В последние годы появились работы, относящиеся к исследованию различных наполненных систем. Введением наполнителей достигается улучшение некоторых эксплуатационных свойств полимеров и снижается их объемное содержание. Что касается дачных о термостабилизации наполненного полиэтилена, в литературе они почти отсутствуют. Имеются указания [2], что введением в полиэтилен добавок минеральных наполнителей, например SiO_2 , достигается повышенная устойчивость системы к окислению и увеличивается прочность при повышенных температурах. Термостабилизирующий эффект проявляют также некоторые окислы железа и титана [3].

Для исследования был выбран полиэтилен низкой плотности марки П 2020-Т (ПЭ). В качестве наполнителей использовались: тальк, мел химически осажденный, каолин Глуховецкого месторождения, металлы и окислы металлов (алюминиевый порошок, TiO_2 , содержащий рутильную и анатазную форму, Fe_2O_3 и аэросил). Степень наполнения составляла 10—25 весовых %.

В качестве антиоксидантов применялись: 2,2' — метилен-бис (4-метил-6-трет-бутилфенол) — антиоксидант 22-46, 2,2'-тио-бис(6-трет-бутил-паракрезол) — антиоксидант СаО-6, ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин, продукт П-24, светостабилизатор тинувин 326. Концентрация стабилизаторов во всех случаях составляла 2%.

Смешение композиций проводилось на лабораторных микровальцах (температура вальцевания — 130°C , время смешения 8—10 мин) с последующим прессованием пленки толщиной 0,5 мм. Образцы полимера готовились в виде лопаток с базовой длиной 10 мм и шириной 5 мм.

Облучение образцов осуществлялось на атомном реакторе ИРТ-2000 в Институте физики АН Латв. ССР на радиационном In-Ga-Sn γ -контуре в атмосфере аргона. Общая интегральная доза была выбрана 100 *Мрад*, степень сшивки полиэтилена при этом составляет около 90%.

Для характеристики системы определялись предел прочности при растяжении (σ *кг/см²*) и относительное удлинение (ϵ %). Измерения производились на машине ZT-20 при скорости 50 *мм/мин*.

Светостойкость образцов определялась в везерометре с 6 лампами ПРК-7 при температуре 75°C .

В таблице I показано изменение прочностных характеристик наполненного полиэтилена после облучения в зависимости от степени наполнения.

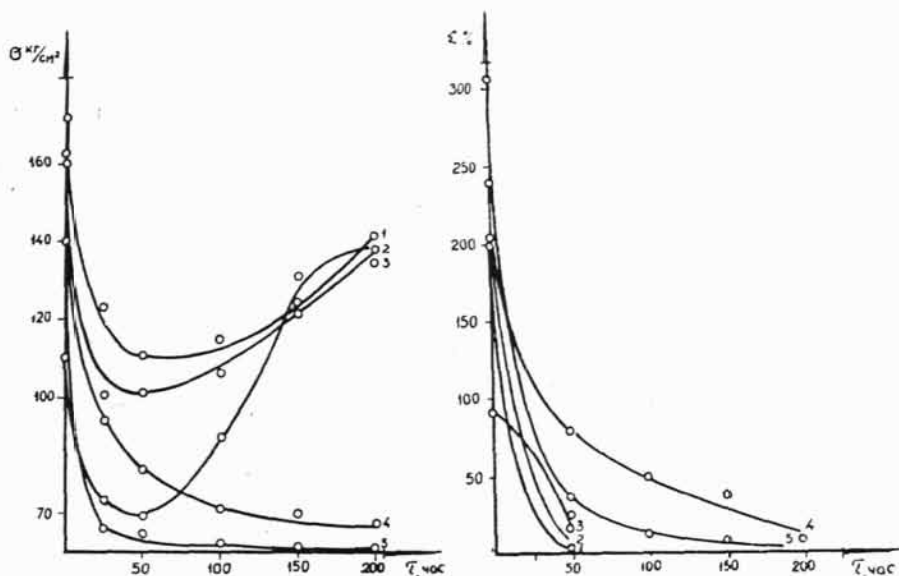


Рис. 1. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) наполненного облученного полиэтилена от длительности выдержки при 175°С. Содержание наполнителя — 15 вес. %.

1. ПЭ + каолин;
2. ПЭ + мел;
3. ПЭ + тальк;
4. Ненаполненный ПЭ.

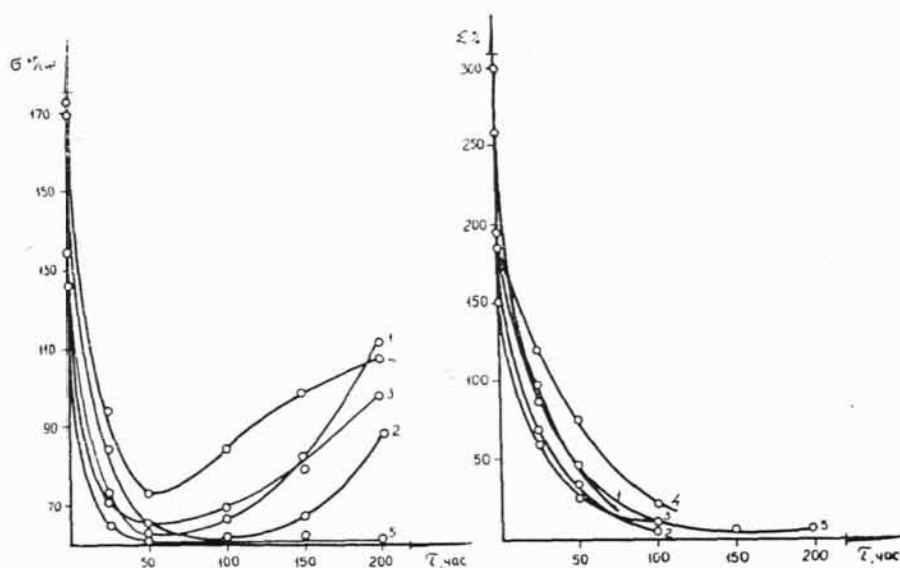


Рис. 2. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) наполненного облученного полиэтилена от длительности выдержки при 175°С. Содержание наполнителя — 15 вес. %.

1. ПЭ + TiO₂;
2. ПЭ + SiO₂;
3. ПЭ + Fe₂O₃;
4. ПЭ + Al;
5. Ненаполненный ПЭ.

Добавка к полиэтилену наполнителей в количестве 10—15% от веса полимера в большинстве случаев мало изменяет физико-механические свойства облученного полимера по сравнению с ненаполненным. Предел прочности системы полиэтилен—каолин, мел, тальк составляет 140—160 кг/см² и относительное удлинение — порядка 200—250%, ненаполненный полиэтилен — 170 кг/см² и 320% соответственно. При увеличении степени наполнения до 25% наблюдается уменьшение прочностных свойств в случае всех систем.

Стойкость к окислению указанных композиций, определяемая изменением прочностных характеристик после выдерживания в термостате в воздушной среде при 175°С, показана на рис. 1 и 2.

Таблица 1

Зависимость предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) полиэтилена от содержания наполнителя

Наполнитель	Кол-во весовых %	Необлученный образец		Облученный образец — доза 100 Mrad	
		кг/см ²	ϵ %	кг/см ²	ϵ %
Каолин	10	158	735	143	183
	15	140	690	160	243
	25	123	558	138	153
Мел	10	124	698	162	200
	15	118	640	157	195
	25	104	550	137	127
Тальк	10	125	650	138	202
	15	118	590	128	167
	25	117	534	127	143
Fe ₂ O ₃	10	146	675	135	130
	15	134	605	138	172
	25	112	530	124	135
SiO ₂	10	146	715	171	186
	15	136	665	171	170
	25	137	527	176	150
TiO ₂	10	164	737	173	255
	15	137	685	134	216
	25	118	635	111	160
Al	10	118	638	123	184
	15	108	590	105	164
	25	98	485	102	130
ПЭ ненаполненный		140	802	173	322

Как видно из рис. 1 и 2, кривая предела прочности у наполненных систем проходит через минимум в определенном интервале времени термостатирования. Характер кривых зависит от химической природы применяемого наполнителя. Падение предела прочности сильнее выражено в случае применения в качестве наполнителей окислов металлов, в то время как минеральные наполнители обнаруживают менее выраженный характер минимума на кривых. Кривые ненаполненного ПЭ, а также системы, содержащие тальк, показывают непрерывное снижение предела прочности при термическом окислении. Это свидетельствует о сложном характере процессов, протекающих при термоокислении таких систем. Возможно, окислительная деструкция наполненного полимера сопровождается дальнейшим структурированием, усиливающимся по истечении определенного времени термостатирования.

На рис. 3, 4 и 5 показано влияние различных антиоксидантов на свойства наполненных облученных систем в процессах термоокисления.

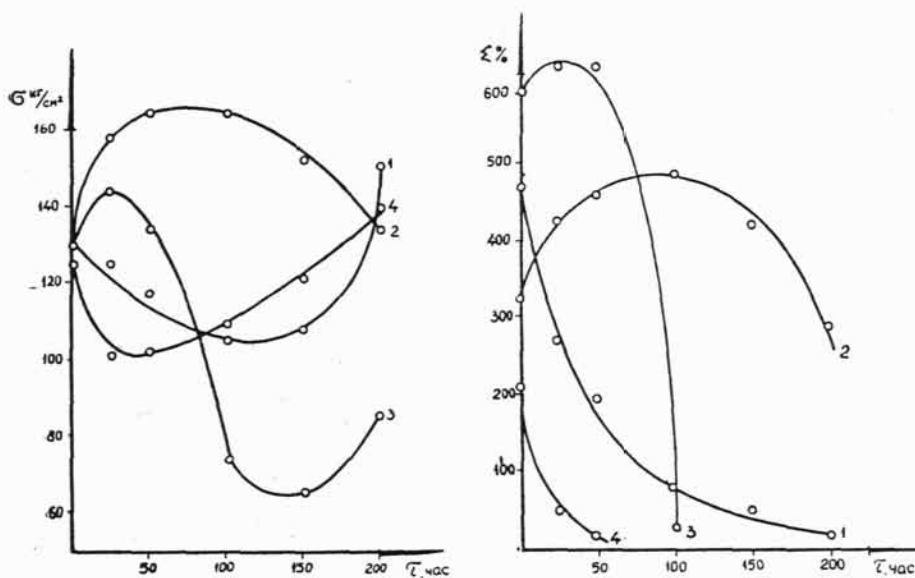


Рис. 3. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) наполненного облученного полиэтилена, стабилизированного различными антиоксидантами, от длительности выдержки на воздухе при 175°C. Наполнитель — мел. Содержание наполнителя — 15 вес.%. Концентрация антиоксиданта — 2%.

1. ПЭ + СаО-6;
2. ПЭ + ди-β-нафтил-п-фенилендиамин;
3. ПЭ + 22-46;
4. ПЭ нестабилизированный.

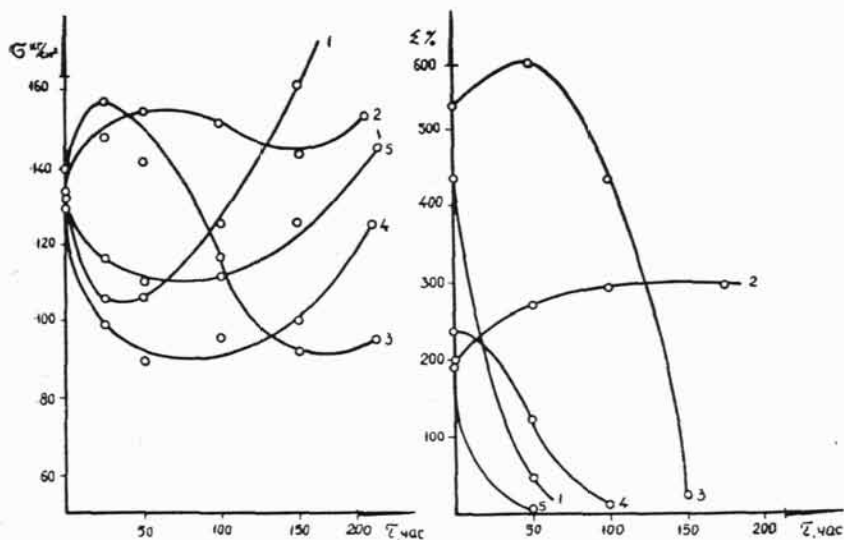


Рис. 4. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) наполненного облученного полиэтилена, стабилизированного различными антиоксидантами, от длительности выдержки при 175°C. Наполнитель — каолин. Содержание наполнителя — 15 вес.%. Концентрация антиоксиданта — 2%.

1. ПЭ + СаО-6;
2. ПЭ + ди-β-нафтил-п-фенилендиамин;
3. ПЭ + 22-46;
4. ПЭ + П-24;
5. ПЭ нестабилизированный.

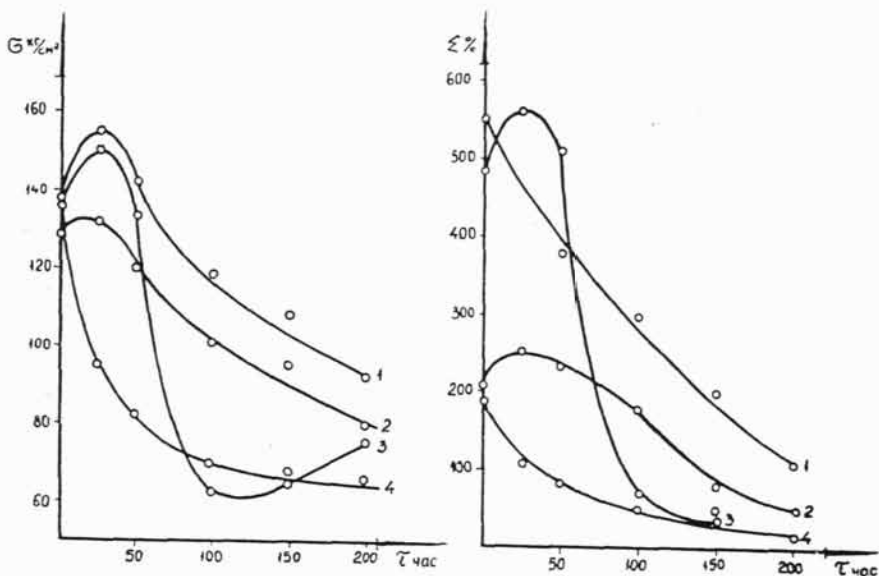


Рис. 5. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) наполненного облученного полиэтилена, стабилизированного различными антиоксидантами, от длительности выдержки при 175°С. Наполнитель — тальк. Содержание наполнителя — 15 вес.%. Концентрация антиоксиданта — 2%.

1. ПЭ + СаО-6;
2. ПЭ + ди-β-нафтил-л-фенилендиамин;
3. ПЭ + 22-46;
4. ПЭ нестабилизированный.

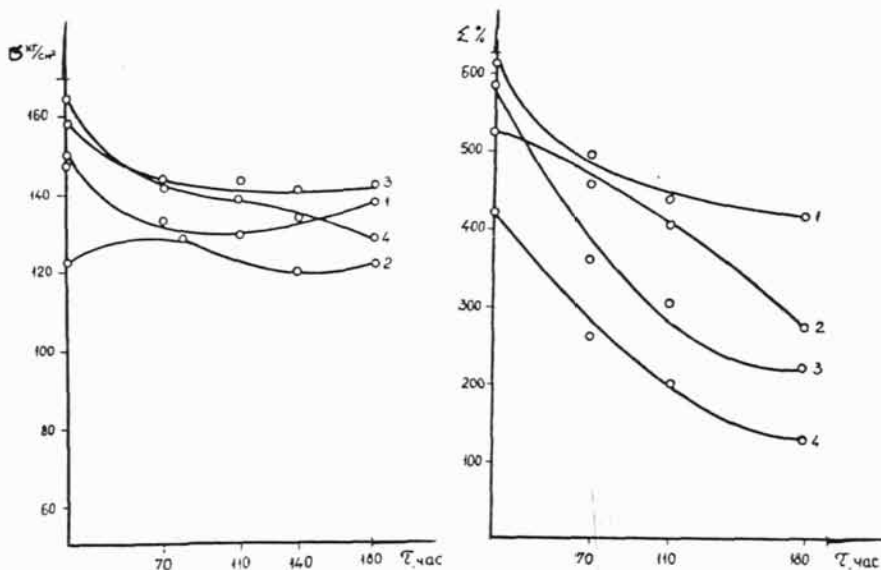


Рис. 6. Изменение предела прочности (σ кг/см²) и относительного удлинения (ϵ %) наполненного различными наполнителями облученного полиэтилена, стабилизированного смесью СаО-6+тинувин 326, от длительности выдержки в везерометре. Содержание наполнителя — 15 вес.%, концентрация стабилизаторов — 2%.

1. ПЭ + TiO₂ + стабилизатор;
2. ПЭ + каолин + стабилизатор;
3. ПЭ + SiO₂ + стабилизатор;
4. ПЭ нестабилизированный.

Добавка антиоксидантов значительно повышает термостабильность наполненных систем с сохранением прочностных свойств в течение длительного времени. При сравнении изменения предела прочности в процессе термостатирования, видно, что в определенном интервале времени наблюдается минимум на кривых. Разница состоит в том, что в данном случае он менее ярко выражен. Характер кривых также зависит от применяемого антиоксиданта. Однако добавка антиоксиданта ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина к полиэтилену, наполненному мелом и каолином, обнаруживает слегка выраженный максимум.

Авторы, исследовавшие термоокислительное старение полимеров [4], указывают, что роль стабилизаторов не ограничивается только химическим ингибирующим действием, они влияют также на морфологию надмолекулярных структур полимера. Существование надмолекулярных структур в полимерах сказывается на протекании процесса термоокислительного старения. Активную роль здесь, очевидно, играет также наполнитель, действуя совместно с антиокислителем.

Системы, наполненные тальком, независимо от примененного антиоксиданта, не обнаруживают последующего возрастания предела прочности в процессе термоокисления. В этом отношении проявляется аналогия в проведении стабилизированных и нестабилизированных, наполненных тальком, облученных композиций.

Эластические свойства наполненных систем с применением антиоксидантов сохраняются более длительное время. Наиболее эффективен ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамин в композициях с мелом и каолином, а антиоксидант СаО-6 — в композициях с тальком. В первом случае остаточное удлинение (ϵ) составляет 275—300%, во втором — 100% после термостатирования в течение 200 часов при 175°С. Менее эффективно в данных условиях действует антиоксидант 22-46.

Для определения светостойкости наполненных систем применялась смесь стабилизаторов, состоящая из антиоксиданта СаО-6 и светоабсорбера тинувина 326. На рис. 6 показаны данные, полученные при старении в везерометре. Вид наполнителя также влияет на светостойкость. Наилучшую светостойкость из исследованных систем обнаруживает композиция ПЭ с TiO₂. После экспозиции в течение 180 часов остаточное удлинение составляет 430%.

ВЫВОДЫ

1. Исследована термостабильность облученного наполненного полиэтилена. Химическая природа наполнителей существенно влияет на характер кривых $\sigma=f(\tau)$ в процессе термостатирования. Через определенный промежуток времени исследованные системы, за исключением талькосодержащих, обнаруживают возрастание предела прочности.

2. Добавка антиоксидантов значительно увеличивает термостабильность композиций. Обнаружено, что эффективность термостабилизации зависит как от наполнителя, так и от применяемого антиоксиданта. Наилучшие результаты получены при применении ди- β -нафтил-*n*-фенилендиамина и антиоксиданта СаО-6.

3. Показано, что светостойкость системы удается резко повысить применением смеси антиоксиданта СаО-6 и светоабсорбера тинувина 326.

ЛИТЕРАТУРА

1. *И. Р. Янсон, В. П. Карливан, В. Я. Калькис, Э. Л. Раяве.* Эффективность некоторых антиоксидантов в процессах термоокислительной деструкции облученного полиэтилена, в настоящем сборнике, стр. 105.
2. Англ. патент 785505, 1957.
3. Патент США 3055815, 1962.
4. *Э. Я. Берестнева, Р. П. Брагинский, М. В. Константинопольская, М. И. Ледовский, Э. Э. Финкель, В. А. Каргин.* К вопросу о влиянии структурообразования на процессы термоокислительного старения полиэтилена при повышенных температурах. Высокотемп. соед., 1967, 8, 1768.

УДК 621.039.55.554

В. Я. Калькис, Э. Я. Томсон, Э. Л. Раявее, А. С. Диндун

СОЗДАНИЕ МОДЕЛЬНОГО РАДИАЦИОННОГО КОНТУРА РК-М1 ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОЗНЫХ ПОЛЕЙ ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЛУЧАТЕЛЕЙ

*Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии древесины АН Латвийской ССР
Институт физики АН Латвийской ССР
Поступило 18 II 1972*

Одним из путей использования ядерного реактора в химической промышленности является создание радиационного контура (РК) с жидкометаллическим гамма-носителем, в частности системой со сплавом In—Ga—Sn , где испускание энергии распада ядер индия в виде чистого гамма-излучения используется для проведения радиационно-химических процессов (РХП).

На основе РК-Л при ядерном реакторе ИРТ-2000 АН Латвийской ССР было показано, что эксплуатационные характеристики и технологические параметры дают гарантию работоспособности РК в течение продолжительного времени (опыт эксплуатации РК-Л более 8 лет) и они могут быть рекомендованы в качестве промышленных источников излучения для проведения РХП в блочных системах, например для радиационно-химической модификации древесины и полимеров [1].

Но все работающие РК имеют сравнительно малую мощность и малые размеры облучательной системы и не могут дать ответы на основные технологические вопросы облучения в промышленных масштабах. Например, использование гамма-излучения немыслимо без знания, во-первых, *поля мощностей экспозиционных доз*, являющегося мерой облучателя и радиационной безопасности, и, во-вторых, *поля мощностей поглощенных доз* как меры радиационного воздействия на облучаемую систему. Эти параметры необходимы для определения производительности всей радиационно-химической установки (РХУ), определения требуемой равномерности поглощенных доз в реакционном объеме облучателя, для определения работоспособности конструктивных материалов, выбора защиты для обеспечения техники безопасности, а также для определения оптимальной толщины объектов облучения, режимов конвейерной системы и ряда других технологических вопросов.

Для выяснения этих параметров промышленных РХУ нами был создан модельный контур РК-М1 для моделирования облучательной системы промышленных вариантов, а также для изучения гидравлических, мощностных и конструктивных характеристик генератора активности, облучателя и РК в целом.

На рис. 1 показана технологическая схема РК-М1. Контур РК-М1 состоит из генератора РК 1, расположенного вокруг трех граней

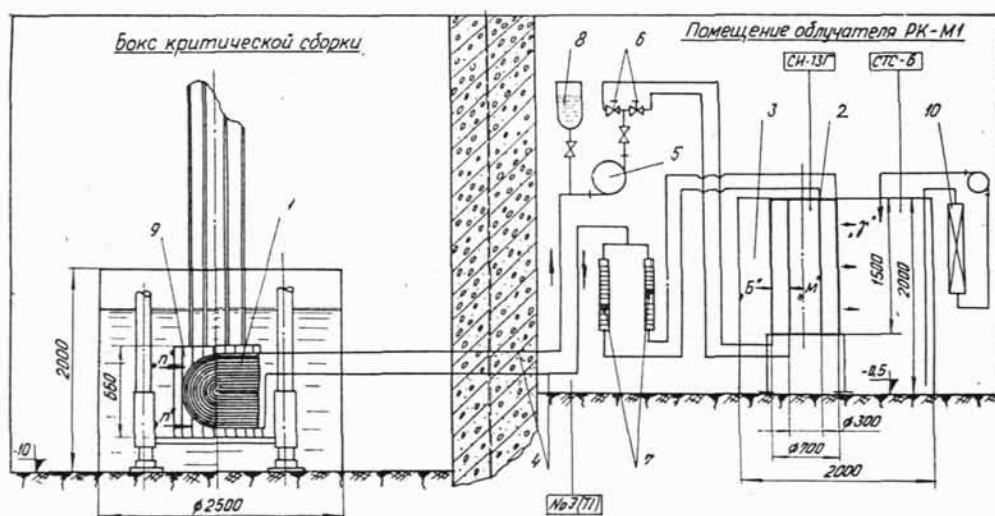


Рис. 1. Технологическая схема РК-М1:

1 — генератор РК; 2 — облучатель (коаксиальные цилиндры); 3 — реакционный объем облучателя (бассейн 5 м³); 4 — коммуникационные трубопроводы; 5 — циркуляционный насос; 6 — система регулирования расхода гамма-носителя; 7 — расходомеры; 8 — резервуар заполнения; 9 — активная зона критической сборки; 10 — фильтр.

активной зоны критической сборки, облучателя 2, вынесенного за пределы нейтронного поля критической сборки на расстояние 25 м в отдельное помещение и расположенного в бассейне 3, размеры которого 2000×2000×1300 мм. Генератор РК и облучатель связаны коммуникационными трубопроводами 4. Центробежный насос 5 обеспечивает циркуляцию гамма-носителя (раствора солей индия). Система регулирования режимов РК 6 позволяет изменять расход гамма-носителя. Бассейн, в котором размещен облучатель, предусмотрен для заполнения реакционного объема облучателя водой, древесиной или другим веществом.

Облучатель РК-М1 представляет собой два коаксиально расположенных цилиндра, выполненных из спирально намотанных полиэтиленовых труб диаметром 16 мм, толщиной стенки 3 мм, со следующими параметрами:

высота цилиндров	1500 мм;
диаметр малого цилиндра («М»)	300 мм;
диаметр большого цилиндра («Б»)	700 мм.

Все коммуникации и генератор РК выполнены из таких же полиэтиленовых труб.

Гамма-носителем контура служит раствор солей жидкометаллического сплава In—Ga—Sn (индий — 25, галлий — 62, олово — 13 вес. %). Была разработана методика растворения сплава в соляной и азотной кислотах. Для практической эксплуатации использовался раствор, содержащий индий — $40 \pm 0,04$ г/л, определенный нейтронно-активационным методом, рН раствора — 0,3. В процессе эксплуатации наблюдались коррозионные явления в местах контакта раствора с нержавеющей сталью. Для устранения вредного влияния кислого раствора хлоридов компонентов сплава рН раствора был увеличен и поддерживался в пределах 0,75—0,80. При рН 0,9 происходит образование осадка.

Для активации гамма-носителя использована критическая сборка Института физики АН Латвийской ССР [1].

РАБОЧИЕ И МОЩНОСТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ РК-М1

Дозиметрический контроль гамма-излучения осуществлялся при помощи счетчиков типов СИ-1Г, СИ-13Г и СТС-6, подключенных к многоканальному прибору УСИД-12. Во время экспериментов проводился контроль стабильности мощности критической сборки при помощи индиевых мониторов. В течение всего комплекса экспериментальных работ (4 месяца) средняя квадратичная ошибка мощности составила $\pm 2,2\%$.

Таблица 1

Расходы гамма-носителя в облучателе и его мощностные характеристики при работе малого и большого цилиндров

Цилиндры облучателя	Максимальный расход в контуре, л/мин	Мощность дозы в центре облучателя, мкр/сек	Лучевая мощность облучателя, 10^{-4} вт
Малый («М»)	$4,8 \pm 0,1$	40 ± 2	1,4
Большой («Б»)	$4,0 \pm 0,1$	22 ± 1	2,12
«М»+«Б»	$6,1 \pm 0,1$	40 ± 2	2,5

Расход гамма-носителя контролировался ротаметрами. В табл. 1 приведены значения расходов гамма-носителя при давлении 3,5 атм и соответствующие величины мощности экспозиционной дозы гамма-излучения в центре облучателя, а также лучевой мощности облучателей при мощности критической сборки 4 вт.

Отдельно проводились эксперименты по изучению влияния скорости циркуляции гамма-носителя на распределение мощностей доз по высоте облучателя. На рис. 2 показано распределение мощностей доз по центру облучателя при цикле обращения гамма-носителя в контуре $T_{\text{ц}} = 4,6$ мин и $T_{\text{ц}} = 22$ мин. Как видно, при $T_{\text{ц}} = 22$ мин мощность дозы в верхней части облучателя на 15% меньше, чем в нижней части.

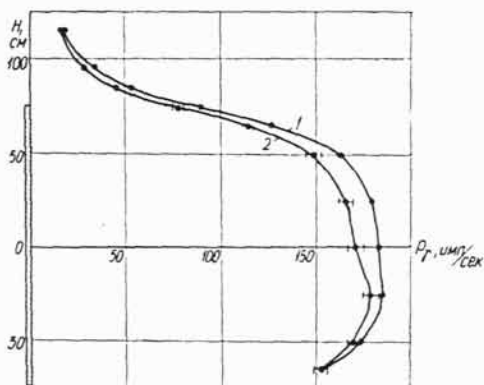


Рис. 2. Влияние скорости циркуляции гамма-носителя в малом цилиндре облучателя на распределение мощностей доз по высоте облучателя:

- 1 — при $T_{\text{ц}} = 4,6$ мин или расходе 4,8 л/мин;
2 — при $T_{\text{ц}} = 22$ мин или расходе 1,0 л/мин.

СООТНОШЕНИЕ МОЩНОСТЕЙ ДОЗ В КОАКСИАЛЬНОМ ОБЛУЧАТЕЛЕ

Если известно поле мощностей доз отдельных цилиндрических облучателей, то можно определить мощности доз в их коаксиальном расположении. Для этого необходимо знать удельную активность $A_{\text{уд}}$ гамма-носителя в каждом цилиндре облучателя [1]:

$$A_{\text{уд}} = \frac{A_{\text{г}} \pi V_{\text{р}}}{V_{\text{р}} + V_{\text{у}} + V_{\text{в}}}$$

где $A_{\Gamma}^{\text{л}}$ — удельная активность 1 л гамма-носителя, не циркулирующего в генераторе РК;

$V_{\text{р}}, V_{\text{у}}, V_{\text{в}}$ — объем гамма-носителя соответственно в генераторе РК, облучателе и коммуникациях.

Тогда удельная активность малого цилиндра будет

$$A_{\text{уд}}^{\text{м}} = \frac{7,1}{7,1 + 7,65 + 7,0} A_{\Gamma}^{\text{л}} = 0,327 A_{\Gamma}^{\text{л}}.$$

Удельная активность гамма-носителя в большом цилиндре

$$A_{\text{уд}}^{\text{б}} = \frac{7,1}{7,1 + 17,3 + 7,0} A_{\Gamma}^{\text{л}} = 0,226 A_{\Gamma}^{\text{л}}.$$

Удельная активность гамма-носителя при работе обоих цилиндров

$$A_{\text{уд}}^{\text{м+б}} = \frac{7,1}{7,1 + 24,95 + 7,0} A_{\Gamma}^{\text{л}} = 0,182 A_{\Gamma}^{\text{л}}.$$

Тогда сумма мощностей доз P при работе малого и большого цилиндров облучателя, учитывая, что $A_{\Gamma}^{\text{л}}$ во всех случаях постоянна, записывается следующим выражением:

$$\frac{P_{\text{м+б}}}{0,182 A_{\Gamma}^{\text{л}}} = \frac{P_{\text{м}}}{0,327 A_{\Gamma}^{\text{л}}} + \frac{P_{\text{б}}}{0,226 A_{\Gamma}^{\text{л}}}$$

или

$$P_{\text{м+б}} = 0,557 P_{\text{м}} + 0,805 P_{\text{б}}.$$

МЕТОД ФОРСИРОВАННОГО ПУСКА РАДИАЦИОННЫХ КОНТУРОВ

Если мощность ядерного реактора увеличить на определенное время, то создается возможность достигнуть стационарной мощности гамма-излучения в РК за более короткое время.

Так, мощность гамма-излучения 1 л не циркулирующего гамма-носителя $W_{\Gamma}^{\text{л}}$ в генераторе РК во время облучения его в нейтронном потоке выражается [2]:

$$W_{\Gamma}^{\text{л}} = \Phi \sigma_{\text{акт}} N \Gamma [1 - \exp(-\lambda t)],$$

где Φ — средний поток тепловых нейтронов в активированном образце;

$\sigma_{\text{акт}}$ — макроскопическое сечение активации;

Γ — эквивалентная энергия гамма-излучения при каждом распаде;

t — время активации;

λ — постоянная распада;

N — число ядер индия в 1 л гамма-носителя.

Если обозначим $\sigma_{\text{акт}} N \Gamma = C$, то

$$W_{\Gamma}^{\text{л}} = C \Phi [1 - \exp(-\lambda t)].$$

При изменении тепловой мощности реактора соответственно меняется средний поток нейтронов по активной зоне и генератору РК. Обозначив отношение мощности реактора при форсированном пуске к номинальной через K (кратность форсированного пуска), получим

$$W_{\Gamma}^{\text{л}} = CK \Phi [1 - \exp(-\lambda t)].$$

При длительной работе реактора на номинальном режиме $K=1$ и

$$W_{\Gamma_{\text{мах}}}^{\text{л}} = C 1 \Phi = C \Phi.$$

Мощность $W_{\Gamma_{\max}}^{\pi}$ при коэффициенте $K > 1$ достигается за время облучения гамма-носителя t_0 . При этом

$$C \Phi = CK \Phi [1 - \exp(-\lambda t_0)].$$

Средний поток нейтронов Φ учитывается в обоих случаях, как при номинальной мощности ядерного реактора, тогда

$$1 = K[1 - \exp(-\lambda t_0)];$$

$$1 - \frac{1}{K} = \exp(-\lambda t_0);$$

$$\ln \frac{K-1}{K} = -\lambda t_0.$$

Таким образом, время, необходимое для достижения стационарной мощности РК,

$$t_0 = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{K}{K-1}.$$

На рис. 3 и 4 приведены экспериментальные результаты форсированного пуска реактора при $K=10$ и $K=2$. Экспериментальные результаты хорошо согласуются с расчетными, приведенными в табл. 2.

Таблица 2

Время выхода контура на стационарную мощность при различных кратностях форсированного пуска

K	1	1,2	1,5	2	5	10
t_0 , мин	300	140	85,8	54,2	17,3	8,16

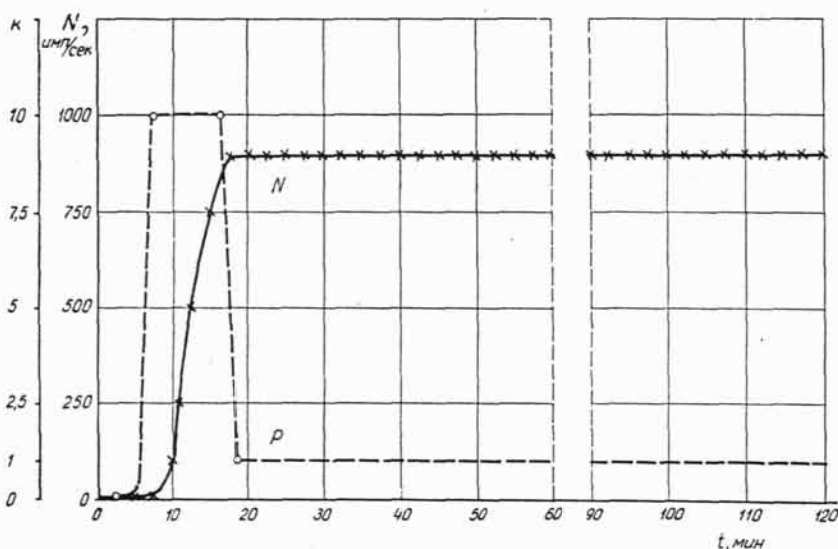


Рис. 3. Кривые форсированного пуска индиевого радиационного контура при кратности форсирования $K=10$:

N — интенсивность γ -излучения; P — мощность реактора.

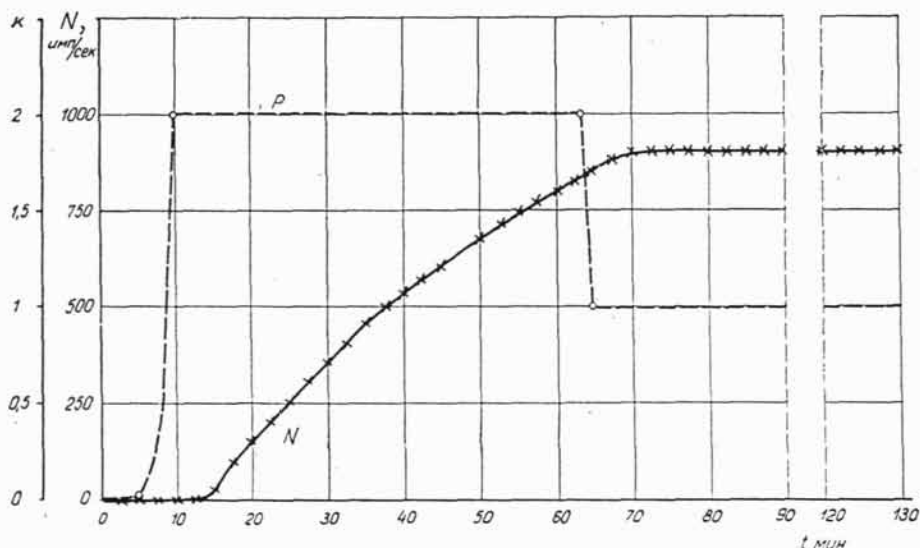


Рис. 4. Кривые форсированного пуска индиевого радиационного контура при кратности форсирования $K=2$:
 N — интенсивность γ -излучения; P — мощность реактора.

Метод форсированного выхода на постоянную мощность РК был разработан, проверен и практически применен при исследованиях дозных полей на контуре РК-М1.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод моделирования промышленных облучателей радиационного контура с индиевым гамма-носителем.
2. На основе этого метода создан модельный РК с коаксиальным цилиндрическим облучателем для исследования дозных полей гамма-излучения при заполнении реакционного объема различными средами.
3. Предложен, разработан и освоен метод форсированного выхода РК на стационарную радиационную мощность.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. С. Диндун, В. В. Гавар, Э. Я. Томсон. Радиационные контуры — источники гамма-излучения. Рига, «Зинатне», 1969.
2. Y. S. Ryabukhin et al. Industrial Use of Large Radiation Sources. Vienna, IAEA, 2, 1963, 175.

RK-MI RADIATIVE LOOP MODEL CONSTRUCTION FOR DOSE FIELD INVESTIGATION IN INDUSTRIAL RADIATION SOURCES

V. Kalkis, E. Tomson, E. Rayavee, A. Dinduns

SUMMARY

Method of simulating the industrial irradiations of a radiative loop with an In γ -carrier is elaborated and a RK-MI radiative loop model is constructed, based on the circulation of In alloy solution activated in the critical assembly. The operation data of the RK generator, the irradiator and the radiative loop are presented.

УДК 621.039.55.554

В. Я. Калькис, Я. А. Долацис, Э. Л. Раявее

ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЗНЫХ ПОЛЕЙ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ В РЕАКЦИОННОМ ОБЪЕМЕ ПРОТОТИПА ПРОМЫШЛЕННЫХ ЦИЛИНДРИЧЕСКИХ ОБЛУЧАТЕЛЕЙ РАДИАЦИОННЫХ КОНТУРОВ

*Ордена Трудового Красного Знамени
Институт химии древесины АН ЛатвССР
Институт физики АН ЛатвССР
Поступило 27 III 1972 года*

Для научно обоснованного выбора промышленных радиационно-химических установок (РХУ) необходимо знать зависимости основных радиационно-технологических характеристик от геометрии и мощности облучателя, размеров реакционного объема, физических свойств облучаемой системы и других факторов.

Известна сложность теоретического расчета поля мощностей поглощенных доз облучателей сложной конфигурации и больших объемов с учетом многократного рассеяния гамма-квантов в материале [1]. Тем более это относится к индиевым радиационным контурам (РК) со сложным радионуклидным составом. Поэтому целесообразно определить радиационно-технологические характеристики РХУ на соответствующей модели.

В данной работе исследованы дозные поля гамма-излучения в реакционном объеме коаксиального цилиндрического облучателя диаметрами 30 и 70 см, высотой 150 см, выбор геометрии которого обоснован в работе [2]. Исследование рабочих характеристик данного облучателя проводилось на базе модельного радиационного контура РК-М1 [3]. Исследовался реакционный объем коаксиального облучателя, включающий пространство внутри рабочих цилиндров и за их пределами на расстоянии 1,3 м от центра облучателя.

МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЯ ПОЛЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Выбор детекторов и метода измерения мощностей доз гамма-излучения в реакционном объеме облучателя РК-М1 обуславливался следующими факторами:

а) максимальная мощность экспозиционной дозы гамма-излучения не превышает 50 мкр/сек;

б) реакционный объем облучателя может быть заполнен воздухом, водой, древесиной или другой заполняющей средой.

В качестве детекторов гамма-излучения использовали ионизационные камеры КИД-2 с диапазоном измерения доз 0—50 мр, чувствительные к энергии излучения гамма-квантов в области от 200 Кэв до 10 Мэв. Эти дозиметры предварительно градуировали на точечном ис-

точнике Co^{60} . Средняя квадратическая ошибка измерений составляла 3,7%.

В качестве гамма-носителя модельного контура РК-М1 был использован водный раствор солей $In-Ga-Sn$ (индий 25, галлий 62, олово 13 вес. %), циркулирующий по замкнутой системе: активная зона — излучатель. Для активации раствора использовали критическую сборку (ядерный реактор нулевой мощности) Института физики АН Латвийской ССР. При движении через нейтронное поле реактора происходит активация гамма-носителя, а при прохождении через облучатель радиоактивные атомы распадаются и создают вокруг него поле гамма-излучения.

Кривые, характеризующие дозное поле облучателя, сняты при максимальной скорости циркуляции гамма-носителя, т. е. при расходе 6 л/мин. При этой скорости циркуляции уменьшение удельной активности в связи с распадом ядер In^{116m} ($T_{1/2} = 54$ мин) в облучателе практически не наблюдалось, хотя длина трубок общей системы рециркуляции всего РК составляла около 300 м.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Если определение поля мощностей экспозиционных доз в воздухе позволяет выявить основные радиационные характеристики облучателя, его удельную и полную мощности, а также влияние скорости циркуляции гамма-носителя на распределение дозного поля, то изучение мощностей поглощенных доз в воде и в древесине позволяет установить к.п.д. облучателя по использованию гамма-излучения при различном заполнении реакционного объема поглощающей средой, имитирующей большинство полимерных систем с плотностью 0,5—1,0 г/см³, и установить роль многократного рассеяния гамма-квантов, определяемого фактором накопления V .

Характеристики мощностей экспозиционных доз снимались для следующих вариантов работы цилиндров, когда включены: I — внутренний цилиндр; II — наружный цилиндр; III — оба цилиндра.

Измерения показали, что при включенных обоих цилиндрах облучателя неравномерность поля излучения во внутреннем реакционном объеме по радиусу невелика и составляет $\pm 2,5\%$, а начиная с расстояния 3 см и меньше от поверхности цилиндра мощность дозы резко увеличивается. Неравномерность поля по высоте цилиндров от середины облучателя составляет $\pm 5,1\%$, не считая расстояний 25 см от торцов цилиндра, где наблюдается резкое изменение изодозных характеристик и уменьшение интенсивности поля.

На рис. 1 представлена характеристика мощностей экспозиционных доз при излучении: *a* — малого цилиндра — $\varnothing 30$ см; *b* — большого цилиндра — $\varnothing 70$ см; *в* — обоих цилиндров — в зависимости от расстояний по оси симметрии облучателя, различных высот реакционного объема (точки I', II', III' и IV'), высоты реакционного объема и различных расстояний по оси симметрии (точки I, II, III, IV и V).

На рис. 2 показана характеристика мощностей поглощенных доз гамма-излучения, когда реакционный объем облучателя заполнен водой при таком же режиме излучения цилиндров. Как видно из рис. 2б, при заполнении реакционного объема водой во время работы большого цилиндра, равномерность поля поглощенных доз во внутреннем реакционном объеме заметно снижается по сравнению с соответственными экспозиционными дозами (рис. 1б) в направлении от оси симметрии.

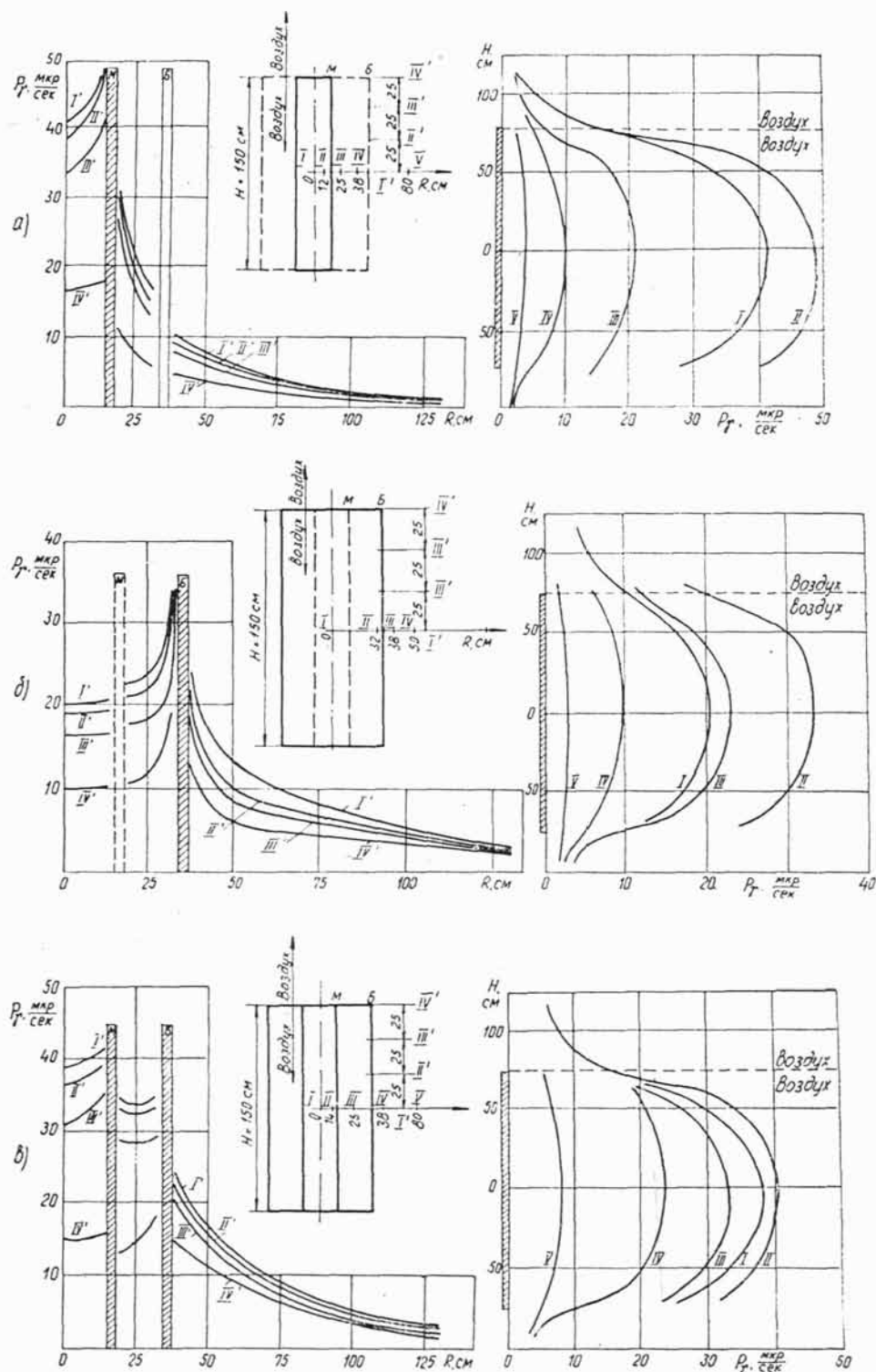


Рис. 1. Характеристики мощностей экспозиционных доз, когда включены: а — малый цилиндр; б — большой цилиндр; в — оба цилиндра — в зависимости от расстояний по оси симметрии облучателя и различных высот реакционного объема (точки I', II', III' и IV') и от высоты реакционного объема и различных расстояний по оси симметрии (точки I, II, III, IV и V).

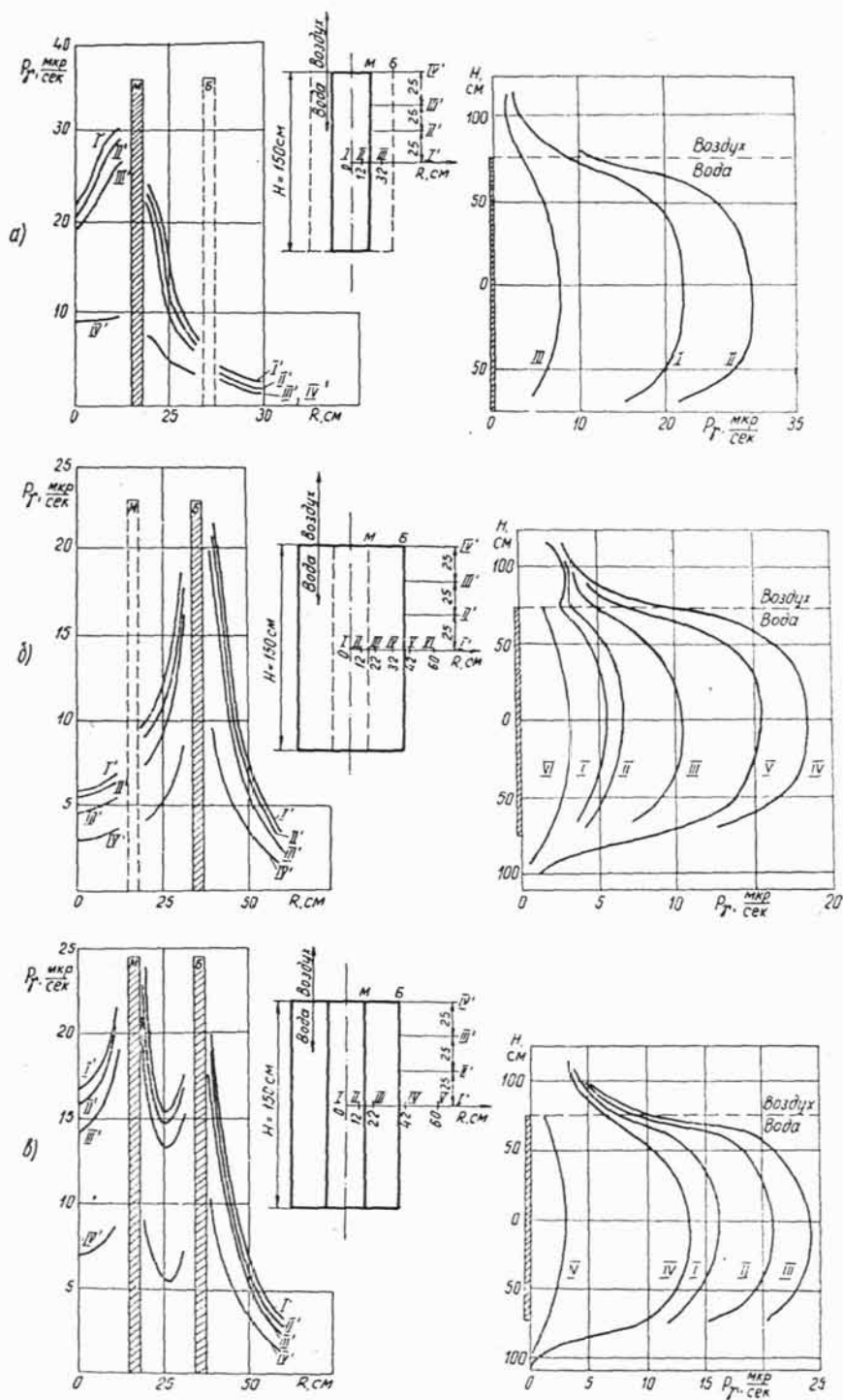


Рис. 2. Характеристика мощностей поглощенных доз в воде, когда включены: а — малый цилиндр; б — большой цилиндр; в — оба цилиндра — в зависимости от расстояний по оси симметрии облучателя и различных высот реакционного объема (точки I', II', III' и IV') и от высоты реакционного объема и различных расстояний по оси симметрии (точки I, II, III, IV, V и VI).

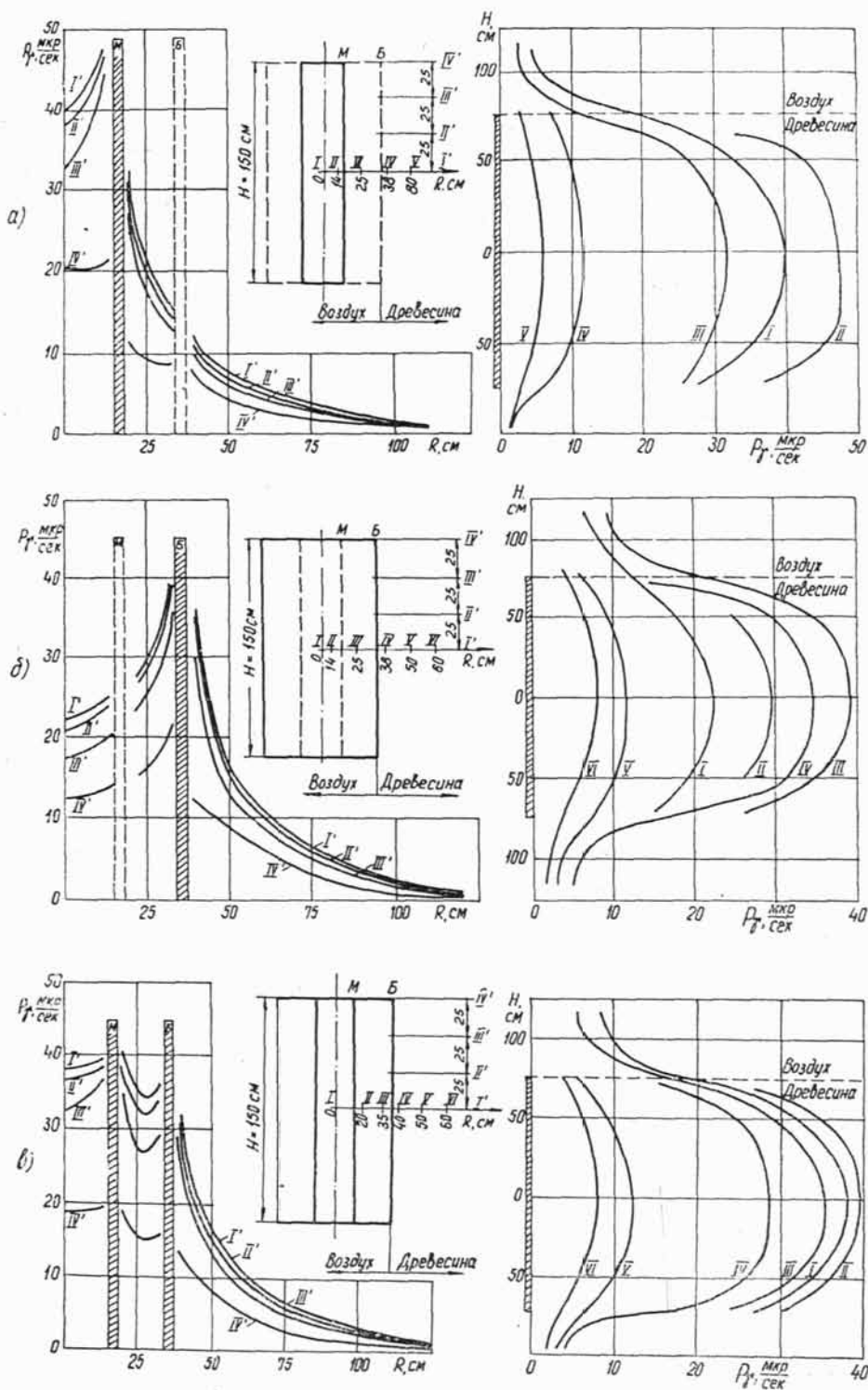


Рис. 3. Характеристика мощностей поглощенных доз в древесине, когда включены: а — малый цилиндр; б — большой цилиндр; в — оба цилиндра — в зависимости от расстояний по оси симметрии и различных высот реакционного объема (точки I', II', III' и IV') и от высоты реакционного объема и различных расстояний по оси симметрии (точки I, II, III, IV, V и VI).

При работе обоих цилиндров облучателя при заполнении реакционного объема водой по сравнению с вариантами а и б во внутреннем реакционном объеме равномерность поглощенных доз наиболее велика. Неравномерность при этом составляет $\pm 11\%$ между боковыми поверхностями цилиндров (не считая расстояния 3 см от поверхности). Неравномерность по высоте от середины облучателя соответственно составляет $\pm 7,8\%$ до расстояний 25 см от торцов цилиндров.

На рис. 3 показана характеристика мощностей поглощенных доз гамма-излучения, когда наружный реакционный объем облучателя заполнен древесиной сосны влажностью 30%, имитирующей «насыпной» вес — $0,5 \text{ г/см}^3$ (плотность · коэффициент заполнения). В этом случае наблюдается увеличение значения мощности дозы уже в первых 20 см за облучателем по сравнению с воздухом, что можно объяснить влиянием многократного рассеяния и отражением гамма-квантов в данной среде.

Для установления величины вклада многократного рассеяния излучения на мощность поглощенной дозы в реакционном объеме облучателя, заполненного древесиной, рассмотрим пример определения дозового фактора накопления, т. е. отношения мощности поглощенной дозы в точке детектирования, создаваемой излучением всех энергий (первичных и рассеянных гамма-квантов) к мощности поглощенной дозы, создаваемой только первичным излучением в той же точке. Если мощность поглощенной дозы с учетом многократного рассеяния определена экспериментально, то поглощенную дозу без учета рассеяния определяют расчетным путем, исходя из ослабления излучения всех энергий In^{16m} в толщине поглощающего слоя с учетом только линейного коэффициента ослабления μ (для древесины сосны влажностью 30% и «насыпным» весом $0,5 \text{ г/см}^3$ величина μ для гамма-спектра In^{16m} составляет $0,0305 \text{ см}^{-1}$).

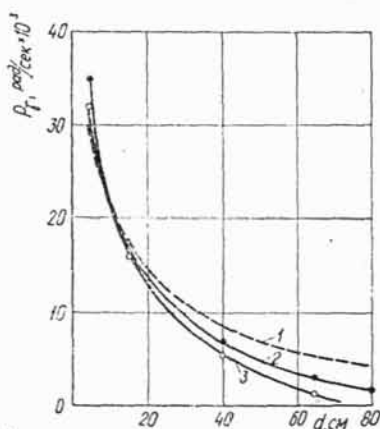


Рис. 4. Распределение мощностей доз в зависимости от толщины поглощающего слоя древесины сосны влажностью 30% для облучателя диаметром 70 см, высотой 150 см: 1 — на воздухе; 2 — в древесине с учетом многократного рассеяния гамма-квантов (эксперимент); 3 — в древесине с учетом только первичного излучения (расчет).

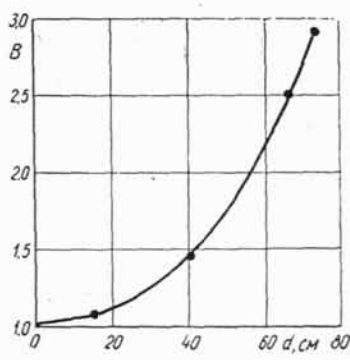


Рис. 5. Зависимость дозового фактора накопления B от толщины слоя древесины при работе облучателя диаметром 70 см.

На рис. 4 показаны характеристики распределения мощностей экспозиционных доз — кривая 1, поглощенных доз в древесине с учетом многократного рассеяния — кривая 2 и без учета многократного рассеяния (расчет) — кривая 3 при работе облучателя диаметром 70 см. Видно, что пренебрежение многократным рассеянием при расчетах ведет к значительной ошибке. Зависимость величины дозового фактора накопления B от толщины поглощающего слоя древесины, рассчитанная по [4, 5], представлена на рис. 5, откуда видно, что с увеличением толщины поглощающего слоя величина B увеличивается и при толщине около 80 см составляет около 300%.

Если принять для радиационно-химических процессов допустимую неравномерность мощности дозы $\pm 20\%$, то при включенных обоих цилиндрах рабочее пространство внутри и между цилиндрами обусловлено объемом, ограниченными расстояниями 2 см от стенок и 10 см от торцов цилиндров. За пределами большого цилиндра можно выбрать отдельные зоны с допустимой неравномерностью с учетом необходимой мощности дозы. Кроме того, для более полного использования реакционного объема для облучения блочных перемешиваемых систем можно выбрать зоны с учетом поворота облучаемого объекта определенной толщины, где неравномерность поля находится в пределах допустимой. Изодозные кривые в таких зонах приведены в работе [2].

ВЫВОДЫ

1. На основе расчетных и экспериментальных данных показана выгодность использования коаксиального цилиндрического облучателя диаметрами 30 и 70 см и высотой не менее 150 см для создания реакционных объемов мощных радиационно-химических установок.

2. Приведена характеристика дозного поля реакционного объема коаксиального облучателя при одновременной и раздельной работе цилиндров и разном заполнении реакционного объема (воздух, вода, древесина) на расстоянии 140 см от центра.

3. Показана величина вклада многократного рассеяния гамма-квантов на мощность поглощенных доз в реакционном объеме, заполненном древесиной в зависимости от толщины поглощающего слоя, что необходимо учитывать при расчетах облучателей с большим реакционным объемом.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Х. Брегер и др. Основы радиационно-химического аппаратостроения. М., Атомиздат, 1967.
2. В. Я. Калькис, Э. Я. Томсон, Э. Л. Раявее, В. В. Гавар. О возможности применения коаксиального цилиндрического облучателя для мощных радиационных контуров. — В сб.: Облагораживание древесины. Рига, «Зинатне», 1971.
3. В. Я. Калькис, Э. Я. Томсон, Э. Л. Раявее, А. С. Диндуи. — Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 1972, 5.
4. Б. Р. Бергельсон, Г. А. Зориков. Справочник по защите от излучения протяженных источников. М., Атомиздат, 1965.
5. Л. Р. Кимель, В. П. Машкович. Защита от ионизирующих излучений. Справочник. М., Атомиздат, 1966.

**GAMMA-IRRADIATION DOSE-FIELD INVESTIGATION IN THE REACTION
VOLUME OF AN INDUSTRIAL CYLINDRICAL IRRADIATOR OF
RADIATION LOOPS****V. Kalkis, J. Dolacis, E. Rajavee****SUMMARY**

Experimental data showing the characteristics of gamma-irradiation dose-field in the reaction volume of large cylindrical irradiators of radiation loops are presented.

The contribution value of gamma-quanta multiple dissipation on the absorption capacity in water and wood is shown.

The optimum irradiator sizes are observed to be as follows: the diameters of double cylinders equal 30 and 70 cm, the height being of no less than 150 cm.

УДК 621.039.55.554

В. Я. Калькис, Я. А. Долацис, Э. Л. Раявее

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДОЗНЫХ ПОЛЕЙ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ
В РЕАКЦИОННОМ ОБЪЕМЕ ПРОТОТИПА ПРОМЫШЛЕННЫХ
ПЛОСКОСТНЫХ ОБЛУЧАТЕЛЕЙ ДЛЯ РАДИАЦИОННОГО
МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА РАДИАЦИОННЫХ КОНТУРАХ**

*Ордена Трудового Красного Знамени Институт
химии древесины АН ЛатвССР*

Поступило 27 III 1972 года

В настоящее время весьма перспективным промышленным радиационно-химическим процессом является радиационное модифицирование полимеров и древесины в блочных неперемешиваемых системах.

При создании радиационно-химических установок (РХУ) для этих радиационных процессов одним из главных факторов является обоснованный выбор облучателя, удовлетворяющего требованиям конкретного технологического процесса. Основной рабочей характеристикой облучателя является равномерность создаваемого поля излучения в реакционном объеме. Теоретические расчеты поля мощностей поглощенных доз в материале от облучателей различной конфигурации чрезвычайно затруднительны из-за явления многократного рассеяния гамма-квантов в материале, особенно при сложном спектре первичного излучения. Поэтому для оценки равномерности поля поглощения доз в материале и обоснования облучающей системы РХУ целесообразно проводить моделирование этих режимов на прототипах промышленных облучателей.

Для установления оптимального варианта при проектировании промышленной технологической линии облучения на базе радиационных контуров (РК) проведены исследования дозных полей гамма-излучения In^{16m} в реакционном объеме, создаваемых плоскостными облучателями. Эти облучатели были созданы специально, а рабочие и мощностные характеристики их исследованы с использованием модельного индиевого радиационного контура РК-М2, по принципиальной схеме не отличающегося от РК-М1, созданного для исследования дозных полей цилиндрических облучателей [1]. Плоскостные облучатели изготовлены из вертикально расположенных параллельных полиэтиленовых трубок $\varnothing 16$ мм, скомпонованных в секции размерами 250×250 см.

Для выбора целесообразных форм и размеров плоскостных облучателей были использованы результаты работы [2], где показана эффективность плоскостей высотой $200 \div 300$ см. Плоскости облучателя выше 300 см менее эффективны, так как кратность увеличения характерной величины $(\bar{P}, S)_h$ достигает предела и мало изменяется с увеличением размеров плоскости (здесь \bar{P} — средняя мощность поглощенной дозы, создаваемой поверхностью S ; S — поверхность, ограни-

ченная изодозной кривой, в пределах которой выполняются требования необходимой равномерности поля, лежащей в плоскости, параллельной облучателю и отстоящей от него на расстоянии h). Степень вытянутости L/H (L — длина, H — высота) практически не влияет на величину $(\bar{P}, S)_h$ (ошибка $< 10\%$ в пределах отношения $\sqrt{HL}/h = 2,5 \div 3,0$).

Исходя из этого, были исследованы два типа облучателей размерами $2,5 \times 5,0$ м (2 секции) и $2,5 \times 10,0$ м (4 секции), практически целесообразные, например, для процесса радиационно-химического модифицирования древесины полимерами на мощных РХУ [3]. Измерения поля мощностей доз проводили ионизационными камерами КИД-2, отградуированными на точечном источнике Co^{60} .

Сначала проверяли распределение поля гамма-излучения вблизи отдельных элементов — трубок плоскости с циркулирующим гамма-носителем. Оказалось, что шаг между трубками величиной 5 см вполне пригоден для изготовления плоскостных облучателей; на расстоянии 3 см от облучателя наблюдаемая неравномерность поля излучения, созданного отдельной трубкой, находится в пределах 7,5%, а уже на расстоянии 10 см от облучателя неравномерность поля практически исключается.

Изучение распределения мощностей экспозиционных доз на воздухе по высоте облучателя показало практическое сходство характера кривых для обоих вариантов плоскостей (высота 2,5, длина 5 и 10 м). На рис. 1 приведены мощностные характеристики по высоте от центра симметрии облучателя длиной 10 м. Наибольшее изменение поля выявлено по длине облучателя. Учет этих изменений весьма важен, если учесть длину коммуникаций больших РК (длина коммуникаций и циркуляции гамма-носителя 300 м и более). Исследования показали, что при максимально возможной скорости рециркуляции гамма-носителя РК-М2 6 л/мин ($T_{\text{цикла}} = 13,3$ мин) наблюдается значительное снижение мощности гамма-излучения на выходе облучателя из-за распада радиоактивных ядер гамма-носителя. Например, после прохождения гамма-носителя только через две секции 10-метрового облучателя соотношение мощностей доз $P_{\text{вх}}/P_{\text{вых}} = 1,8$. Поэтому было применено движение гамма-носителя в секциях противотоком от концов плоскости

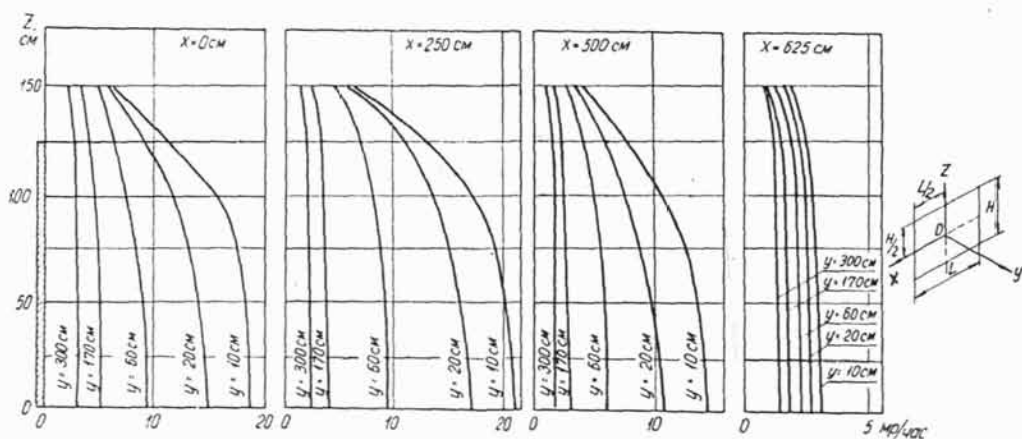


Рис. 1. Характеристики мощностей экспозиционных доз по высоте реакционного объема в зависимости от расстояния от облучателя по оси x и y . Лучевая мощность $W_0 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ вт.

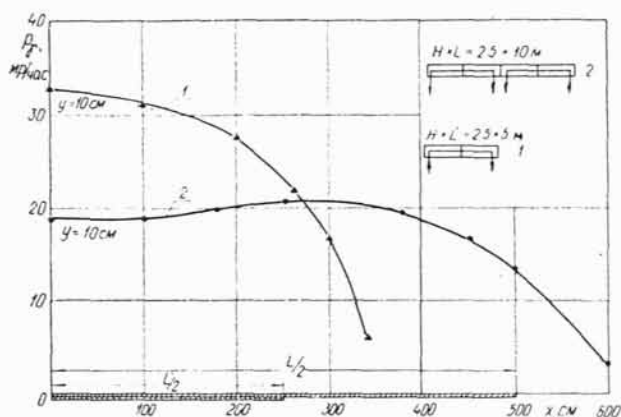


Рис. 2. Зависимость мощностей экспозиционных доз от длины облучателя (1 — для облучателя размером $2,5 \times 5$ м, 2 — $2,5 \times 10$ м, стрелками показано движение гамма-носителя). $W_0 = 2,8 \cdot 10^{-4}$ вт.

в направлении к центру облучателя. Это позволило достичь выравнивания поля гамма-излучения в центральной части. На рис. 2 показано распределение мощностей экспозиционных доз по длине облучателей. Кривая 1 соответствует случаю, когда лучевая мощность распределена на 2 секции (облучатель $2,5 \times 5$ м), кривая 2 — то же для 4 секции ($2,5 \times 10$ м). Кривая 2 соответствует противоточному режиму движения гамма-носителя в направлении от концов к центру плоскости.

С учетом общего характера распределения поля мощностей экспозиционных доз как по высоте, так и длине облучателя показано, что неравномерность дозного поля в плоскости не превышает $\pm 10\%$, если высота и длина этой плоскости меньше соответствующих параметров облучателя на 50 см, а расстояние от облучателя не менее 20 см.

В качестве объекта для моделирования реальной системы заполнения реакционного объема облучателя использовали древесину сосны влажностью 30%, плотностью $0,55$ г/см³ и степенью упаковки равной 0,9. Это соответствует «насыпному» весу $0,5$ г/см³. Практически такой «насыпной» плотности соответствует древесина, пропитанная мономером и уложенная в контейнер для облучения.

Для экспериментов были использованы блоки следующих размеров: высотой и длиной 150 см, шириной 40 см. Расстояние между блоками 20 см выбрано с учетом пространства, необходимого при

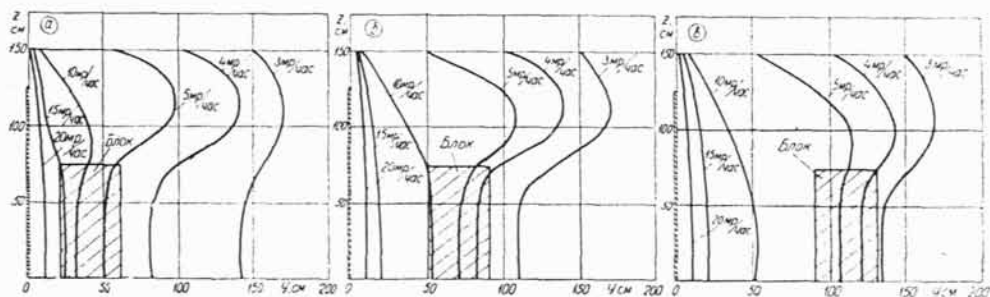


Рис. 3. Распределение изодоз в реакционном объеме плоскостного облучателя длиной 10 м в зависимости от расстояния блоков древесины от плоскости облучателя: а) расстояние 20 см; б) расстояние 50 см; в) расстояние 90 см.

повороте блоков в случае применения конвейерной системы загрузки и выгрузки для РХУ. Во время экспериментов расстояние блоков древесины от плоскости облучателя изменялось в пределах от 20 до 90 см. Поскольку высота блоков выбрана на основании результатов измерения дозного поля на воздухе (неравномерность по высоте $\pm 10\%$), распределение мощностей поглощенных доз будет соответствовать изодозной кривой в зависимости от расстояния от облучателя. На рис. 3 показаны изодозы в реакционном объеме облучателя размерами $2,5 \times 10$ м в зависимости от расстояния блоков древесины от облучателя, откуда видно, что равномерность мощностей поглощенных доз при расстоянии блоков древесины от облучателя, начиная с 20 см и до 90 см приемлема для РХМ древесины.

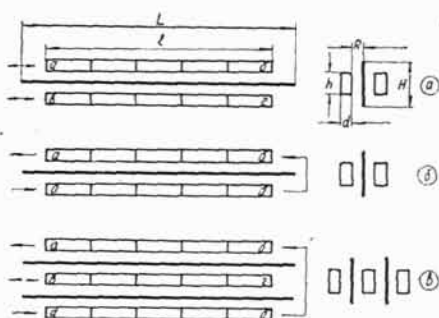


Рис. 4. Варианты схем облучения для плоскостных облучателей.

Для выявления некоторого оптимального варианта использования реакционного объема плоскостного облучателя рассмотрены следующие схемы облучения (рис. 4):

а) объекты поступают одновременно на облучение с обеих сторон облучателя. Длина объектов соизмерима с длиной облучателя. Объекты не меняются сторонами, облучение происходит как бы с одной стороны. Естественно, выбираются соответствующая толщина объекта и расстояние от плоскости, где удовлетворяются необходимые характеристики и необходимая неравномерность дозного поля;

б) облучатель в виде одной плоскости. Объекты так же поступают с обеих сторон облучателя, но после определенного времени меняются сторонами. Облучение происходит как бы с двух сторон, в результате чего уравниваются поглощенные дозы в сравнительно большой толщине объекта;

в) облучатель — двухплоскостной. Объекты поступают в три ряда. Объекты, поступающие посередине плоскостей облучателя, облучаются по схеме, соответствующей схеме а, и получают двустороннее облучение, а боковые облучаются по схеме б.

Для оценки эффективности промышленных вариантов на базе данного модельного контура мы исходили из особенностей указанных схем облучения при условии, что длина плоскости облучателя 10 м, высота 2,5 м, общая мощность облучателя одинакова во всех вариантах и равна 10 квт, а реакционный объем заполнен контейнерами с «насыпным» весом $0,5$ т/м³ и высотой отдельного блока $h = 150$ см, толщиной $d = 40$ см.

Тогда производительность облучателя будет складываться в зависимости от количества продукции, получаемой в каждом из реакционных объемов при соблюдении допустимой неравномерности ($\pm 20\%$) поглощенной дозы и определяется для каждого реакционного объема следующей формулой [2]:

$$Q_i = \frac{V_i \rho_i P_i T}{D}, \tau$$

где Q_i — производительность, т;
 V_i — реакционный объем, м³;

- ρ_i — насыпной вес, $\tau/\text{м}^3$;
 P_i — средняя поглощенная доза в реакционном объеме, $\text{Мрад}/\text{час}$;
 T — время облучения, час;
 D — поглощенная доза, Мрад .

Для определения средней поглощенной мощности дозы можно пользоваться кривыми, характеризующими дозное поле реакционного объема в зависимости от расстояния от облучателя (рис. 5, 6), полученных на основании модельных исследований при лучевой мощности облучателя $2,8 \cdot 10^{-4}$ Вт.

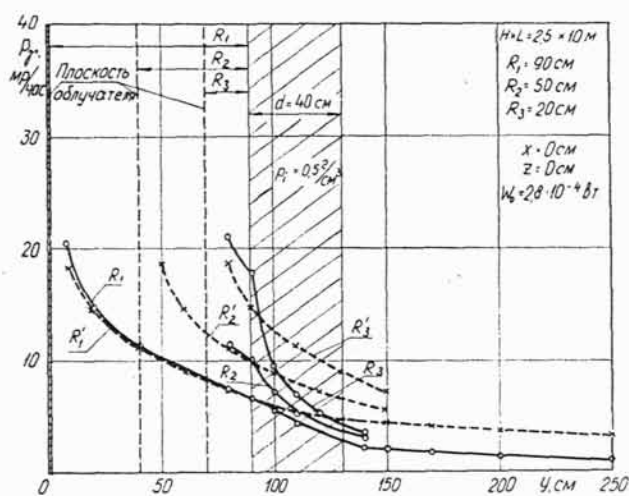


Рис. 5. Характеристика мощностей поглощенных доз для одноплоскостного облучателя в зависимости от расстояния до плоскости облучателя для различных расстояний блоков древесины от облучателя. Пунктиром соответственно показаны экспозиционные дозы.

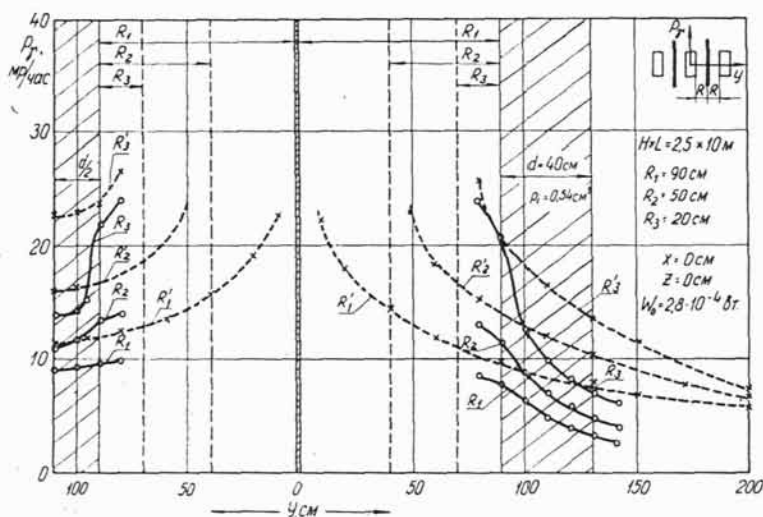


Рис. 6. Характеристика мощностей поглощенных доз для двухплоскостного облучателя в зависимости от расстояния до параллельных плоскостей для различных расстояний блоков древесины от облучателей. Пунктиром соответственно показаны экспозиционные дозы.

Был проведен расчет для сравнения выбранных вариантов схем облучения применительно к РХМ древесины при оптимальном расстоянии блоков от плоскости облучения. Основными исходными материалами при рассмотрении процесса РХМ явились [4]:

древесина — сосна (влажность 30%); мономер — стирол (с сенсибилизатором 1% четыреххлористого углерода).

Величины минимально необходимой дозы $D_{\text{мин}}$ для полной конверсии мономера при соответствующих мощностях поглощенной дозы приведены в табл. 1.

Таблица 1

Поглощенные дозы, необходимые для РХМ древесины при соответствующих мощностях поглощенной дозы

P , рад/сек	D , Мрад
120	18
75	14
50	12
40	10
30	7

Если за основу взять условия размещения блоков для РХМ древесины в реакционном объеме облучателя, где соблюдаются требуемая равномерность дозного поля $\pm 20\%$ и возможность использования зон с допустимыми значениями P , можно определить производительность РХУ. В табл. 2 приведены сравнительные показатели исследованных вариантов.

Таблица 2

Сравнительные показатели вариантов облучающих систем с плоским облучателем, согласно рис. 4

№	Показатели	Варианты облучающих систем по рис. 4		
		<i>a</i>	<i>б</i>	<i>в</i>
1	Лучевая мощность облучателя, квт	10	10	10
2	Число плоскостей облучателя	1	1	2
3	Размеры плоскости, м	$2,5 \times 10$	$2,5 \times 10$	$2,5 \times 10$
4	Реакционный объем, м ³	10,8	10,8	10,8+5,4
5	Насыпной вес, г/см ³	0,5	0,5	0,5
6	Расстояние блоков от плоскости, м	0,5	0,5	0,5
7	Мощность дозы в реакционном объеме			
	$P_{\text{макс}}$, рад/сек	100	100	67 и 55
	$P_{\text{мин}}$, рад/сек	40	40	55 и 35
	P , рад/сек	—	62	61 и 46
8	Поглощенная доза			
	$D_{\text{макс}}$, Мрад	25	13,6	13,2 и 12,4
	$D_{\text{мин}}$, Мрад	10	10,4	10,8 и 7,6
	D , Мрад	—	12	12 и 10
9	Производительность РХМ древесины, т/год	565	740	1040 (370+670)
10	Количество рабочих часов в год, час	7500	7500	7500
11	Неравномерность поглощенных доз, %	± 20	± 13	± 10 и ± 21
12	Энергетический к.п.д. реакционного объема, %	25	33	41

Результаты исследований показали выгодность использования параллельных плоскостей при одинаковой лучевой мощности облучателя. Поэтому рекомендуемая технологическая линия для РХМ древесины должна соответствовать схеме *в*, рис. 4.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы дозные поля в реакционном объеме прототипов промышленных плоскостных облучателей радиационных контуров для радиационно-химического модифицирования полимеров и древесины на мощных радиационных контурах и выявлена целесообразность использования параллельных плоскостей облучателя размерами $2,5 \times 10$ м при расстоянии между плоскостями 140 см.

2. Эффективный размер реакционного объема, где соблюдается равномерность дозного поля $\pm 20\%$, ограничивается плоскостями, размеры которых на 50 см меньше высоты и длины облучателя.

3. Энергетический к.п.д. реакционного объема двухплоскостного облучателя лучевой мощностью 10 кВт при радиационно-химическом модифицировании древесины составляет 41%.

Авторы выражают благодарность Э. Я. Томсону, А. С. Диндуну и всему коллективу критической сборки Атомного реактора Института физики АН Латвийской ССР за содействие при проведении экспериментов и обсуждении результатов по плоскостным и цилиндрическим облучателям.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Калькис, Э. Я. Томсон, Э. Л. Раявее, А. С. Диндун. — Создание модельного радиационного контура РК-М1 для исследования дозных полей промышленных облучателей. — Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 1972, 6, 3.

2. А. Х. Брегер и др. Основы радиационно-химического аппаратостроения. М., Атомиздат, 1967.

3. Е. Л. Ивантер, Е. Л. Брегер и др. — Тез. докл. на Всесоюз. научно-технич. конфер.: «XX лет производства и применения изотопов ядерных излучений в народном хозяйстве СССР». Минск, 1968.

4. Р. Ф. Завицка, Э. Л. Раявее, Я. А. Долацис. Исследование радиационной полимеризации стирола с сенсибилизатором. — В сб.: Облагораживание древесины. Рига, «Зинатне», 1971, 65.

INVESTIGATION OF GAMMA-IRRADIATION DOSE-FIELDS IN THE REACTION VOLUME OF PLANAR INDUSTRIAL IRRADIATORS SUITABLE FOR RADIATION MODIFICATION OF POLYMER MATERIALS ON RADIATION LOOPS

J. Kalkis, J. Dolacis, E. Rajavee

SUMMARY

Experimental data on the characteristics of gamma-irradiation dose-fields in the reaction volumes of large planar irradiator loops with regard to gamma-quanta multiple dissipation in the substance filling the volume are listed.

The expediency of the application of parallel planar irradiators of $2,5 \times 10$ m size with a 1,4 m distance between the planes is shown.

*В. Я. Калькис, У. Э. Браслиньш, Э. Л. Раеве,
И. М. Карлсон, Э. А. Нейманис*

О МЕТОДЕ ТЕРМОИМПУЛЬСНОЙ СВАРКИ ОБЛУЧЕННОЙ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ

Показано применение метода термоимпульсной вулканизирующей сварки полиэтилена.

В качестве вулканизирующих агентов использована прокладка из необлученного полиэтилена, пропитанная в растворе органических перекисей. Приведены прочностные характеристики сварного шва в зависимости от дозы облучения.

Известно, что полимерные материалы, обладающие пространственной структурой, имеют свойства весьма отличающиеся от структуры линейного порядка. В основном эти свойства выражаются заметным увеличением стойкости к различным растворителям, увеличением термостойкости и изменению физико-механических характеристик.

Полиэтилен, представляющий класс линейных полимеров, в процессе облучения ионизирующим излучением сшивается с образованием основных химических связей между соседними макромолекулами. Такое изменение структуры, наряду с ростом молекулярного веса, существенно сказывается на термостойкости полиэтилена; он не плавится и не течет при температуре выше температуры плавления ($105-120^{\circ}\text{C}$) необлученного полимера вплоть до температуры термического разложения (выше $250-300^{\circ}\text{C}$). Эти свойства зависят в основном от степени гель-образования соответственно поглощенной дозы излучения [1, 2].

Эти качественные изменения полимера затрудняют сварку полиэтилена из-за неплавкости последнего. Вопрос сварки облученного полиэтилена мало изучен и определенных рекомендаций в этой области нет, хотя имеются некоторые сведения о ее принципиальной возможности в присутствии вулканизирующих агентов [3]. Проблема сварки является важной, например, в упаковке предметов в термоусадочную полиэтиленовую пленку в целях надежной герметизации или для соединения изделий из облученного полиэтилена с увеличенными

термомеханическими свойствами, например, трубок для горячего водоснабжения и др. Каждый из вышеупомянутых видов облученного полиэтилена в зависимости от области применения имеет различную степень сшитости и дозу облучения, которая меняется в пределах 10—100 Мрад. Кроме того, при использовании термоусадочного полиэтилена мы сталкиваемся со значительной ориентацией пленки.

Нами были испробованы различные методы сварки облученного полиэтилена и определен метод термимпульсной вулканизирующей сварки.

Сварка производилась на венгерском сварочном автомате ГЕР (ВОР 300) А. Пленка сваривалась и вырезались образцы по схеме а (рис. 1).

Подбирая опытным путем оптимальные режимы сварки облученной пленки, предварительная оценка качества шва

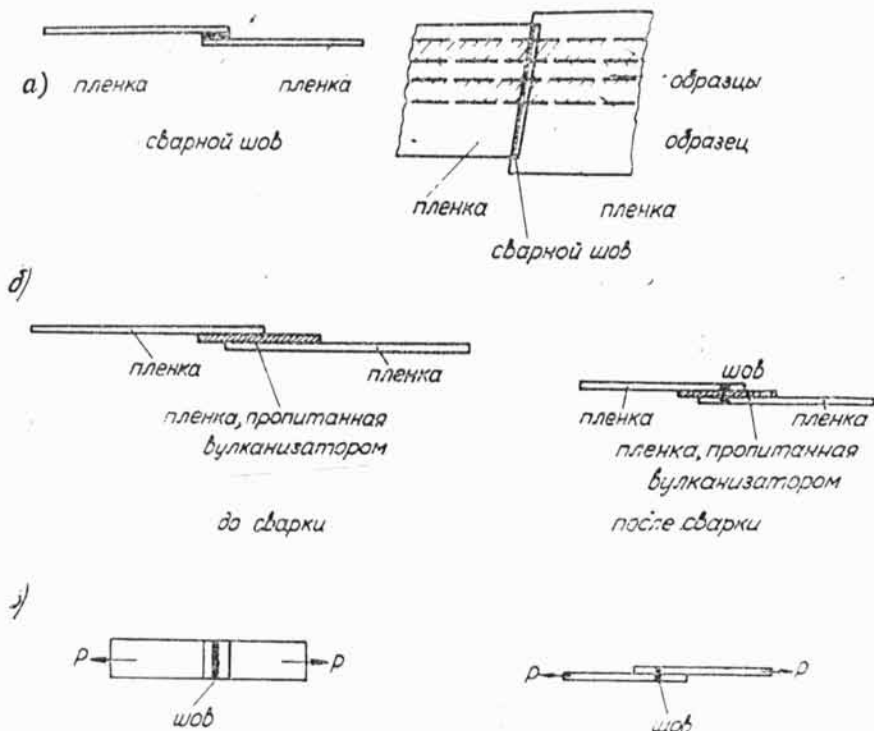


Рис. 1. Схема сварки облученного полиэтилена.

производилась визуально. Впоследствии производилась термоимпульсная сварка образцов с регистрацией следующих параметров: 1) время сварки, 2) время выдержки после отключения нагревательного элемента, 3) установка тепла электрода, 4) установка выравнивателя тепла, 5) количество импульсов.

Кроме того, проводились опыты вулканизационной сварки. Для этого по месту предполагаемого шва прокладывалась необлученная полиэтиленовая пленка, пропитанная вулканизирующим агентом (схема б). Направление силы при проверке сваренных швов строго перпендикулярно по отношению к линии шва (схема в). По данной методике испытывались образцы облученной пленки толщиной 200 мк. Толщина прокладки 35 мк. Пропитка прокладки производилась в растворе перекиси бензонла (ПБ) в бензоле и гидроперекиси изо-пропилбензола (ГИПЕРИЗ) в бензоле до 2-х суток. Наиболее эффективным оказался 3% раствор вулканизирующего агента.

Результаты испытаний отражены в таблице 1.

Таблица 1

Прочностные свойства сварных швов
облученной полиэтиленовой пленки

Доза облучения Мрад	Условия сварки	Ориентированная пленка		Неориентированная пленка	
		кгс/см ²	± %	кгс/см ²	± %
20	Без прокладки	195	40	107	230
40	" "	146	50	80	92
60	" "	50	30	67	17
20	Прокладка необлуч. ПЭ	305	220	150	510
40	" " "	270	115	150	430
60	" " "	210	30	116	300
20	Прокладка необлуч. ПЭ с 3% ПБ	310	120	130	400
40	" " " "	290	90	125	410
60	" " " "	330	90	122	400
20	Прокладка необлуч. ПЭ с 3% ГИПЕРИЗ	250	140	135	360
40	" " " "	310	100	125	500
60	" " " "	270	86	111	300

Как видно из результатов испытаний, практически сварка без прокладки вулканизирующих агентов осуществима для пленки, облученной до дозы 15—20 *Мрад*, но требуется более жесткий режим сварки. Наибольшее значение прочности шва достигается при использовании прокладки из необлученного полиэтилена, т. е. прочность шва приближается к прочности самой пленки ($\sigma = 120 - 150 \text{ кгс/см}^2$).

При повышении дозы облучения увеличивается значение вулканизирующих агентов по причине увеличения «сшитости» макромолекул полиэтилена, что в свою очередь требует химической сшивки во время сварки. На рис. 2 показано влияние

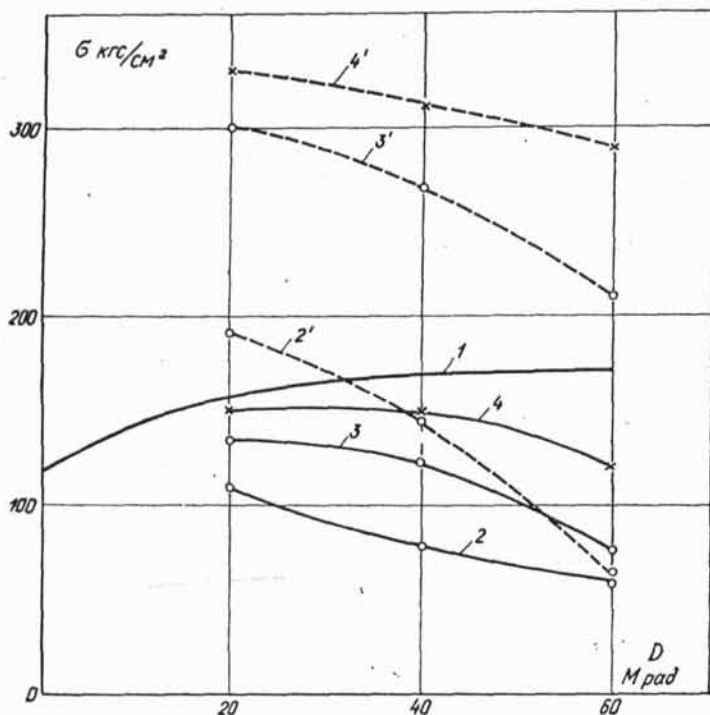


Рис. 2. Влияние дозы облучения на прочность сварного шва (пунктиром для пленки, ориентированной многоосно на 200 %):

1 — прочность пленки без шва, 2 — без прокладки, 3 — прокладка необлуч. ПЭ, 4 — прокладка необлуч. ПЭ, пропитанная 3% раствором гидроперекиси изопропилбензола (ГИПЕРИЗ).

дозы облучения на прочностные свойства сварного шва. Ориентация пленки также увеличивает прочность сварного шва; вероятно, эффект «памяти» при сварке способствует сцеплению и упрочнению межмолекулярных связей или отдельных областей кристаллической и аморфной части.

В итоге можно рекомендовать следующий режим сварки для облученной полиэтиленовой пленки:

время сварки — 24 сек;

время выдержки после сварки — 9 сек;

установка времени выравнителя тепла — 4 сек;

установка тепла (количество импульсов) 7 сек (280° С);

Для доз 15—20 *Мрад* целесообразно применение прокладки из необлученного полиэтилена (толщ. 30—50 мк). Для доз выше 40 *Мрад* — применять прокладку необлученного полиэтилена, пропитанной в 3% ГИПЕРИЗе.

Выводы

1. Показана возможность термоимпульсной сварки облученной полиэтиленовой пленки. Пленка, облученная до дозы 15—20 *Мрад*, требует более жесткий режим сварки по сравнению с необлученной. Прокладка необлученного полиэтилена и ориентация пленки увеличивает прочность сварного шва.

2. Пленка, облученная дозами более 40 *Мрад*, требует вулканизирующую прокладку необлученного полиэтилена, пропитанную в 3% растворе органических перекисей.

Поступило 28 IV 1971

Литература

1. Э. Э. Финкель и др. Радиационная химия и кабельная техника. М., Атомиздат, 1968.
2. А. Чарлзби. Ядерные излучения и полимеры. М., «Иностранная литература», 1962.
3. Патент США, № 2936261, 1960.

**МОДИФИКАЦИЯ
СВОЙСТВ
ПОЛИМЕРОВ**

Л. А. Хожевец, Л. А. Катишонок, В. Я. Калькис

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ И ТЕРМОУСАДКИ ПОЛИЭТИЛЕНОВОЙ ПЛЕНКИ НА КАЧЕСТВО ПЕЧАТНОГО ИЗОБРАЖЕНИЯ

Известно [1—3], что под влиянием радиационного облучения эксплуатационные свойства полиэтилена (ПЭ) значительно улучшаются. Повышается формоустойчивость изделий из ПЭ, возрастает стойкость полимера к старению и его склонность к ориентационным воздействиям [4]. Способность облученного полимера к усадке позволяет применять ПЭ пленки в качестве материала для промышленной упаковки, маркировка которой тесно связана с нанесением печатного изображения на ее поверхность.

Стабильность размера печатного изображения при усадочных явлениях зависит главным образом от структуры и свойств поверхности полимера. Последняя, в свою очередь, претерпевает изменения в зависимости от перестройки надмолекулярных образований ПЭ в процессах облучения, вытяжки и усадки.

Радиационная обработка ПЭ способствует увеличению аморфной фазы [5, 6], создавая тем самым предпосылки для усиления адгезионно-когезионных взаимодействий в системе ПЭ—краска [7]. Имеются данные о развитии под влиянием γ -облучения Co^{60} явлений деструкции, возникновении двойных связей и образовании долгоживущих радикалов [8]. Дальнейшее взаимодействие этих радикалов с кислородом воздуха приводит к появлению гидроксильных, карбонильных групп, которые способствуют увеличению полярности ПЭ [9]. В работах [10, 11] отмечено, что радиационное сшивание макромолекул ПЭ увеличивает проницаемость пленок для кислорода, азота и углекислого газа. Наряду с этим имеются сведения о механизме деформирования ПЭ пленок при их ориентации [12].

Цель настоящей работы — исследование влияния облучения ПЭ и последующей ориентации пленок на стабильность размера печатных изображений и их адгезию к поверхности полимера.

МЕТОДИКА

Для работы использовали ПЭ низкой плотности марки П-2070. Образцы пленок толщиной 80—100 мкм облучали на установке типа К-200 источником γ -облучения Co^{60} , интервал доз облучения 1—50 *Мрад*. Экспозицию осуществляли на воздухе и в вакууме (10^{-3} мм рт. ст.). Выдержка образцов в вакууме длилась в течение 20 суток. Ориентацию облученных пленок проводили растягиванием при температуре 96° в течение 5 мин. Первоначальная длина образцов увеличивалась в 2 раза. Затем на пленки наносили печатное изображение. Печать осуществляли на лабораторном пробопечатном станке РРД (ГДР) типоофсетным

способом. Использовали печатную краску для ПЭ марки БМ (СТУ 3613-131-65). Толщина красочного слоя составляла 5 ± 1 мкм. Термоусадку окрашенных образцов проводили при температуре $105-110^\circ$, время усадки — 5 мин. Усадка составляла 10, 25, 50, 75 и 100% от первоначальной длины образца.

Угол смачивания определяли согласно методике [13]. Адгезионно-когезионное взаимодействие печатной краски и полимерной подложки выявляли испытанием окрашенных образцов на истирание [14]. Инфракрасные спектры пленок ПЭ, облученных различными дозами ионизирующего излучения, снимали на спектрографе марки ИКС-14. Размеры печатного изображения фиксировали вдоль, поперек и по диагонали с помощью женеvской линейки (цена деления 0,015 мм).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты исследований свидетельствуют о зависимости угла смачивания (φ°) поверхности облученных пленок ПЭ от дозы γ -облучения. Из рис. 1 (1) следует, что с увеличением дозы от 10 до 50 Мрад φ пленок, облученных на воздухе, падает с 78 до 58° . Уменьшение значений φ° в основном характерно для образцов, экспонированных дозами 10—20 Мрад. Дальнейшее увеличение интенсивности облучения до 50 Мрад не вызывает изменений φ° .

Можно предположить, что при воздействии γ -лучами в ПЭ возникают и усиливаются в основном два процесса: образование долгоживущих радикалов, последующее взаимодействие которых с кислородом воздуха приводит к интенсивному окислению ПЭ, и возникновение двойных связей, способствующих сшивке и появлению пространственной сетки. При облучении полимера небольшими дозами (до 20 Мрад) усиливаются окислительные процессы, что приводит к резкому падению φ° , а при экспозиции ПЭ дозами 20—50 Мрад преобладают явления сшивки. Снятие ИК-спектров облученных образцов пленок подтверждает это предположение. Так, для ПЭ, облученного дозой 10 Мрад (рис. 2, а, 2'), характерно усиление поглощения в областях $1060-1080$ см^{-1} , $1717-1740$ см^{-1} , $3350-3450$ см^{-1} для групп С—О, С=О, ОН соответственно. Полярность поверхности ПЭ при этом значительно увеличивается, что косвенно проявляется в снижении значений φ° . Для образцов, экспонированных дозой 50 Мрад, в спектрах появляются и усиливаются полосы поглощения, характеризующие двойные связи винилиденового типа 966 см^{-1} , транс-винилиденового — 965 см^{-1} и двойные ненасыщенные винильные связи 910 см^{-1} (рис. 2, б, 2').

В этом случае суммарная полярность поверхности ПЭ облученных образцов не меняется и φ° приобретает постоянные значения.

Экспонирование образцов ПЭ в вакууме дает более сложную зависимость φ° от дозы γ -облучения (см. рис. 1, 2): при облучении дозами 5—15 Мрад угол смачивания φ° незначительно уменьшается. Это уменьшение φ° в данном режиме облучения, по-видимому, также объясняется развитием окислительных процессов в ПЭ после облучения об-

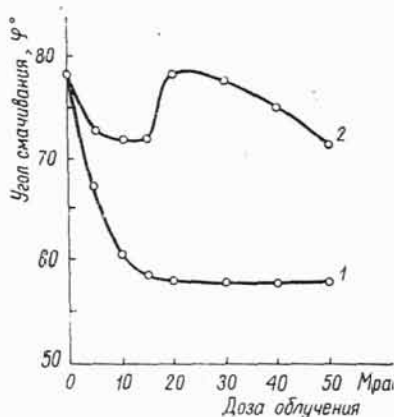


Рис. 1. Зависимость угла смачивания φ° поверхности пленок полиэтилена низкой плотности от дозы γ -излучения Co^{60} : 1 — на воздухе; 2 — в вакууме.

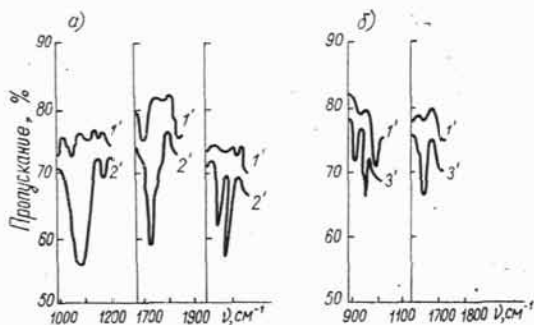


Рис. 2. Участки ИК-спектров необлученного (1') полиэтилена низкой плотности и облученного (2') дозами 10 Мрад (а) и 50 Мрад (б).

разцов. Облучение ПЭ в вакууме дозами 20—30 Мрад активизирует явления сшивки. Значения ϕ^0 при этом совпадают с показателями ϕ^0 для необлученных пленок ПЭ. С увеличением дозы облучения до 50 Мрад вновь наблюдается усиление окислительных процессов, связанных с существованием долгоживущих радикалов.

Изучение влияния термоусадки (ТУ) пленок ПЭ, облученных различными дозами γ -лучей, на адгезию печатной краски к поверхности полимера показало практическую независимость количества циклов на истирание (Q) у образцов, облученных в вакууме, от степени усадки (рис. 3, 1, 2, 3).

Это подтверждает предположение о том, что в этих условиях в ПЭ происходит в основном образование пространственной сетки, которая в меньшей степени способствует поляризации ПЭ.

Для образцов ПЭ, экспонированных на воздухе дозами 10—50 Мрад, Q имеет экстремальную зависимость от ТУ (4—6). С увеличением ТУ до 25% и более Q возрастает в 4 раза по сравнению с исходными значениями для необлученных образцов.

Оптимальными показателями адгезии обладают пленки ПЭ, облученные на воздухе дозой 20 Мрад и термоусажены на 25—30% (6). В этом интервале значений ТУ четкость печатного изображения укладывается в рамки допуска, предусмотренного для многокрасочной типоофсетной печати. Изменение в размерах печатного изображения (ΔL) для данного случая не превышает 0,3 мм (7). Повышение ТУ от 50 до 100% резко снижает четкость печатного изображения в выбранном интервале доз облучения.

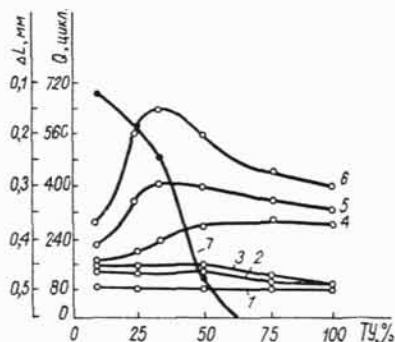


Рис. 3. Зависимость количества циклов на истирание (Q) (1—6) печатной краски, а также искажения размеров печатного изображения (ΔL) (7) от степени термоусадки (T_y). Дозы облучения — на воздухе: 1 — 10 Мрад; 2, 7 — 20 Мрад; 3 — 50 Мрад; в вакууме: 4 — 10 Мрад; 5 — 50 Мрад; 6 — 20 Мрад.

ВЫВОДЫ

1. Качество печатного изображения на пленке полиэтилена низкой плотности зависит от дозы γ -облучения Co^{60} и степени термоусадки облученных образцов.

2. Оптимальным условием для получения стабильного печатного изображения при типоофсетном способе печати на полиэтилене является облучение образцов полимера на воздухе дозой 15—20 *Мрад* с последующей термоусадкой до 25%.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Atchison G. J.* — *J. Polymer Sci.*, 1959, **35**, 557.
2. *Какимото Х., Ватанабэ М.* — *Сумитото дэки*, 1961, **75**, 35.
3. *Праведников А. Н., Медведев С. С.* — Труды I Всесоюзного совещания по радиационной химии, 1957. М., Изд-во АН СССР, 1958, 269.
4. *Mandelkern L., Roberts D. E., Diorio A. F., Posner A. S.* — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1959, **81**, 4148.
5. *Нарзулаев Б. Н., Коробенко Т. Д., Каримов С. Н., Марунов Р. А.* — *ДАН Таджикской ССР*, 1967, **10**, 21.
6. *Бах Н. А., Ванников А. В., Гришина А. Д.* Радиационная химия полимеров. М., «Наука», 1966, 263.
7. *Хожевец Л. А., Катишонок Л. А., Микельсон Ю. А.* — В кн.: Модификация полимерных материалов, вып. 2. Рига, 1969, 116.
8. *Charlesuy A., Armin E., Gallagher L.* — *Int. J. Appl. Rad. Isot.*, 1958, **3**, 226.
9. *Baskett A. C., Miller C. W.* — *Nature*, 1954, **174**, 364.
10. *Чмутов К. В., Финкель Е. Е.* — *ЖФХ*, 1959, **33**, 93.
11. *Chapiro A.* — *J. Polymer Sci.*, 1958, **29**, 321.
12. *Ikujiro U., Morioka I.* — *Japan Plast. Age*, 1965, **5**, 16.
13. *Берлин А. А., Басин В. Е.* Основы адгезии полимеров. М., «Химия», 1969, 41.
14. ГОСТ 5202—67, прибор ИМП.

УДК 667.526.4 : 678.742.2

Л. А. ХОЖЕВЕЦ, Л. А. КАТИШОНОК, В. Я. КАЛЬҚИС

К ВОПРОСУ О СОРБЦИИ КРАСКИ НА АЛКИДНЫХ ОЛИФАХ ПРИ ПЕЧАТИ НА ПОЛИЭТИЛЕНЕ

При окрашивании поверхности полиэтилена (ПЭ) красителями, имеющими сродство с полимерной подложкой, наблюдается диффузия компонентов краски в ПЭ [1].

Это определяет характер адгезии в системе полимер—краска [2, 3]. Ранее [4, 5] нами было установлено, что адгезия к ПЭ печатной краски на базе алкидных олиф зависит как от состава краски, так и от технологических параметров изготовления ПЭ пленки.

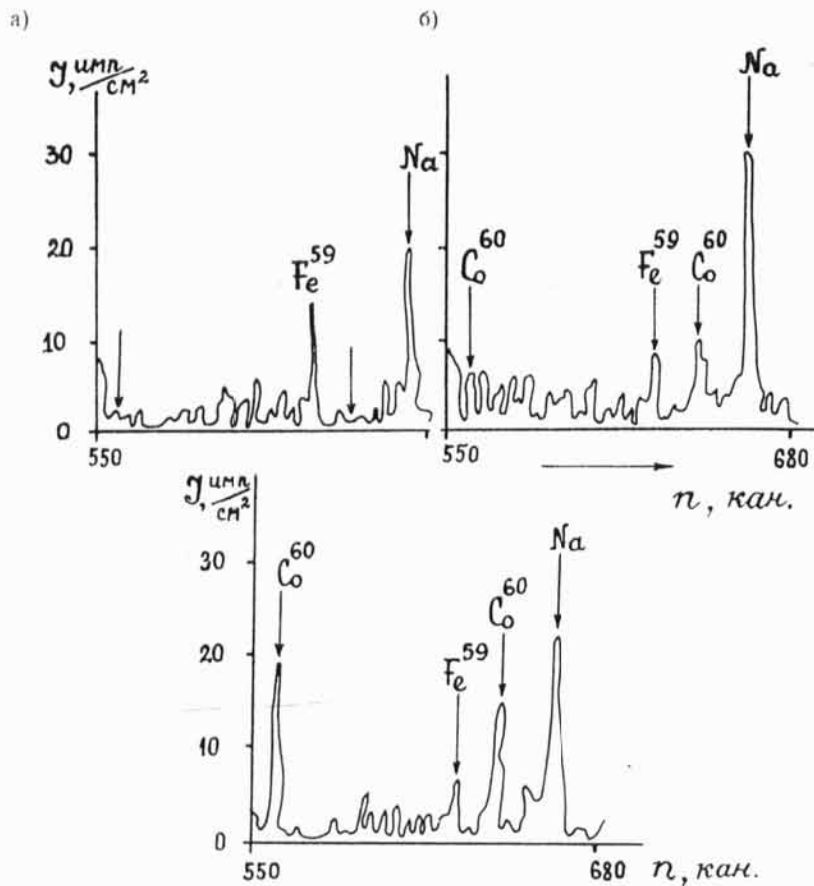
В данной работе представлены результаты исследования сорбции компонентов указанной краски ПЭ пленкой при формировании красочного изображения.

Наблюдение за процессом адсорбции осуществляли с помощью меченых атомов. Метод меченых атомов широко применяется в практике исследований полимерных материалов.

Так, в работах [6, 7] отмечено, что интенсивность излучения радиоактивного вещества, нанесенного на поверхность ПЭ, уменьшается вследствие поглощения радиации полимером.

Для изучения процесса сорбции печатной краски на ПЭ использовали радиоактивный Co^{57} ($T_{1/2} = 270$ дн, $E_{\gamma} = \begin{matrix} 0,13/31 \\ 0,12/197 \end{matrix}$ KeV), который вводили в красящий состав в виде $Co^{*}Cl_2$ совместно с нафтенатно-кобальтовым сиккативом. Приготовленную краску наносили на ПЭ при помощи машины марки ППД (ГДР) при постоянных параметрах печати. Образцы ПЭ шириной 16 мм и длиной 100 мм, вырезали из промышленной пленки ПЭ низкой плотности — ПЭ-20-40-Т. Подготовку поверхности ПЭ проводили обработкой пленок γ -излучением Co^{60} на установке РХ- γ -30. Образцы облучали на воздухе или в вакууме ($10^{-2} \div 10^{-3}$ мм рт. ст.) дозами от 1 до 25 Мрад. Интенсивность излучения ПЭ образцов после окрашивания измеряли радиометром ПП-12 при рабочем напряжении 1,8 кВ. По этой интенсивности судили об интегральной адсорбции радио-

активных компонентов. Замеряли интенсивность излучения свежеокрашенных образцов и после воздушной сушки в течение 24 часов. После чего методом расслаивания (ГОСТ 9956—62) определяли адгезию печатной краски к поверхности ПЭ пленок.



Р и с. 1. Энергетические спектры образцов полиэтилена:
 а) без контакта с кобальтовым субстратом,
 б) необлученного,
 в) облученного дозой 20 Мрад и контактированных с кобальтовым субстратом.

Испытания проводили на разрывной машине РМИ-5 при скорости движения зажимов 5 мм/мин и угле расслаивания 180°.

Фиксировали интенсивность излучения образцов ПЭ со следами краски при смешанном типе отрыва; затем удаляли следы краски промывкой образцов в бензине и спирте, и вновь измеряли активность подложки. Найденные величины остаточной активности образцов ПЭ (после удаления основного слоя, а также после смывки следов краски) относили к исходной активности окрашенной пленки и вычисляли соответственно коэффициенты K_1 и K_2 . Выясняли зависимость K_1 и K_2 от дозы облучения при подготовке поверхности образцов под окрашивание и от среды, в которой осуществляли подготовку поверхности.

Способность ионов кобальта сорбироваться полиэтиленом при его непосредственном контакте с кобальтовым субстратом определяли снятием энергетических спектров на анализаторе LP-48-40. Количественный активационный анализ проводили с помощью анализатора АИ-100 (рис. 1).

Из рис. 1 видно, что в результате контакта ПЭ с кобальтовым субстратом на энергетических спектрах (рис. 1а) наблюдается появление максимумов активности. Это свидетельствует о переходе ионов Co^* на ПЭ пленку.

При сравнении энергетических спектров необлученного ПЭ (рис. 1б) и облученного дозой 20 Мрад (рис. 1в) можно отметить увеличение интенсивности проникновения ионов Co^* в облученные образцы ПЭ, что характеризуется повышением максимума интенсивности, найденного в каналах 567 и 643 (рис. 1в).

В таблице 1 дана оценка процесса адсорбции полиэтиленом

Таблица 1

Активность полиэтилена после контакта с Co^* субстратом

№	Образец	Количество импульсов	Время, мин.	Количество импульсов, мин.	Количество Co^* , г	Площадь контакта, см ²	Количество Co^* , г/см ²
1	Эталон кобальта	4037	2	2019	0,0320	—	—
2	ПЭ необлуч.	2131	50	43	0,0007	3,2	0,0002
3	ПЭ облуч., 20 Мрад	1391	10	139	0,0022	3,2	0,0007

радиоактивного Co^{57} . Результаты показывают, что количество ионов Co^{57} , перешедших на ПЭ пленку, облученную дозой 20 Мрад, на $0,0005 \text{ г/см}^2$ больше по сравнению с необлученным образцом полиэтилена.

Увеличение интенсивности проникновения ионов Co^{57} в обработанную поверхность ПЭ пленок, по-видимому, объясняется активностью подложки вследствие радиационного облучения.

Результаты, представленные на рис. 2, соответствуют данным прочности на расслаивание (σ) слоя краски от ПЭ подложки. Следует отметить, что значения σ возрастают по мере увеличения поглощенной дозы излучения образцами ПЭ до 25 Мрад.

При этом показатели σ ПЭ пленок, облученных на воздухе (кривая 1), почти в два раза выше, по сравнению с σ ПЭ образцов, облученных в вакууме (кривая 2).

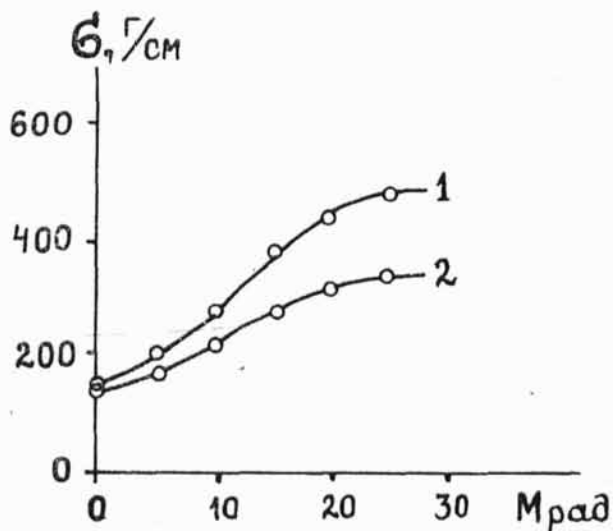
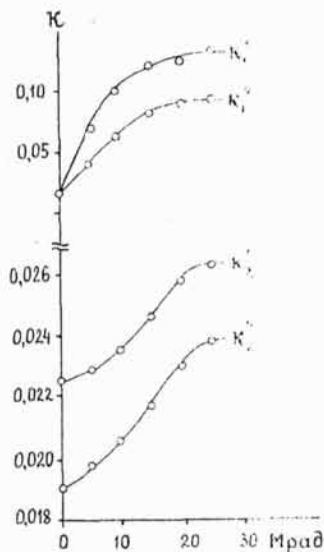


Рис. 2. Зависимость прочности сцепления красочного слоя с поверхностью полиэтилена от дозы облучения полимера: 1 — воздух, 2 — вакуум.

Измерение активности ПЭ подложки после снятия красочного слоя подтверждает данные по адгезии краски к полимеру (рис. 3).

Рис. 3. Зависимость коэффициента активности (K_1 и K_2) от дозы облучения полиэтилена:
 K'_1, K'_2 — на воздухе,
 K''_1, K''_2 — в вакууме.



Ход кривых, соответствующих активности поверхности ПЭ пленок после разрушения слоя краски (K_1 и K_2), аналогичен кривым изменения σ от дозы облучения. Как и следовало ожидать, значения K'_1 и K''_1 активности ПЭ подложек после снятия основного слоя краски в несколько раз больше активности K'_2 и K''_2 после удаления следов краски органическими растворителями. Из рис. 3 следует так же, что с увеличением дозы облучения повышается способность краски сорбироваться ПЭ. Причем сорбция у пленок, обработанных на воздухе, превышает таковую для образцов, облученных в вакууме.

На основании полученных данных можно предположить, что сорбция компонентов краски полиэтиленом является сложным процессом. На первой стадии окрашивания происходит смачивание и растекание краски по поверхности ПЭ пленок. Это обусловлено как реологией красящего состава, так и микрорельефом поверхности ПЭ. Закрепление краски происходит в основном в тех местах поверхности подложки,

которые включают полярные группы и связаны с радиационно-химическими изменениями в структуре полимера.

В результате взаимодействия полярных групп компонентов краски с активными центрами на поверхности ПЭ пленок может иметь место химическая адсорбция. Проникновение составляющих краски в полимерную подложку связано также с диффузией молекул краски в поверхностные слои полимера.

Выводы

1. Введением радиоактивного Co^{57} в состав печатной краски на алкидных олифах показано, что адгезия красящего состава к полиэтилену зависит от сорбции полярных компонентов краски на поверхностные слои полимера.

2. Найдено, что с повышением дозы γ -облучения полиэтиленовых пленок при их предварительной обработке до 25 Мрад адгезия краски к полимеру возрастает на 200 г/см.

Литература

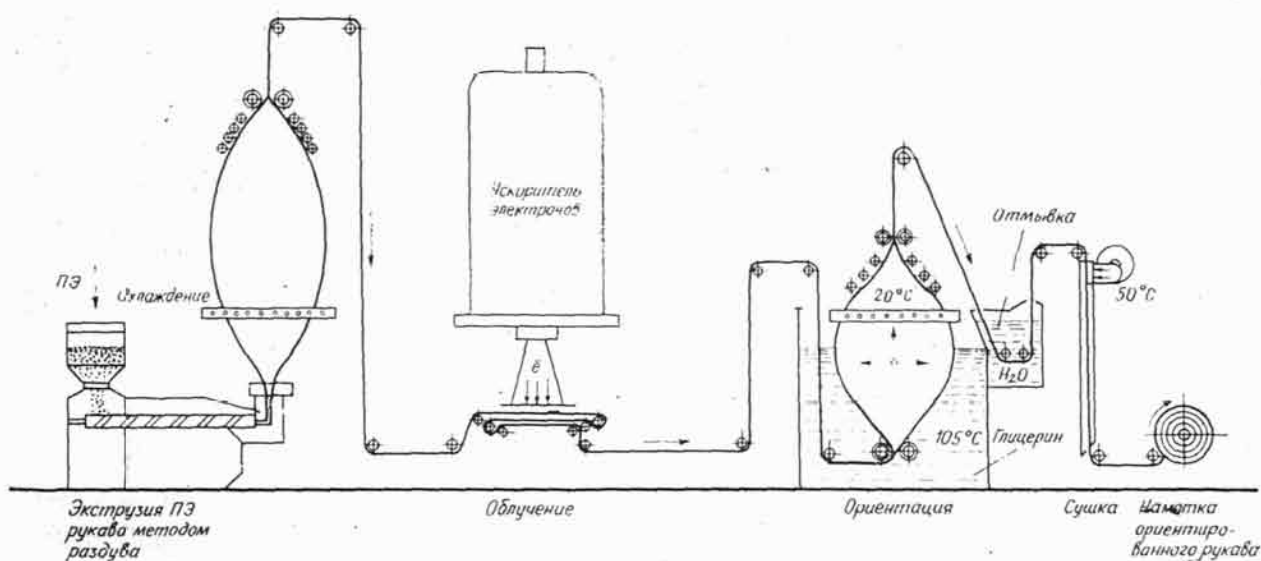
1. Япон. пат., кл. 116ВЗ (С 09) № 26131, 1970, РЖХ 11С 1060П, 1972.
2. Маркин Ю. И., Воюцкий С. С. Адгезия различных эластомеров к меди и железу. — В кн.: Адгезия полимеров. М., Изд. АН СССР, 1963, с. 23.
3. Слюхару Цутаму. Способность поверхности изделий из полимерных материалов воспринимать типографскую печать, Когё дзайрё. Eng. Mater, 1971, 19, № 13, 51.
4. Хожевец Л. А., Катешонок Л. А. Влияние микрорельефа поверхности полиэтиленовых пленок на адгезию печатной краски. Печатные процессы. Вып. 4, ЦБНТИ, 1970, (6), 5.
5. Хожевец Л. А., Катешонок Л. А., Микельсон Ю. А. Печать на полиолефинах. — В кн.: Модификация полимерных материалов. Вып. 2, Рига, «Зинатне», 1969, с. 116.
6. G. G. A. Bohm, I. Polymer Sci, 1967, N 5, № 4, 639.
7. F. Grafmüller, E. Huseman, I. Appl. Polymer Sci, 1960, 33, 1323.



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ ЛАТВИЙСКОЙ ССР

УНИВЕРСИТЕТ ВЕТЕДИНАРИИ И ЖИВОТНОВОДСТВА
ИМ. П. СТУЧКИ

Разработка технологии для опытного производства радиационно-химически модифицированной термоусаживаемой пленки «Термоплен»



Реализация «эффекта памяти» или способности к термоусадке предварительно ориентированной облученной полиэтиленовой пленки открывает возможность получения пленок оригинального типа с целью применения их в качестве герметичных упаковок, плотно обтягивающих изделий, иногда без применения клея или сварки.

Годовой экономический эффект от применения 1 тонны пленки «Термоплен» составит не менее 10 тыс. руб.

Решением Министерства намечен ввод в эксплуатацию опытно-промышленной установки по производству термоусаживаемой пленки «Термоплен» на Загорском опытном заводе в 1974 году.

Разработано:

- НПО «Пластик», г. Москва, лаборатория радиационной модификации полимеров,
- Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государственный университет им. П. Стучки, кафедра физической химии химического факультета,
- Ордена Трудового Красного Знамени Институт химии древесины АН Латвийской ССР, лаборатория радиационной химии.



Описание технологического процесса

Процесс получения радиационно-химически модифицированной (РХМ) термоусаживаемой полиэтиленовой (ПЭ) пленки состоит из следующих основных этапов (см. схему):

1. Экструзия ПЭ рукава методом раздува.
2. Облучение рукава ускоренными электронами до определенной поглощенной дозы.
3. Пневматическая ориентационная вытяжка облученного рукава (в продольном направлении 2,5:1 — за счет разности скоростей сплющивающих рукав питающих и растягивающих валков, в поперечном 2,5:1 — за счет давления воздуха, надутого в рукав в промежутке между питающими и растягивающими парами валков).
4. Намотка пленки в рулоны.
5. Упаковка, маркировка и хранение готовой продукции.

Процесс ориентации происходит в области температур T , близких к температуре плавления $T_{пл}$ полимера. Резкое охлаждение рукава в вытянутом состоянии способствует ориентационному упорядочению шнитой в процессе облучения структуры, что позволяет придать пленке и зафиксировать вновь образованную форму на неограниченное время (поперечные связи при этом находятся в напряженном состоянии).

При повторном нагреве такого вытянутого рукава до $T > T_{пл}$ вследствие релаксации напряжений в поперечных связях первоначальная конформация молекул и форма изделия восстанавливается (усадка на 80—90%). Это и есть «эффект памяти», который используется для получения герметичных упаковок, при этом пленка плотно обтягивает предмет по всей его форме, в ряде случаев имитируя лаковое покрытие.

Применение термоусаживаемой пленки «Термоплен»

- Замена картонной, бумажной, пергаментной и др. тары для упаковки продуктов питания всякого рода, косметических и медицинских препаратов, изделий легкой промышленности, игрушек, посуды, текстильных изделий и др.
- Герметизация стеклянной тары (для пищевой и медицинской промышленности).
- Упаковка радиодеталей и др. изделий электронной промышленности.
- Упаковка машиностроительных изделий (замена масляных покрытий при герметичной упаковке).
- Упаковка строительных изделий (профильное покрытие оконных рам, различных блоков и др.).
- Электроизоляционная усаживаемая лента для монтажных проводов, кабелей и др.
- Коррозионно-стойкая герметизация труб в сантехнике и использование ее для др. нужд.

Основные свойства радиационно-химически модифицированной термоусаживаемой полиэтиленовой пленки (исходное сырье ПЭ низкой плотности марки 108—02020)

№	Показатели	Необлученная ПЭ пленка	РХМ термоусаживаемая ПЭ пленка
1.	Предел прочности при растяжении, кгс/см ²	120—150	600—800
2.	Относительное удлинение, %	500—600	280—300
3.	Теплостойкость, °С	плавиться при 104—110°С	не плавится, выдерживает длительную эксплуатацию при 100—120°С
4.	Гель-фракция (нерастворимая в кипящих органических растворителях часть), %	0	65—70
5.	Стойкость к растрескиванию	не устойчива	полностью устойчива в атмосферных условиях и в агрессивных жидкостях
6.	Паропроницаемость, г/м ²	8—16	2
7.	Воздухопроницаемость, $\frac{\text{см}^3 \cdot \text{см}}{\text{см}^2 \cdot \text{мин} \cdot \text{мм рт. ст.}}$	5 · 10 ⁻⁵	2 · 10 ⁻⁶
8.	Тангенс угла диэлектрических потерь	0,0015—0,00025	0,0015—0,00025
9.	Морозостойкость, °С	—40	—40
10.	Сила усадки, кгс/см ²	1—2 1 70	10—30 10—30

Авторы:

канд. хим. наук В. КАЛЬКИС

канд. техн. наук Э. РАЯВЭЭ

канд. хим. наук В. ПЕРЕПЕЛКИН

ОТДЕЛЕНИЕ ОБЩЕЙ И ТЕХНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР
НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ХИМИИ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИИ
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДРЕВЕСИНЫ АН ЛАТВИЙСКОЙ ССР
ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Л. Я. КАРПОВА
МХП СССР

ШКОЛА ПО РАДИАЦИОННОМУ
МОДИФИЦИРОВАНИЮ ПОЛИОЛЕФИНОВ

Тезисы лекций

г. Рига, 24 сент. — 6 окт. 1972 г.

В. Я. Калькис

РАДИАЦИОННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ МОДИФИЦИРОВАНИЯ
ПОЛИОЛЕФИНОВОЙ ТЕРМОУСАЖИВАЕМОЙ ПЛЕНКИ

I. Свойства термоусаживаемой полиэтиленовой пленки и её применение.

Известно, что путем воздействия ионизирующего излучения на полиэтилен (ПЭ) при определенных условиях можно улучшить ряд физико-химических свойств, в частности, термостойкость и химическую стойкость. Большой интерес представляет и то, что радиационно-химически сшитый ПЭ приобретает характерные релаксационные свойства - "эффект памяти" или способность к термоусадке после предварительной ориентации. Это открывает возможность для организации в народном хозяйстве производства полиэтиленовых пленок оригинального типа с целью применения их в качестве упаковок, в том числе герметичных, в ряде случаев без применения клея или сварки.

Рассмотрены на примере облученной полиэтиленовой пленки её релаксационные свойства в зависимости от условий деформирования и радиационного модифицирования. Оптимальные параметры деформирования ПЭ пленки низкой плотности находятся в пределах 90-100 °С, релаксации при 105-110 °С и мало зависят от поглощенной дозы в интервале 18-20 Мрад.

Приведены некоторые практически важные свойства облу-

ченных и ориентированных полиолефиновых пленок ; в частности , газопроницаемость , растворимость , напряжение усадки и свариваемость . Показаны также методы упаковки в термоусаживаемую пленку и применения её в некоторых отраслях промышленности : машиностроительной , пищевой , рыбной , радиоэлектронной и др.

2. Технология производства термоусаживаемой полиолефиновой пленки с применением сильноточных ускорителей электронов .

Технологический процесс изготовления радиационно-модифицированной термоусаживаемой пленки состоит из следующих этапов :

1. Транспортировка сырья к технологической линии ;
2. Экструзия полиэтиленового рукава ;
3. Облучение пленки ускоренными электронами ;
4. Отжиг и охлаждение облученной пленки ;
5. Двухосная пневматическая вытяжка полиэтиленового рукава ;
6. Намотка пленки в рулоны ;
7. Резка пленочного рукава на полотна различной ширины ;
8. Упаковка , маркировка и хранение готовой продукции.

Кратко рассмотрены принципы облучения пленочных материалов на ускорителях электронов , в том числе методы протяжки пленки под пучком , вопросы радиационного нагрева и др. Изложен принцип пневматической двухосной ориентации облученной пленки и рассмотрена конструкция конкретной промышлен-

ной установки. Вытяжка облученной пленки происходит в ванне с глицерином, где происходит разрыв пленки. Пройдя герметизирующую пару валков, разоволаживая в ванне, рукав направляется вверх, образуя воздушный пузырь, ограничиваемый верхними тянущими валками. Поперечная ориентация пленки (2,5:1) обеспечивается давлением воздуха внутри пузыря, а продольная вытяжка (2,5:1) производится за счет разности скоростей верхних и нижних тянущих валков.

3. Радиационное модифицирование полиолефиновой пленки на мощных источниках гамма-излучения.

Облучение полимеров, в частности, пленочных полиолефиновых материалов, требует решения целого комплекса задач, связанных:

- с выбором типа облучателя, его размеров;
- с выбором носителя активности;
- с выбором определенных мощностей поглощенных доз в реакционном объеме определенного размера, обеспечивающих равномерность облучения;
- с решением вопросов теплоотвода и среды;
- с решением методов транспортировки облучаемой продукции и др.

Приведены некоторые примеры зарубежных и отечественных РХУ, используемых для облучения полимеров. Более подробно рассмотрена возможность использования индизельских радиационных конуэров в целях радиационного модифицирования полиэтиленовой пленки. Показана перспектива использования больших ко-

аксиальных цилиндрических и плоскостных облучателей. Рассмотрен вариант технологической линии для облучения пленки в контейнерах с использованием цилиндрических облучателей.

Кратко рассмотрена экономика радиационного модифицирования полиолефиновой пленки на различных типов источников излучения .

Литература

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры . М., Изд. иностр. лит., 1962 .
2. Финкель Э.Э., Лещенко С.С., Брагинский Р.П. Радиационная химия и кабельная техника . М., Атомиздат, 1968.
3. Charlesby A. *Nucleonics* , 1956, 14, 82.
4. Balazs C. *Mod. Packaging* , 1964, 37, 151.
5. ЭИ Тара и упаковка , 1967 , 8 , 83 .
6. Брегер А.Х. и др. Основы радиационно-химического аппаратуростроения . М., Атомиздат, 1967 .

При повторном нагреве такого ориентированного изделия до $T > T_{пл}$ вследствие релаксации напряжений форма изделия восстанавливается. Это и есть "эффект памяти", который используется для получения герметических соединений трубопроводов или надежной фиксации разных товаров. "ТЕРМОБАН" имеет повышенную (2-3 раза) прочность по сравнению с необлученным полиэтиленом и силу усадки, достаточную для полной герметизации соединения.

Применение термоусаживаемых изделий "ТЕРМОБАН"

- Герметизация жестяных воздухопроводов.
- Соединение и герметизация малонапорных трубопроводов из разных материалов.
- Пакетирование и стяжка различных изделий.
- Электроизоляционная термоусаживаемая лента.



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СОВЕТА МИНИСТРОВ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 538559

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет Совета Министров СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство

КАЛЬКИСУ Валдису Яновичу
и другим, указанным в описании

на изобретение "Изоляционная композиция"

в соответствии с описанием изобретения и приведенной в нем формулой,
по заявке № 2176847 с приоритетом от 12 сентября 1975г.
заявитель изобретения:

Зарегистрировано в Государственном реестре
изобретений Союза ССР

13 августа 1976г.

Действие авторского свидетельства распро-
страняется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Госкомитета
Начальник отдела

[Handwritten signature]
[Handwritten signature]

Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
всех Министров СССР
делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

(11) 538559

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву -

(22) Заявлено 12.09.75 (21) 2176847/05

с присоединением заявки № -

(23) Приоритет -

(43) Опубликовано - Бюллетень № -

(45) Дата опубликования описания -

(51) М. Кл.²

G 08 L 23/06

G 08 L 27/I2

(53) УДК 678.742.2.048

(088.8)

Авторы
изобретения

Р.В.Торнер, О.М.Панадий, В.Я.Калькис, Р.П.Брагинский,
Э.Э.Финкель, С.И.Наумкина и Л.К.Долгина

Заявитель

(54) ИЗОЛЯЦИОННАЯ КОМПОЗИЦИЯ

Изобретение касается получения изоляционных композиций на основе полиэтилена низкой плотности для последующего радиационного сшивания, предназначенных для изготовления электроизоляционных изделий, длительно работающих под нагрузкой при повышенных температурах.

Известны различные изоляционные композиции на основе полиэтилена низкой плотности, применяемые для изоляции кабельных изделий [1]. Указанные композиции недостаточно теплостойки и изделия из них могут эксплуатироваться при температуре не выше + 80°C. Известно, что теплостойкость композиций на основе полиэтилена можно повысить путем радиационного сшивания [2,3]. Однако температура эксплуатации изделий повышается в данном случае не более чем на 20°C.

Теплостойкость радиационноспитых кабельных изделий на основе полиэтилена низкой плотности можно повысить введением в них стабилизирующих систем, включающих фосфит П-24 и 2,2^I - метилен-бис-(4-метил-6-трет-бутилфенол) [3]. Такие композиции широко применяются для изоляции терморационно-стойких проводов, работающих при 150^oC. Однако эти композиции не могут быть использованы для изоляции изделий, длительно работающих под нагрузкой при повышенных температурах, так как их стойкость к деформации в этих условиях недостаточная.

С целью устранения указанного недостатка в эту стабилизированную композицию дополнительно вводят политетрафторэтилен и сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом в соотношении 0,97 : I - I:0,94. При этом содержание компонентов в композиции (в вес.%) следующие:

Политетрафторэтилен	2,5 - 3,5
Сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом	2,5 - 3,5
Термостабилизатор	4,4 - 4,6
Полиэтилен низкой плотности	Остальное

В таблице приведены физико-механические свойства изоляционных композиций на основе полиэтилена низкой плотности, стабилизированной фосфитом П-24 и 2,2^I - метилен-бис-(4-метил-6- трет-бутилфенолом), с разделанной и совместной добавкой политетрафторэтилена с винилиденфторидом.

Композиция	Компонент, вес. %				Соотношение добавок	Физико-механические свойства	
	политетрафторэтилен	сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом	термостабилизатор	полиэтилен		прочность, %	разрушающее напряжение при растяжении, кгс/см ²
По прототипу	-	-	4,8	95,2	-	67	5,0
С добавкой политетрафторэтилена	1	-	4,7	94,3	-	55	5,1
	2	-	4,6	93,4	-	48	7,5
	3	-	4,6	92,4	-	42	9,6
	4	-	4,5	91,5	-	37	8,7
	5	-	4,5	90,5	-	34	7,3
С добавкой сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом	-	1	4,7	94,3	-	61,0	4,2
	-	2	4,6	93,4	-	55,5	4,5
	-	3	4,6	92,4	-	56	4,9
	-	4	4,5	91,5	-	58	5,2
	-	5	4,5	90,5	-	55	5,3
	-	6	4,5	89,5	-	65	5,5
С добавкой политетрафторэтилена и сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом (предлагаемая)	1	1	4,6	93,4	1:1	65	5,0
	2	2	4,5	91,5	1:1	45	7,0
	3	3	4,5	89,5	1:1	30	12,0
	4	4	4,4	87,6	1:1	38	7,2
	5	5	4,4	85,6	1:1	35	7,35

То же	0,9	1	4,6	93,5	0,9:1	65	4,9
"	1,8	2	4,5	91,7	0,9:1	50	6,5
"	2,7	3	4,5	89,8	0,9:1	40	9,0
"	3,6	4	4,4	88,8	0,9:1	43	7,8
"	4,5	5	4,4	86,1	0,9:1	40	7,4
"	1	0,9	4,6	93,5	1:0,9	64	5,0
"	2	1,8	4,5	91,7	1:0,9	63	7,1
"	3	2,7	4,5	89,8	1:0,9	34	9,0
"	4	3,6	4,4	88,0	1:0,9	36	7,5
"	5	4,5	4,4	86,1	1:0,9	34	7,5
"	0,97	1	4,6	93,43	0,97:1	65	4,8
"	1,94	2	4,5	91,56	0,97:1	52	6,9
"	2,91	3	4,5	89,59	0,97:1	42	9,85
"	3,88	4	4,4	87,72	0,97:1	43	8,9
"	4,85	5	4,4	85,75	0,97:1	40	7,6
"	1	0,94	4,6	93,46	1:0,94	63	5,0
"	2	1,88	4,5	91,62	1:0,94	63	7,1
"	3	2,82	4,5	89,68	1:0,94	34	10,0
"	4	3,76	4,4	87,84	1:0,94	36	8,5
"	5	4,70	4,4	85,9	1:0,94	34	7,5
"	1,2	1	4,6	93,2	1,2:1	60	5,8
"	2,4	2	4,5	90,9	1,2:1	43	8,1
"	3,6	3	4,5	88,9	1,2:1	32	9,0
"	4,8	4	4,4	86,8	1,2:1	33	7,3
"	1	1,2	4,6	93,2	1:1,2	63	5,2
"	2	2,4	4,5	91,1	1:1,2	43	7,3
"	3	3,6	4,5	88,9	1:1,2	35	10,5
"	4	4,8	4,4	86,8	1:1,2	40	8,0

5.

То же	1,2	0,8	4,6	93,4	1,5:1	60	5,4
	3	2	4,5	90,5	1,5:1	35	10,5
	4,8	3,2	4,6	87,4	1,5:1	37	8,1
	5,4	36,6	4,4	86,6	1,5:1	40	7,5
—“—	0,8	1,2	4,6	93,4	1:1,5	64	5,0
	2	3	4,5	90,5	1:1,5	48	7,4
	3,2	4,8	4,5	87,5	1:1,5	37	9,2
	4	6	4,6	85,4	1:1,5	38	8,3

Как следует из таблицы, введение в композицию только политetraфторэтилена до 3% приводит к разному увеличению разрушающего напряжения при растяжении при температуре 140°C — до 9,6 кгс/см² в то время, как для композиции по прототипу оно составляет 5 кгс/см². Дальнейшее увеличение содержания политetraфторэтилена снижает разрушающее напряжение при растяжении. При введении от 1 до 5% политetraфторэтилена стойкость к продавливанию снижается с 67 до 34%.

Введение в композицию только сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом изменяет значения разрушающего напряжения и стойкости к продавливанию незначительно.

Композиции, содержащие политetraфторэтилен и сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом в соотношениях 0,9:1, 1:0,9, 1,2:1, 1:1,2, 1:1,5, 1,5:1, имеют свойства такие же или несколько худшие, чем свойства композиций, содержащих только политetraфторэтилен.

При соотношении политetraфторэтилена и сополимера гексафторпропилена с винилиденфторидом 0,97:1 и 1:0,94 и содержании каждой из добавок в пределах 2,5 — 3,5% по весу физико-механические свойства композиций несколько выше, чем

свойства композиций, включающих только политетрафторэтилен.

Композиция, содержащая указанные добавки в соотношении 1:1 при суммарном содержании их 6%, выгодно отличается от всех исследованных композиций - имеет самый низкий процент продавливания (30%) и самое высокое значение разрушающего напряжения при растяжении при температуре $140 \pm 5^\circ\text{C}$ (12 кгс/см^2).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

Изоляционная композиция на основе полиэтилена низкой плотности, содержащая термостабилизатор в виде смеси соединений фосфита П-24 и 2,2^I - метиленбис - (4-метил-6-трет-бутилфенола), отличающаяся тем, что, с целью повышения стойкости к деформации при повышенных температурах радиационнооблученных изделий, она дополнительно содержит политетрафторэтилен и сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом в соотношении 0,97 : I - I : 0,94 при следующем содержании компонентов (в вес.%):

Политетрафторэтилен	2,5 - 3,5
Сополимер гексафторпропилена с винилиденфторидом	2,5 - 3,5
Термостабилизатор	4,4 - 4,6
Полиэтилен низкой плотности	Остальное

Источники информации, принятые во внимание при экспертизе:

1. ГОСТ 16336-70 "Композиции полиэтилена для кабельной промышленности", М., СтандартГиз, 1970 г.

2. Патент Японии № 49-1301, кл.25(I) С III.II, 1974 г.

3. ТУ 6.05-1678-74 "Композиции полиэтилена низкой плотности для последующего радиационного модифицирования" (прототип)

Редактор *Чшакова*

ано к печати 8. 10. 76. Заказ № *4929* Тираж *13* экз.
оцетельно-полиграфическое предприятие "Патент", Березниковская наб. 24

СЧЕТКА О ВЫПЛАТЕ ПОЩИТЕЛЬНОГО И АВТОРСКОГО ВОЗНАГРАЖДЕНИЯ

№№ п/п.	Наименование предприятия и организации, выплачившей вознаграждение	Виды вознаграждения	Сумма экономии, из которой определено вознаграждение		Общая сумма вознаграждения за данное изобретение		Сумма вознаграждения, выплаченная данному автору		Дата, роспись уполномоченного лица
			руб.	коп.	руб.	коп.	руб.	коп.	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	УПРАВЛЕНИЕ ПО ОХРАНЕ ПРАВ ИЗОБРЕТЕТЕЛЕЙ И ПОСРЕДСТВОМ ИЗОБРАТЕЛЬНОЙ ВЫПЛАТЫ ВОЗНАГРАЖДЕНИЯ Москворецкая СОС-47 Москва 125053 Раушен. д набережная 4	Авторские вознаграждения	-		1620	-	231	43	19.11.79 (Ген.)
2									
3									
4									
5									
6									
7									

ПРИМЕЧАНИЕ. Сумма единовременного поощительного вознаграждения, выплаченная автору, подлежит удержанию при выплате авторского вознаграждения по результатам внедрения изобретения.

УДК 542.63:532.685:678.742

А. М. Грантсбергс, В. Я. Калькис

МЕТОД КОМПЛЕКСНОГО ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ ДВУХКОМПОНЕНТНОГО ПЕНЕТРАНТА ПОЛИМЕРАМИ С ПОМОЩЬЮ МЕЧЕННЫХ АТОМОВ

Латвийский университет им. П. Стучки

Поступило 22. XI 1976 года

Существует ряд способов исследования сорбции отдельных пенетрантов полимерами [1—4], но отсутствуют хорошие методики для одновременного определения сорбции отдельных компонентов двухкомпонентного пенетранта, в особенности, когда компоненты химически связаны, например, в системе электролит—вода. Существующие методы (например, гравиметрический) позволяют определить либо суммарную сорбцию всех компонентов, либо сорбцию одного компонента пенетранта (например, измерением электропроводности), но эти данные не позволяют выяснить взаимодействие компонентов пенетранта в процессе диффузии.

Проведенные на одном и том же образце измерения методами гравиметрическим и радиоактивных индикаторов дают более полные сведения о взаимодействии отдельных компонентов пенетранта в процессе сорбции. При этом гравиметрический метод дает общее количество сорбированного пенетранта, а радиоактивная метка одного или нескольких компонентов при подборе соответствующих изотопов с достаточной большим временем жизни, определенным видом и энергией излучения позволяет количественно определить их в исследуемом образце. Количество другого компонента находят с помощью математического пересчета.

В качестве примера рассмотрим измерения при исследовании сорбции полимером системы $\text{HCl} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Как радиоактивная метка использовалась соляная кислота, содержащая изотоп Cl^{36} (период полураспада $T_{1/2} = 0,44 \cdot 10^6$ лет, β -излучение с энергией $E = 0,7$ МэВ). Сорбция $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ образцом проводилась из рабочего раствора соляной кислоты с заданной концентрацией, приготавливаемого добавлением радиоактивного раствора концентрированной HCl по удельной активности $10^{-4}—10^{-2}$ мкК/мл (соответствует 10 000—30 000 имп./мин·мл при измерении с торцовым счетчиком СИ-3-Б на приборе ПП-16).

Для получения кинетической кривой сорбции образец через определенные промежутки времени вынимался из рабочего раствора-пенетранта, ополаскивался водой* для удаления с поверхности несорбированной соляной кислоты и просушивался фильтровальной бумагой. После взвешивания образца измерялась его радиоактивность.

* Продолжительность ополаскивания определяется экспериментально с проверкой на пересчетном приборе постоянства активности образца. Например, для полиэтиленовой пленки достаточна отмывка, не приводящая к десорбции в течение 10—20 с.

Измерение радиоактивности при проведении сорбции. Вначале измеряли скорость счета эталонного образца I_0 имп./мин. Эталонный образец изготавливали из фильтровальной бумаги. Размеры его строго отвечали размерам исследуемого образца (например, диск диаметром 3 см). Из рабочего раствора микропипеткой отбирали примерно 0,05 мл и переносили на эталон, который сразу же помещали между двумя листами фильтровальной бумаги, пропитанной раствором NaOH для фиксации данного количества радиоактивного HCl^{36} в нелетучем состоянии (образование NaCl^{36}).

Измерение исследуемого образца проводили в тех же геометрических условиях, как и в случае эталона. Во всех измерениях делалась поправка с учетом фона.

ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЯ СОРБЦИИ

Путем взвешивания образца перед началом эксперимента получаем исходную массу M_0 . Из эталонного образца, зная его скорость счета и нанесенную концентрацию рабочего раствора, находим количество HCl в мг, соответствующее 1 имп./мин — G_0 .

Далее, взвесивая образец в процессе сорбции через время τ , получаем его массу M_τ :

$$M_\tau - M_0 = G_{\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}}, \quad (1)$$

где $G_{\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}}$ — суммарное количество сорбированного пенетранта за время τ .

Измеряя скорость счета образца, находим значение I_τ и, зная фон, определяем истинное значение активности образца — $I_{\text{обр}}$:

$$I_\tau - I_{\text{фон}} = I_{\text{обр}}. \quad (2)$$

Поскольку во время измерения скорости счета образца и эталона соблюдаются одинаковые геометрические условия,

$$I_{\text{обр}} \cdot G_0 = G_{\text{HCl}}, \quad (3)$$

где G_{HCl} — количество сорбированного HCl .

Тот факт, что HCl проходит через полимерные матрицы в недиссоциированном состоянии, доказан в работе [5], поэтому приходящая радиоактивность Cl^{36} пропорциональна количеству HCl .

Если не происходит растворение образца в пенетранте, то количество сорбированной H_2O :

$$G_{\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}} - G_{\text{HCl}} = G_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4)$$

На основании полученных данных, например, можно подсчитать и количество сорбированных молекул H_2O на одну молекулу H_2O в толще полимера

$$n = \frac{G_{\text{H}_2\text{O}} \cdot M'_{\text{HCl}}}{G_{\text{HCl}} \cdot M'_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (5)$$

где $M'_{\text{H}_2\text{O}}$ и M'_{HCl} — молекулярные массы H_2O и HCl соответственно.

По полученным данным, после дальнейшей обработки решается уравнение Фика для данных граничных условий и рассчитываются коэффициенты диффузии, растворимости и переноса [3] как для двухкомпонентной системы в целом, так и для отдельных компонентов.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод комплексного исследования сорбции многокомпонентных пенетрантов полимерными материалами.

2. На примере HCl и H₂O показана возможность определения кинетики сорбции в системе в целом, так и отдельно сорбирован HCl и H₂O.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штерензон А. Л. О проникновении электролитов через пленки полиэтиленов и других гидрофобных полимеров. Дис. на соиск. учен. степени канд. хим. наук. Свердловск, 1969, 171 с.
2. Мищенко С. А., Шевченко А. Н. Способ определения глубины проникновения воды в полимеры. — Авт. свид. СССР № 396592.
3. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., «Химия», 268 с.
4. Томашов Н. Д., Лунев А. Ф., Гедговд К. Н. Исследование ионной проницаемости и пористости защитных покрытий методом меченых атомов. — «Тр. физ.-хим. АН СССР», 1960, вып. VIII, с. 264—271.
5. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Толина Л. П. Диффузия и сорбция в системе полиэтилен—хлористый водород. — «Высокомолекулярное соединение», 1969, вып. (А) № 4, с. 887—895.

METHOD OF COMPLEX INVESTIGATION OF SORPTION OF TWO-COMPONENT PENETRANT WITH POLYMERS BY MEANS OF LABELED ATOMS

A. Grantsbergs, V. Kalkis

SUMMARY

A method of complex investigation of the sorption of multicomponent penetrants by polymer materials has been worked out, the method being tested on HCl—H₂O system. The determination of sorption in the system as well as separately for HCl and H₂O has been demonstrated.

УДК 678.742.2:542.63:532.685

А. М. Грантсбергс, В. Я. Калькис, Э. А. Нейманис,
Дз. Э. Микитанова

СОРБЦИЯ СОЛЯНОЙ КИСЛОТЫ В СИСТЕМЕ ПОЛИЭТИЛЕН—ТАЛЬК

Латвийский университет им. П. Стучки
Поступило 22. XI 1976 года

Химическая стойкость полимеров определяет срок годности большинства изделий, подвергающихся действию агрессивных сред. Поэтому проницаемость полимеров и их стойкость к воздействию газов, паров и агрессивных жидкостей во многом определяют область применения этих материалов. Особенно это относится к новым композиционным полимерным материалам, применение которых в технике в последние годы значительно увеличилось. Такими материалами, в частности, являются и композиты, содержащие минеральные наполнители, например, тальк, мел, каолин, окиси металлов и др.

В общем случае разрушение полимеров определяют следующие два основных процесса:

1. Химический процесс — прямое химическое разрушение под действием агрессивного агента на поверхности соприкосновения с полимером, сопровождающееся гидролизом химических связей.

2. Физический процесс — проникновение агрессивного агента внутрь полимера, а затем и сквозь него, вызывающее химическое разрушение изнутри.

Поэтому для изучения указанных процессов наряду с определением изменений физико-химических свойств материала при воздействии агрессивных сред применяются и такие диффузионные исследования, как сорбция и перенос данной среды, являющиеся способами оценки годности и долговечности пластмасс в этих средах.

Данные о проницаемости кристаллизующихся наполненных полимеров (трехфазных систем) практически отсутствуют, если не считать работ [1, 2] по диффузии паров уксусной кислоты и азота в наполненном полиэтилене. В этих работах показано, что значение коэффициента диффузии имеет минимум при объемном содержании талька 15—17%.

Нами предпринята попытка исследовать сорбцию соляной кислоты наполненным тальком полиэтиленом, который широко применяется как полимерное покрытие металлопласта [3]. Что касается вопроса о действии соляной кислоты на полиэтилен, то в литературе известны лишь работы Штерензона и Шевченко [4, 5], относящиеся к исследованиям диффузии и сорбции в системе: ненаполненный полиэтилен—хлористый водород. В этих работах показано, что на скорость переноса HCl через полиэтилен не влияет присутствие воды во внешней фазе и проницаемость определяется только парциальным давлением HCl в газовой фазе над раствором, т. е. перенос HCl осуществляется в виде негидратированных и недиссоциированных молекул воды. Выяснению, имеет ли это

место в наполненных системах и какую роль играют непроницаемые частицы наполнителя как инертного, так и участвующего в процессе хемосорбции, посвящены серии проводимых нами работ. Кроме того, если в вышеупомянутой работе [4] сорбцию полимером соляной кислоты определяли только по количеству десорбированного HCl в газовой фазе, то в исследованиях, выполненных нами, делалась попытка определить одновременно роль отдельных компонентов химически связанной системы HCl—H₂O в сорбционном процессе в целом, а также проследить за кинетикой процесса с учетом химического взаимодействия этих отдельных компонентов.

МЕТОДИКА РАБОТЫ

В работе исследовали нестабилизированный полиэтилен низкой плотности марки 11 502-070, ненаполненный и с объемным содержанием талька от 0,3 до 21,4% (эквивалентный радиус частиц талька 3,6 мкм, степень полидисперсности 0,07). Введение наполнителя производилось на лабораторных вальцах при температуре 135° в течение 15 минут. Получение высококачественных пленок толщиной 150 мкм для сорбционных исследований осуществлялось прессованием при давлении 50 кгс/см² при температуре 130°.

Образцы размером 3×3 см промывали спиртом и высушивали. После взвешивания образцы помещали в бюксы с рабочим раствором (пенетрантом) — концентрированной соляной кислотой марки «ч. д. а.». Термостатирование образцов проводили в воздушном термостате при температуре 45±1°.

Для исследований сорбции двухкомпонентной системы HCl—H₂O использовали комплексный метод, объединяющий гравиметрический метод и метод радиоактивных индикаторов и позволяющий количественно определить отдельно сорбцию HCl и H₂O. Для этого к рабочему раствору добавляли раствор HCl, меченный радиоактивным изотопом Cl³⁶ (T_{1/2}=0,44·10⁶ лет, β-излучение, E=0,7 МэВ).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из данных, полученных в течение эксперимента при определенных временах τ, определяли количество сорбированного пенетранта: G_{HCl+H₂O}; G_{HCl}; G_{H₂O}. Кроме того, определялось число n, показывающее количество молекул сорбированной воды на одну молекулу хлористого водорода (HCl·nH₂O)

$$n = \frac{G_{H_2O} M'_{HCl}}{G_{HCl} M'_{H_2O}}, \quad (1)$$

где M'_{H₂O} и M'_{HCl} — молекулярная масса H₂O и HCl соответственно.

На рис. 1—7 показаны кинетические кривые сорбции соляной кислоты как двухкомпонентного пенетранта, где количество сорбированного пенетранта отнесено к массе образца в процентах, т. е. (G/M₀)·100%. Из кривых видно, что введение в полиэтилен талька резко увеличивает количество сорбированной кислоты HCl·nH₂O. Это, по-видимому, вызвано образованием оптически наблюдаемых макроагрегатов соляной кислоты в толще полимера, что не наблюдается в ненаполненном полиэтилене. Так, если ненаполненный полиэтилен насыщается в течение ~30 часов, то для полимера, содержащего, например, 20% талька, этот процесс продолжается и по прошествии 500 часов.

Влияние содержания талька на количество сорбированного пенетранта полиэтиленом при продолжительности процесса сорбции τ=500 часов видно из рис. 8. Аналогичные кривые для других времен сорбции не отличаются от показанной на рис. 8, изменяются лишь

Рис. 1. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты ненаполненным полиэтиленом: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

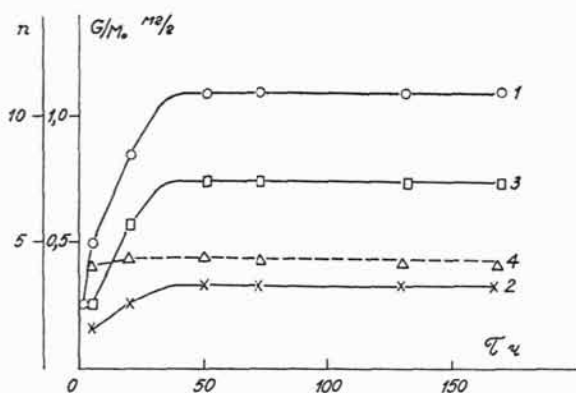
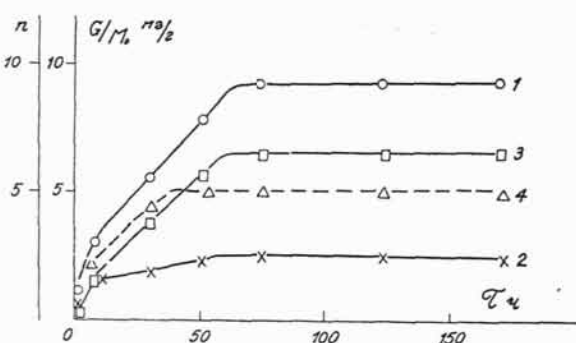


Рис. 2. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты полиэтиленом с объемным содержанием 0,3% талька: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n



абсолютные значения величин. Видно, что в области объемного содержания талька 3—17% наблюдается линейный рост количества сорбированной кислоты. Дальнейшее увеличение содержания талька не приводит к увеличению количества сорбированного пенетранта, что, вероятно, связано со структурой высоконаполненной системы полиэтилен—тальк. Это согласуется с данными работы А. Метра [6], где показано, что средние размеры кристаллитов полиэтилена, содержащего тальк 12—17%, имеют максимальное значение, а с увеличением содержания талька наблюдается резкое снижение размеров кристалли-

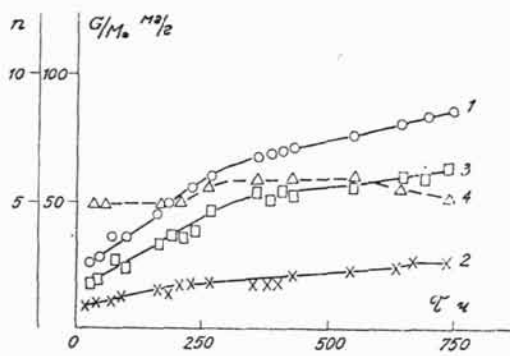
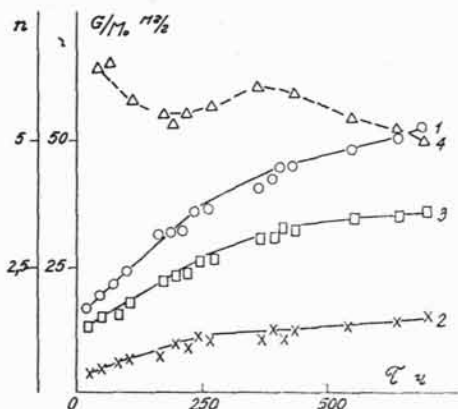


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты полиэтиленом с объемным содержанием 3,3% талька: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

Рис. 4. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты полиэтиленом с объемным содержанием 6,4% талька: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

тов с дальнейшим экспоненциальным ходом. В электронных микрофотографиях данного композита при объемном содержании талька свыше 17% наблюдается образование агрегатов наполнителя, не покрытого полимерной матрицей. При объемном содержании талька свыше 22% уже образуется раздельная двухфазная система полиэтилен—тальк. Таким образом, при объемном содержании талька свыше 17% размеры и жесткость полимерной матрицы, а также и число частиц наполнителя в объеме полимера не изменяются, что приводит к постоянному противодействию полимера росту макроагрегатов, и количество сорбированного пенетранта после 500-часовой выдержки остается неизменным.

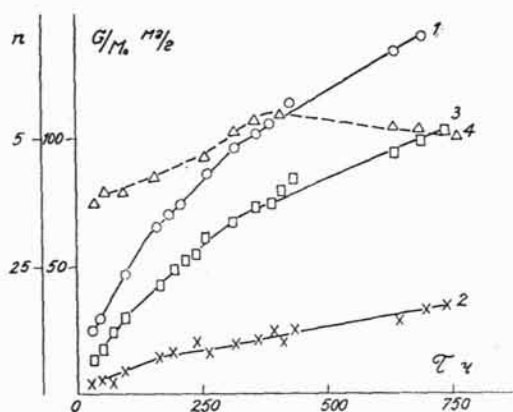


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты полиэтиленом с объемным содержанием 12% талька: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

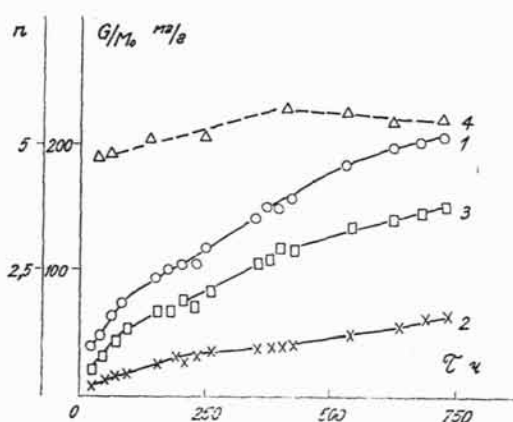


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты полиэтиленом с объемным содержанием 17% талька: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

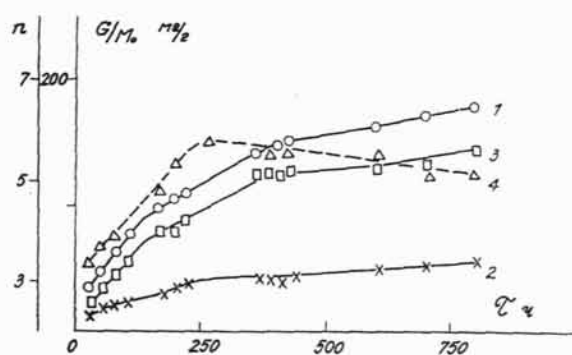


Рис. 7. Кинетические кривые сорбции концентрированной соляной кислоты полиэтиленом с объемным содержанием 21,1% талька: 1 — $\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

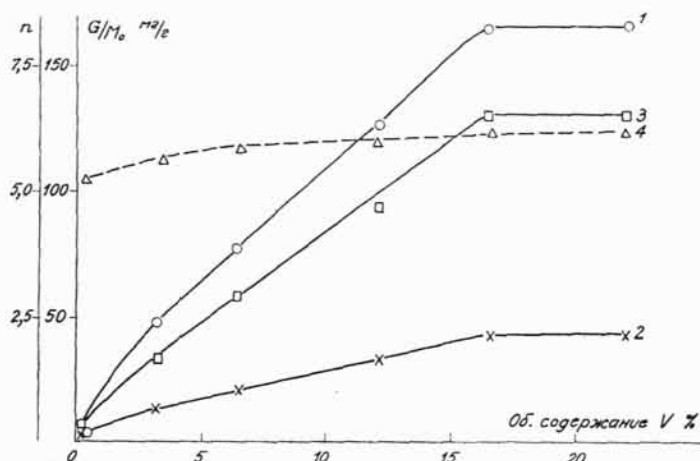


Рис. 8. Зависимость количества сорбированной кислоты от содержания талька в полиэтилене при $\tau=500$ ч: 1 — $\text{HCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$; 2 — HCl ; 3 — H_2O ; 4 — n

Интересную информацию дает число n , показывающее количество молекул сорбированной воды, приходящееся на одну молекулу хлористого водорода ($\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$). Из полученных экспериментальных данных можно сделать вывод, что композиция полиэтилен—тальк специфически сорбирует H_2O , так как максимальное значение n находится в пределах 5—6, а в исходном рабочем растворе значение $n=4,6$. Время достижения максимального значения n зависит от содержания талька и находится в пределах 50—500 ч, что соответствует последнему излому на кривой $(G_{\text{H}_2\text{O}}/M_0)=f(\tau)$. Это согласуется и с работой [4] и объясняется тем, что в указанный момент осмотическое давление кислоты в образующемся макроагрегате уравнивается упругим противодействием полимера и дальнейший рост макроагрегатов $\text{HCl}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ прекращается. Продолжение процесса ведет к выравниванию состава кислоты в макроагрегате и при бесконечно большом времени сорбции приводит к значению n , равному этой величине в исходном составе пенетранта, т. е. $n=4, 6$.

ВЫВОДЫ

1. Определена сорбция соляной кислоты тальком, наполненным полиэтиленом низкой плотности. Введение талька в полиэтилен значительно увеличивает количество сорбированной кислоты, что вызвано образованием в толще полимера макроагрегатов гидрата $\text{HCl}\cdot 5\div 6\text{H}_2\text{O}$.

2. Обнаружено, что время до насыщения системы полиэтилен—тальк с ростом степени наполнения значительно увеличивается вследствие увеличения путей проникновения пенетранта через матрицу полиэтилена, содержащую непроницаемые участки наполнителя.

3. При объемном содержании талька в системе 17% количество сорбированной соляной кислоты достигает максимума и при повышении степени наполнения не увеличивается вследствие постоянного противодействия полимерной матрицы росту макроагрегатов кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Метра А. Я., Калниньш М. М., Карливан В. П. Зависимость проницаемости полиэтилена низкой плотности по отношению к уксусной кислоте от степени наполнения тальком. — В кн.: Модификация полимерных материалов. вып. 3. Рига, «Зинатне», 1972, с. 115—119.
2. Штерензон А. Л. О проникновении электролитов через пленки полиэтилена и других гидрофобных полимеров. Дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук. Свердловск, 1969, 171 с.
3. Калниньш М. М., Карливан В. П., Метра А. Я. и др. Металлопласты на основе модифицированного полиэтилена. — «Пласт. массы», 1972, № 10, с. 31—33.
4. Штерензон А. Л., Рейтлингер С. А., Топина Л. И. Диффузия и сорбция в системе полиэтилен—хлористый водород. — «Высокомолекулярное соединение», 1969, вып. (А) XI, № 4, с. 887—895.
5. Шевченко А. А. Исследование физико-химической устойчивости полимерных материалов в жидких средах химических и нефтехимических производств. Дис. на соискание учен. степени докт. хим. наук. М., 1972, 273 с.
6. Метра А. Я. Исследование влияния адгезионных наполнителей на диффузионные характеристики полиэтилена. Дис. на соискание учен. степени канд. хим. наук. Рига, 1973, 239 с.

SORPTION OF HYDROCHLORIC ACID IN THE SYSTEM
POLYETHYLENE—TALC

A. Grantsbergs, V. Kalkis, E. Neimanis, Dz. Mikitanova

SUMMARY

The results of investigating the sorption of hydrochloric acid as a two-component penetrant, consisting of HCl and H₂O, into polyethylene filled with talc are reported. It was established that introduction of talc sharply increases the amount of sorpted penetrant, which is due to formation of macroaggregates of a hydrate HCl 5÷6H₂O.



Латвийский ордена Трудового
Красного Знамени государственный
университет им. П. Стучки

РЕЗУЛЬТАТЫ НАУЧНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Химический факультет

Кафедра неорганической химии и химической технологии
ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМОВ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ, РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННЫХ КОМПОЗИТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Авторы: канд. техн. наук Э.А. Нейманис
(научный руководитель)
канд. хим. наук В.Я. Калькис

По теме проведены исследования, связанные с разработкой теоретических основ и практического использования эффектов терморелаксации облученного композитного полиэтилена, используя методы оптической спектрометрии, микрофотографии, адеструктивные методы, определение скоростей распространения ультразвуковых волн и др., а также методы изометрического нагрева для определения сил термоусадки.

Начаты и продолжаются исследования совместимости композитных радиационно-модифицированных полиолефинов на базе неорганических и органических наполнителей, используя методы радиотермолюминесценции, ультразвука и др., с целью определения долговечности термоусадочных изделий при эксплуатации.

Научное сотрудничество по теме ведётся со следующими организациями: Рижский Политехнический институт; Институт физики (Атомный реактор) АН ЛатвССР; Институт химии древесины АН ЛатвССР; Томский государственный университет; Институт физики твердого тела АН СССР (Москва); НИИ тары и упаковки (г. Калуга); Институт полимерной механики АН ЛатвССР.

В результате проведенных исследований в период 1970-75 гг. созданы термоусадочные полимерные материалы, внедрение которых намечается в нескольких отраслях народного хозяйства:

- фасовные термоусадочные полимерные муфты, наконечники, переходники, ответвители и др. изделия для электротехнической и авиационной промышленности СССР;
- термоусадочные полимерные бандажы для соединения воздухопроводов в системе Министерства строительства ЛатвССР;

Экономический эффект использования этих материалов создается вследствие значительного сокращения времени и объема ручной работы при изготовлении соединений, экономии металла, улучшения эстетического вида соединений и др. объектов, где используются термоусадочные полимерные материалы.

По проведенным исследованиям имеется более 20 опубликованных работ, изданных ЛГУ им. П. Стучки, РПИ, во Всесоюзном журнале "Пластические массы", материалах Межвузовских, Всесоюзных и Международных конференций.

Наш адрес:
226098, г. Рига, центр, а/я 129
НИО, тел. 224414
ЛГУ им. П. Стучки

ЛГУ. 482.200.77.

Латвийское республиканское правление
НТО СТРОИИНДУСТРИИ
Совет НТО треста ОРГТЕХСТРОИ
Министр Латвийской ССР



6

РИГА — 1978

ИНФОРМАЦИОННОЕ СООБЩЕНИЕ

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Одной из характерных особенностей современного развития техники является использование новых материалов и прогрессивных технологических приёмов их применения. Во многих случаях, используя специальные методы обработки, можно придать новые свойства традиционным, давно освоенным в промышленности материалам. Характерным примером такого специального метода обработки является радиационно-химическое модифицирование (РХМ) полиолефинов и других термопластичных материалов. Известно, например, что путём облучения ионизирующим излучением высокой энергии (гамма-излучением, ускоренными электронами) при определённых условиях можно улучшить ряд физико-химических и механических свойств полиэтилена (ПЭ) и его композиций, в частности повысить его термостойкость до 150-200^oC и химическую стойкость в агрессивных средах, в особенности, повысить стойкость к растрескиванию в напряжённом состоянии.

Кроме того, характерный для РХМ полиэтилена, так называемый, "эффект памяти" позволит получить оригинальные изделия, обладающих в ориентированном состоянии, способностью термоусаживаться.

В настоящее время кафедрой неорганической химии и химической технологии химического факультета ЛГУ им. П.Стучки совместно с трестом Латсантехмонтаж проводятся работы по изготовлению и применению в системах вентиляции для соединения круглых воздуховодов термоусаживаемых бандажей из РХМ полиэтилена "ТЕРМОБАН".

Применение вышеуказанных бандажей позволит полностью заменить металлические фланцы на болтах и этим самым значительно снизить металлоёмкость систем и повышать производительность труда. Примерный годовой экономический эффект от применения термоусаживаемых бандажей составит 80 тыс. руб.

Учитывая необходимость в герметизации при соединении воздуховодов, бандажи изготавливаются различных диаметров. Так для треста "Латсантехмонтаж" Минстроя Латв. ССР наибольшую потребность имеют бандажи для соединения воздуховодов с диаметром 200, 300,

350, 400, 450, 500 мм. В таблице показаны диаметры воздуховодов и соответствующие размеры термоусаживаемых бандажей.

Размеры термоусаживаемых бандажей,
применяемых для соединения воздуховодов

Диаметр воздуховода мм	Размеры термоусаживаемого бандажа			
	Исходный диаметр, мм	Диаметр при полной усадке, мм.	Толщина мм	Ширина мм
200	250	180	1,0	60
300	350	280	1,3	70
355	400	300	1,3	70
400	450	300	1,3	70
450	500	400	1,3	70
500	550	400	1,5	80

Эффективным и достаточно простым способом усадки бандажа при соединении воздуховодов является равномерный нагрев его в пламени газовой горелки. Целесообразно при этом использование насадки на горелку для отсечения пламени и приспособления для направления тепла по дугообразному отражателю в целях использования теплой струи при усадке бандажа в трудно-доступных местах соединения воздуховодов. При монтаже воздуховодов перед стыковкой отдельных звеньев предварительно на одно из них надевают бандаж. После механического крепления звеньев воздуховодов, например, специальными игольчатыми штыфтами односторонней заклёпки, на место стыковочного узла насаждают бандаж и производят термоусадку вышеуказанным способом.

Кроме того, учитывая зарубежный опыт в строительстве в частности фирмы "Рэй - Хэм" США можно рекомендовать термоусаживаемые изделия, а также термостойкие, в т.ч. негорючие или самозатухающие изделия из облученного полиэтилена.

- заглушки, скобы, стяжки, хомуты и муфты (для монтажа металлических, стеклопластиковых и других труб). Перед усадкой на внутреннюю поверхность этих изделий наносят слой герметизирующей и уплотняющей пасты или клея. Повышенная термостойкость облученного полиэтилена (150-250⁰С) позволяет применять клей горячего отвердения.

- тонкостенные муфты для повторной защиты соединений трубопроводов (в частности, стальных) при монтаже,
- уплотняющие манжеты эффективны в качестве герметизирующего покрытия насадочных и навинчиваемых муфт газопроводов,
- полимерные подходы и уплотняющие муфты для вывода телефонных, телевизионных, а также для прокладки кабельных изделий,
- водосточные желоба. При этом облегчена упаковка и доставка желобов. (После экструзии изделию придают "эффект памяти" и наматывают на барабан. На месте применения их нарезают на отрезки необходимой длины нагревают, после чего изделия принимают свою первоначальную форму и можно приступать к монтажу),
- протяжные профили для облицовки поручней, перил и др.,
- герметичные сильфонные проходы в различных трубопроводах, проложенных в стенах и др.,

В настоящее время в Советском Союзе выпускаются термоусаживаемые трубы из облученного ПЭ, в т.ч. негорючие, толщиной стенок до 2 мм, с диаметром после усадки 1-50 мм. Их получают из ПЭ низкой плотности. Трубки выпускаются следующих марок: "ТТЭ" (ТУ ИИ 041-67), "ТО" (ТУ 61 УО.029.029), "Триол" (ОСТ в СО.023.000).

Начаты опыты по применению термостабильных ПЭ труб для внутреннего водоснабжения жилых и промышленных зданий. Такие трубы выдерживают длительную эксплуатацию при температуре горячей воды до 90°. Учитывая также свойства таких труб (стойкость в агрессивных средах, в особенности к жидкостям, содержащим поверхностно-активные вещества), целесообразно использовать их для санаторных зданий, где применяется подогрев различных лечебных вод, а также при монтаже канализационной системы.

За дополнительными материалами обращаться по адресу: г. Рига, ул. Горького, 48, Химический факультет ЛГУ им. П. Стучки.

В. Калькис,
кандидат хим. наук, доцент
химического факультета
ЛГУ им. П. Стучки

ISSN 0564-290

ПЛАСТИЧЕСКИЕ МАССЫ

6
1979



МОСКВА
· ХИМИЯ ·

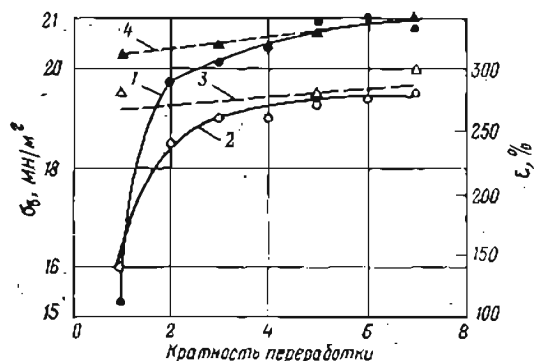


Рис. 2. Зависимость разрушающего напряжения при растяжении (1, 3) и относительного удлинения при разрыве (2, 4) от кратности экструзии образцов без наполнителя (3, 4) и содержащих 9% аэросила (1, 2).

кие агломераты аэросила распределяются по поверхности макроглобулярных образований ПВХ, как и в случае вальцованных образцов. Наибольшее разрушение агломератов достигается при семикратной экструзии (см. рис. 1, б). При этом наблюдается четкая «ячеистая» структура, обусловленная наличием макроглобулярных образований ПВХ [3]. Необходимо отметить, что даже при семикратной экструзии полного разрушения макроглобул ПВХ не происходит. Поэтому увеличение разрушающего напряжения при растяжении (рис. 2) с возрастанием кратности экструзии обусловлено в большей степени повышением равномерности распределения аэросила в системе. Наиболее значительный рост прочности наблюдается при повторной экструзии.

Следует отметить, что при использовании грубодисперсного наполнителя, например мела, при многократной переработке прочностные характеристики, как и в случае отсутствия наполнителей, повышаются незначительно.

Увеличение прочности экструдата ПВХ, содержащего аэросил, достигается не только многократ-

Физико-механические характеристики образцов экструдата, полученных из предварительно пластицированной композиции

Способ предпластикации	Разрушающее напряжение при растяжении, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %
—	15,5	140
На вальцах	19,5	255
На смесителе-грануляторе «BUSS PR-46»	18,5	270
На пластосмесителе типа Бенбери	19,0	300

ной экструзией, но и интенсивной предварительной пластикацией порошкообразной композиции (таблица).

В микроструктуре экструдатов из предварительно пластицированной композиции наблюдаются только сравнительно небольшие агломераты аэросила (см. рис. 1, в).

Таким образом, прочностные показатели экструдата ПВХ-композиции с высокодисперсным наполнителем типа аэросила зависят главным образом от равномерности структуры, образованной частицами наполнителя. Поэтому экструзию подобных композиций необходимо проводить при более интенсивном сдвиговом воздействии, чем ненаполненных композиций, увеличивая время пластикации. Для повышения равномерности распределения наполнителя целесообразно использовать двухкратную экструзию или предварительную пластикацию композиций.

Литература

1. Гузев В. В. и др. Пласт. массы, 1976, № 11, с. 39—40.
2. Техника электронной микроскопии. Под ред. Д. Кэя. М., «Мир», 1965, с. 110—177.
3. Гузев В. В. и др. Колл. ж., 1971, т. 33, с. 349.

Поступила в редакцию
15 февраля 1976 г.

()

УДК 678.742.2:621.039.073:66.046

Термоусаживающиеся изделия из радиационно-сшитого полиэтилена

В. Я. КАЛЬКИС, Э. Э. ФИНКЕЛЬ,
Э. А. НЕЙМАНИС, Р. В. ТОРNER

В настоящее время за счет использования специальных методов обработки, например радиационного модифицирования, можно придать новые свойства традиционным, давно освоенным в промышленности материалам (полиолефинам и другим термопластам). Известно [1, 2], что путем облучения ионизирующим излучением высокой энергии при заданных условиях можно улучшить

ряд физико-химических и механических свойств полиэтилена, в частности, повысить его термическую и химическую стойкость, особенно в напряженно-деформированном состоянии.

Определенный интерес представляют характерные терморелаксационные свойства облученного полиэтилена — так называемый «эффект лампяти формы» или способность при нагреве к практически полной усадке предварительно ориентированных изделий. Такие изделия (термоусаживаемые пленки, трубки, фасонные детали) могут найти широкое применение в электротехнической, радиоэлектронной, строительной, машиностроительной, авиационной и других отраслях промышленности. Способы получения термоусаживаемой пленки, ее свойства и области применения известны за рубежом и в нашей стране [2—5]. Однако технологические приемы получения, например фасонных термоусаживаемых полимерных изделий, описаны сравнительно мало.

Технологический процесс изготовления радиационно-модифицированных термоусаживаемых фа-

сонных изделий состоит из следующих этапов: выбор исходного сырья (например, полиэтилена высокой или низкой плотности или композиции на основе полиэтилена, содержащей стабилизаторы, активные наполнители, антипирены и другие ингибиторы); изготовление заготовок фасонных изделий (например, методом литья под давлением); подготовка к облучению (в случае проведения процесса на изотопных γ -установках Co^{60} или радиационных контурах при атомных реакторах); укладка заготовок в контейнеры, вакуумирование или продувка аргоном или гелием; облучение заготовок; ориентация облученных заготовок; обрезка деталей, маркировка, упаковка и хранение готовой продукции.

Рассмотрим некоторые основные технологические приемы получения термоусаживающихся колпачков и переходников с использованием модифицированных стандартных агрегатов для переработки отечественных полимеров.

При разработке технологического процесса изготовления фасонных термоусаживающихся изделий из радиационно-сшитого полиэтилена были предварительно опробованы разные способы изготовления заготовок. С применением заготовки переходника из трубки диаметром 5 мм, толщиной стенки 1 мм методом раздува на стандартном экструзионно-выдувном агрегате были изготовлены детали требуемой формы и размеров. Однако при таком способе получения заготовки происходила значительная молекулярная ориентация полимера. После облучения и ориентации такие детали усаживались при нагреве практически до размеров исходной трубки, а не до заданной формы переходника. Это свидетельствует о значительной молекулярной ориентации, возникающей при изготовлении заготовки и затем фиксируемой при облучении, которая не позволяет получить качественное термоусаживаемое изделие. В сопле литьевой машины также наблюдается некоторая ориентация макромолекул и надмолекулярных образований полимера, которая сохраняется и при течи расплава в литьевой форме. При заполнении формы макромолекулы ориентируются в направлении движения потока материала, причем степень ориентации растет с увеличением сдвиговых напряжений, т. е. с повышением давления литья и скорости заполнения формы. Кроме того, ориентационные напряжения возникают и вследствие

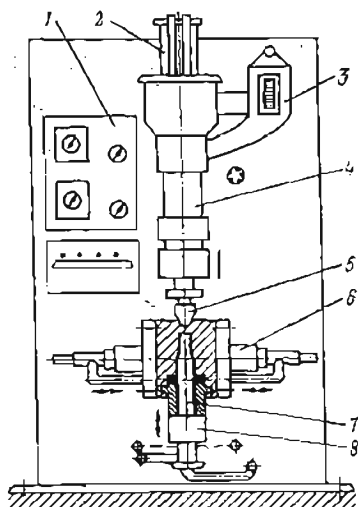


Рис. 1. Модифицированный вертикальный экструзионно-выдувной агрегат ВЭВП-40 в рабочем положении для литья под давлением.

1 — пульт управления; 2 — главный гидродвигатель; 3 — загрузочная емкость; 4 — пластицирующий цилиндр со шнековым приводом; 5 — головка; 6 — гидродвигатель; 7 — дорна; 8 — пневмодвигатель.

расширения потока расплава термопласта в форме. Сочетание этих процессов может привести к двухосной ориентации полимера в изделии и возникновению остаточных напряжений. Отмеченные эффекты следует учитывать при выборе конструкции литьевой пресс-формы, поскольку при облучении сравнительно толстостенных полимерных изделий, например из полиэтилена, также могут возникать дополнительные остаточные напряжения в результате накопления радиационных дефектов структуры. В противном случае последующий процесс ориентации будет затруднен или окажется вообще невозможным. Как показали результаты предварительных экспериментов, такие напряженные облученные заготовки при последующей ориентации часто трескались, а допустимая степень ориентации была невелика.

Для отработки технологии литья под давлением был использован вертикальный экструзионно-выдувной агрегат ВЭВП-40, модифицированный таким образом, чтобы на одной и той же установке можно было осуществлять изготовление заготовок фасонных изделий и их последующую ориентацию (рис. 1).

Шнек одношнекового вертикального экструдера в агрегате ВЭВП-40 (диаметр — 40 мм, число оборотов регулируется бесступенчато до 100 об/мин) работает по принципу поршневого шнека с периодической выдачей расплава через специальную видоизмененную головку (дорна и матрицы) в

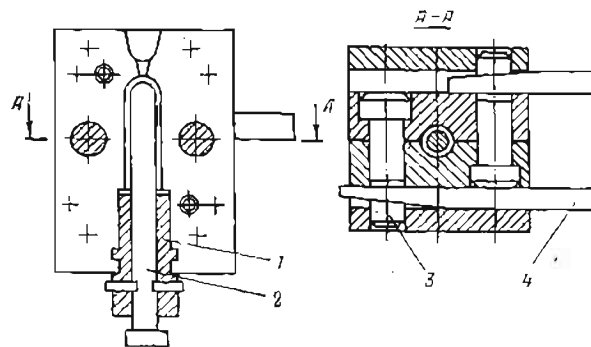


Рис. 2. Пресс-форма для получения колпачка.

1 — втулка для фиксации дорна; 2 — дорна; 3 — направляющие стержни; 4 — керны.

в пресс-форму. Пресс-форма состоит из трех основных частей (рис. 2): двух полупресс-форм, которые крепятся к опорным плитам гидродвигателей, и дорна, устанавливаемого на пневматический поршень агрегата ВЭВП-40. Поскольку давление литьевой массы достаточно велико, посмыкания полупресс-форм (усиле давления смыкания полупресс-форм 1650 кгс, давление масла в гидросистеме до 12,5 МПа) предусмотрено дополнительное их крепление с помощью двух кронштейнов. Пресс-форма позволяет получить заготовку колпачка с небольшим выступающим бортиком, необходимым для проведения ориентации изделия после облучения. Форма для получения заготовки переходника (в виде профилированного колпачка) аналогична описанной (см. рис. 2).

После увеличения давления в гидросистеме, регулировки высоты и хода головки экструдера также положения дорна при смыкании полупресс-формы заготовку можно получать в автоматическом режиме работы агрегата. Установлены

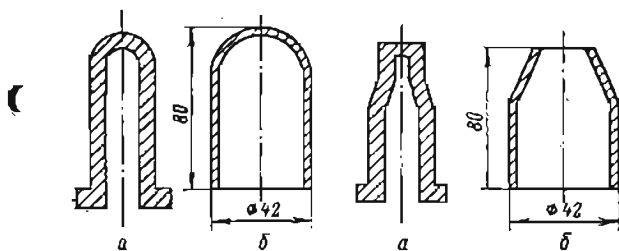


Рис. 3. Схема заготовок (а) и ориентированных облученных изделий (б).

дующие режимы цикла получения заготовки колпачка и переходника из полиэтилена марки 15802-20; время выдавливания массы составляет 4—6 с; время выдержки массы в форме — 15 с; давление подачи массы — 6—7 МПа; температура пресс-формы — 40—50°C; полный цикл получения заготовки — 20—22 с (с учетом времени ручной обрезки изделий и снятия кернов — 30 с). После ориентации были изготовлены заготовки разных размеров и вида (рис. 3).

Перед ориентацией фасонных изделий заготовки, полученные литьем под давлением, необходимо облучить. Облучение опытных образцов проводили γ -излучением на радиационном контуре РК-Л2 атомного реактора Института физики АН Латвийской ССР при мощности поглощенной дозы 4,4 Мрад/ч в атмосфере аргона. Поглощенная доза излучения составляла 20 ± 2 Мрад, что соответствует достижению требуемых оптимальных прочностных и эластических свойств для придания «эффекта памяти» использованному полиэтилену низкой плотности [6, 7].

Ориентацию облученных заготовок фасонных полиэтиленовых изделий можно осуществлять механическим или пневматическим способами. Разработанный способ ориентации заготовки фасонного изделия, изготовленной литьем под давлением,

позволяет получить термоусаживаемое изделие с радиальной усадкой, равной практически 95%, и с аксиальной усадкой не более 5%. Температура усадки составляет 110—130°C; рекомендуемая температура горячего воздуха для практического проведения процесса усадки изделий 130—150°C. Время полной усадки изделий в зависимости от толщины стенки (1—3 мм) при всестороннем обдуве горячим воздухом не превышает 10—30 с. По данным, полученным при изучении пленочных образцов в изотермическом режиме нагрева, остаточное напряжение в деталях, ориентированных радиально на 200%, не превышает 2—4 МН/м². Это обеспечивает вполне герметичное и прочное соединение колпачка или переходника с выбранным сердечником, например кабелем с изоляцией из термопластичного или облученного термостабилизированного полиэтилена.

Таким образом, при правильном выборе технологических режимов литья и ориентации облученных до поглощенной дозы 20 Мрад заготовок можно получить качественные термоусаживаемые изделия с радиальной усадкой не менее 95% при аксиальной усадке не более 5%.

Авторы благодарят В. Я. Ленского, Л. Р. Шкундина и О. М. Панадия за помощь в работе.

Литература

1. Чарльзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., ИЛ, 1962.
2. Финкель Э. Э., Брагинский Р. П. Радиационная химия и кабельная техника. М., Атомиздат, 1968.
3. Болт Р., Керрол Дж. Действие радиации на органические материалы. М., Атомиздат, 1965.
4. Пьянков Г. Н. и др. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев, «Техника», 1969.
5. Пат. США 3303243.
6. Калькис В. Я. и др. Пласт. массы, 1968, № 4, с. 39.
7. Калькис В. Я. и др. В сб.: Физико-химические свойства конденсированных систем. Рига, ЛГУ, 1972.

Поступила в редакцию
16 декабря 1977 г.

УДК 678.742.2-19.02+678.01:53

Влияние технологических факторов на свойства полиэтилена, наполненного стекловолокном

В. А. ЗЛОБИНА, М. Л. КЕРБЕР,
Ф. Г. ГИЛИМЬЯНОВ

Основным методом переработки термопластов, наполненных рубленым стекловолокном, в настоящее время является литье под давлением. Свойства литьевых образцов, особенно физико-механические, изучены наиболее подробно. Такие материалы пригодны также для экструзии труб. Кроме того, осваивается их переработка методом штамповки.

В данной статье приводятся результаты изучения физико-механических и теплофизических

свойств образцов стеклонаполненного полиэтилена, полученных литьем под давлением, экструзией и прессованием.

Объектами исследования служили композиции полиэтилена низкой плотности (ПЭНП) марки 10802-020, содержащие алюмоборосиликатное стекловолокно диаметром 9—10 мкм, аппретированное составом на основе промышленного замасливателя № 80. Композиции готовили путем перемешивания волокна (длиной 5—6 мм) с гранулами полимера в барабанном смесителе и последующей грануляции на экструдере ЧП 32/25. Длину волокна в композициях изменяли варьированием кратности и параметров режима экструзии. Механические и теплофизические показатели композиций определяли в соответствии с ГОСТ. Прессование образцов осуществляли на прессе П-483, литье под давлением — на шнековой литьевой машине ВSM-100, экструзию — на лабораторном экструдере. Экструзией получали ленты шириной 40 мм и толщиной 2 мм, из которых затем вырубали образцы. Степень измельчения стекловолокна в процессе приготовления и переработки композиции, равномерность и характер его распределения в образцах определяли путем изучения срезов шлифов образцов с помощью микроскопа.

Наиболее высокими прочностными характеристиками обладают литьевые образцы, наименьшими — прессованные (рис. 1). Это обусловлено тем, что в литьевых образцах (бруски, лопадки) вблизи



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

675355

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ определения силы термоусадки ориентированных полимеров"

Автор (авторы): Калькис Валдис Янович, Креслиньш Эгилс Валдисович, Нейманис Эрик Альфредович, Голдштейнс Айвар Янович и Карлсон Илга Мартыновна

Заявитель: ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

Заявка № 253I095

Приоритет изобретения 12 октября 1977г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

29 марта 1979г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 12.10.77 (21) 2531095/25-28

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет —

Опубликовано 25.07.79, Бюллетень № 27

Дата опубликования описания 27.07.79

(11) 675355

(51) М. Кл.²

G 01 N 29/00

(53) УДК 620.179.
.16(088.8)

(72) Авторы
изобретения

В. Я. Калькис, Э. В. Креслинъш, Э. А. Нейманис,
А. Я. Голдштейнс и И. М. Карлсон

(71) Заявитель

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П. Стучки

(54) СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СИЛЫ ТЕРМОУСАДКИ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Изобретение относится к неразрушающему контролю и может быть использовано для определения напряжений ориентирования, снимаемых при нагреве (силы термоусадки) в изометрическом режиме, преимущественно для полимеров, которые вследствие радиационной или химической сшивки при повышенных температурах (выше температуры плавления) не переходят в вязкотекучее состояние.

Известен способ определения силы термоусадки ориентированных полимеров, заключающийся в том, что образец ориентированного полимера нагревают изометрически в заданном диапазоне температур, снимают диаграмму изометрического нагрева, а силу термоусадки измеряют путем ручной или автоматической компенсации длины образца полимера [1].

Недостатком такого способа является низкая точность измерения из-за ручной или автоматической компенсации длины образца и сложность аппаратного осуществления способа.

Целью изобретения является повышение точности измерения.

Это достигается тем, что дополнительно нагревают образец того же, но

неориентированного полимера в том же диапазоне температур, возбуждают изгибные ультразвуковые волны в образцах ориентированного и неориентированного полимеров, измеряют скорости распространения этих волн при различных температурах, вычисляют отрицательную производную разности скоростей изгибной ультразвуковой волны в ориентированном и неориентированном полимерах и по ней судят о величине силы термоусадки. Определение силы термоусадки осуществляют при неподвижно зафиксированных размерах образца в направлении ориентации полимера.

На фиг. 1 дана зависимость силы термоусадки от температуры, снятия при известном способе; на фиг. 2 — экспериментальные кривые определения скорости распространения изгибных ультразвуковых волн в зависимости от температуры для ориентированного (кривая 1) и неориентированного (кривая 2) образцов; на фиг. 3 — графики зависимости разности скоростей (кривая 1) и отрицательная производная этой разности (кривая 2) от температуры.

Способ заключается в следующем:
 Образец ориентированного полимера закрепляют в неподвижно зафиксированных зажимах, нагревают, например, до 200°C со скоростью, например, 5°C/мин. Одновременно возбуждают ультразвуковые изгибные колебания и измеряют скорости их распространения при различных температурах.

Аналогичным образом измеряют скорости распространения изгибных волн в неориентированном образце полимера. Вычисляют производную разности скоростей этих образцов (для удобства берут ее с отрицательным знаком) и по ней судят о величине силы термоусадки.

Формула изобретения

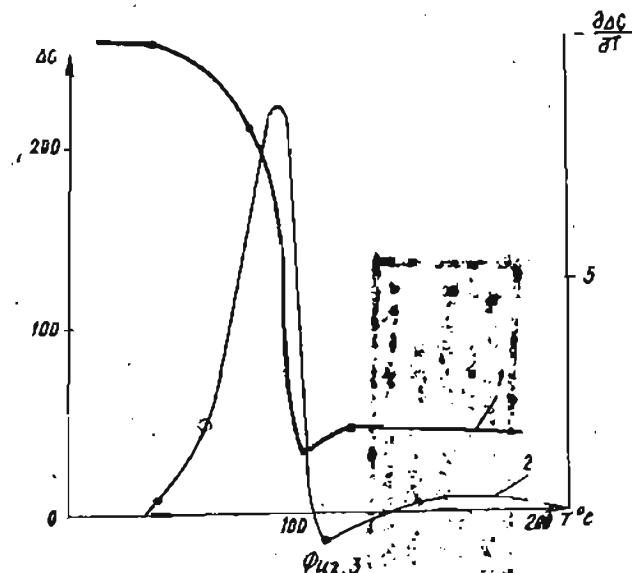
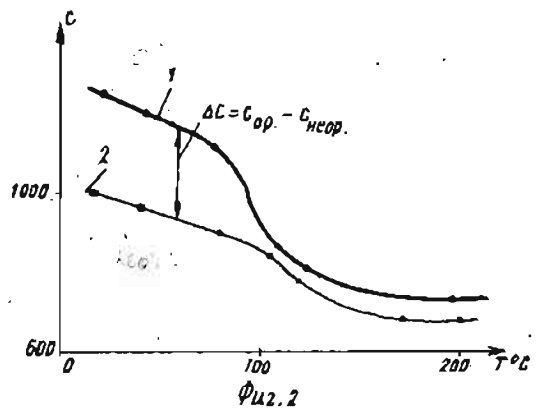
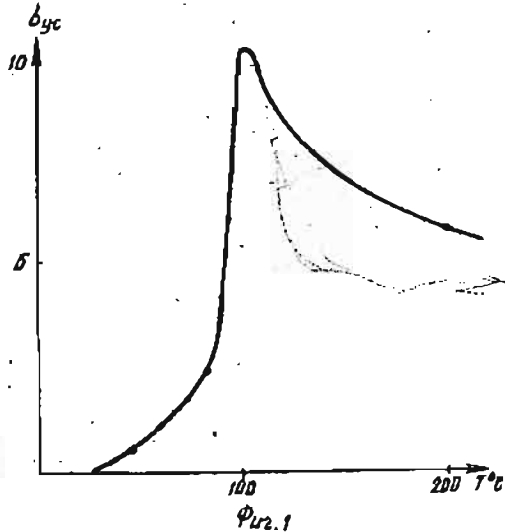
1. Способ определения силы термоусадки ориентированных полимеров, заключающийся в том, что образец ориентированного полимера нагревают изометрически в заданном диапазоне темпе-

ратур, отличающийся с тем, что, с целью повышения точности измерения, дополнительно нагревают образец того же, но неориентированного полимера в том же диапазоне температур, возбуждают изгибные ультразвуковые волны в образцах ориентированного и неориентированного полимеров, измеряют скорости распространения этих волн при различных температурах, вычисляют отрицательную производную разности скоростей изгибной ультразвуковой волны в ориентированном и неориентированном полимерах и по ней судят о величине силы термоусадки.

15 2. Способ по п.1, отличающийся с тем, что определение силы термоусадки осуществляют при неподвижно зафиксированных размерах образца в направлении ориентации полимера.

20 Источники информации, принятые во внимание при экспертизе

1. Заводская лаборатория, № 10, 1973. с. 47.





СОЗДАНИЕ ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ БАНДАЖИ ИЗ РАДИКАЛЬНО-ВИЗУОСКОПО
СЛИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

УДК 678.06:678.029

Термоусаживаемые бандажи "Термобан" предназначены для герметизации соединений вентиляционных воздуховодов. Термоусаживаемые муфты "Термобан" предназначены для соединения материалов труб: стальной, стальной, асбестоцементной и др. материалов, а также для электрической изоляции и герметизации соединений в различных конструкциях работ.

В основе процесса производства бандажей и муфт "Термобан" лежит процесс радиационно-химической (РХ) сшитого расплава полиэтилена (ПЭ) в виде ленты через каналы специальной конструкции. Под действием ионизирующего излучения между молекулами, приводит к ориентации расплава, способствует возникновению аннотированной кристаллической фазы, что ведет к увеличению в фиксированных размерах ленты только в направлении ориентации. Дальнейшее охлаждение ориентированного материала после выхода из зоны канала вращением не изменяет его размеров.

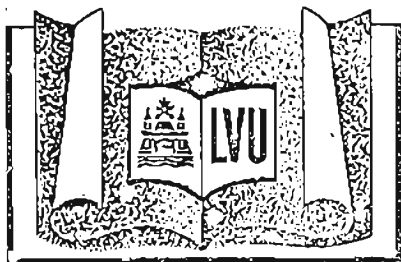
Бандажи "Термобан" изготавливают из ленты РХ сшитого и ориентированного ПЭ, на которую предварительно нанесен каучукоподобный герметизирующий слой, путем сплавивания концов с помощью термической или ультразвуковой сварки. Муфты "Термобан" изготавливают из РХ сшитого и ориентированного ПЭ труб.

При монтаже соединения с помощью бандажей или муфт "Термобан" их нагревают выше температуры плавления ПЭ. При этом плавлении аннотированной кристаллической фазы способствует их усадке, а в месте соединения (область) - давления, создаваемого излучением "Термобан". Охлаждение усаженного бандажа или муфты "Термобан" вызывает дополнительное увеличение давления, чем повышается надежность герметизации.

Сигнальные марки бандажей "Термобан" введены в странах "С. союзных стран" Министром Латвии ССР, "Латсольспремонтаж" Госкомсельхозтехники Латвии ССР и "Сантоментаж" Министром СССР.

Латвийский орден Трудового Красного Знамени
государственный университет им. П.Стучки
химическая факультет
Кальжио В.Я. - канд. хим. наук; Кресляны Э.В. - ин. научн. сотр.;
Грейтсбергс А.М. - ст. техн.; Лергис И.И. - ст. лабор.

ЛГУ.1963.4105530.50.



AR DAŽBA SARKANĀ KAROGA CR ENI
APBALVOTĀ Ģ STUČKAS LATVIJAS
VALSTS UNIVERSITĀTE

ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНА ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ

УДК 678.06:678.029

ОПЫТНО-ПРОМЫШЛЕННАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ
МУФТ И БАНДАЖЕЙ ТИПА "ТЕРМОБАН" НА БАЗЕ РАДИАЦИОННО-
ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

Реализация "эффекта памяти формы", или способности к термоусадке (ТУс) предварительно ориентированных облученных полиэтиленовых заготовок, открывает возможность получения полимерных изделий оригинального типа с целью применения их в различных отраслях народного хозяйства:

- соединение и герметизация стыков напорных стальных и полимерных трубопроводов для перекачки агрессивных сред;
- герметизация мест соединения силовых кабелей электрических сетей;
- герметизация мест соединения или соединительных элементов вентиляционных воздуховодов и др. малонапорных, например канализационных, трубопроводов;
- пакетирование и стяжка различных тарных изделий.

Народнохозяйственное значение: обеспечение промышленности, строительства, сельского хозяйства набором термоусаживаемых изделий, дающих экономический эффект около 30-50 тыс. руб. на 1 тонну: существенное снижение трудоемкости монтажных работ и трудовых затрат, повышение культуры производства, сроков службы и надежности трубопроводов, воздуховодов, электрических сетей и т.д.

По лабораторной технологии ЛГУ им. П. Стучки СКТБ "ОРИОНТ" НПО "Слава" по заказу треста "Латсантехмонтаж" Минстроя ЛатвССР изготовлена опытно-промышленная линия для производства ТУс бандажей (ширина ленты до 100 мм, диаметр 250 + 1000 мм); производительность до 30 т/год.

Разработаны технологические способы получения ТУс муфт:

1. Установка ориентационного раздува УОР-I (с применением многокомпозиционной камеры нагрева и специальной конструкции легко монтируемых заглушек для раздува сжатым воздухом) позволяет получать в формирующем устройстве ТУс изделия без поверхностных дефектов, в т.ч. без швов; производительность установки при изготовлении ТУс муфт длиной 150 + 200 мм, диаметром 25 + 110 мм соответственно 5 + 10 т/год (при 8-ми часовом рабочем дне); количество отходов 120-150 кг.

2. Установка ориентационного раздува по безотходной технологии УОРБ-I (с применением формирующего устройства специальной конструкции, системы нагрева и охлаждения) позволяет путем периодических циклов проводить обработку всей партии (например, длинных труб в бухтах) в целом без предварительной резки отдельных заготовок требуемой длины. Производительность установки при обработке заготовок диаметром 15-50 мм соответственно 2,5-5 т/год.

Разработан новый вид термоусаживаемых полимерных муфт "ТЕРМОБАН-С" (специальные), позволяющий создавать повышенное остаточное напряжение после термоусадки и увеличивающий в 10 раз адгезионный контакт при соединении стальных трубопроводов, что позволяет применять их и для горячего водоснабжения.

По теме получено а.с. № 675355.

Новые виды ТУс муфт "ТЕРМОБАН-С" рекомендуется использовать для сантехнических работ в трестах "Латсантехмонтаж" и "Латколхозстрой".

ЛГУ им. П.Стучки имеет возможность передать заинтересованным организациям научно-техническую документацию и помочь организовать облучение полимерных лент и трубок (диаметром 15+50 мм) на ускорителях электронов ВО "Союзхимпласт".

Авторы:

Калькис В.Я., канд.хим.наук, доцент ; Голдштейнс А.Я., канд.техн.наук, ст.науч.сотр. ;
Креслинны Э.В.; мл.науч.сотр.; Граудиньш У.В., ст.инж.

Телефон - 29 90 23



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№ 1463499

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Способ получения термоусаживающейся муфты "Термобан" на основе полиэтилена низкой плотности"

Автор (авторы): Голдштейнс Айвар Янович, Креслинъш Эгил Валдисович, Калькис Валдис Янович и Траудинъш Улдис Янович

Заявитель: ЛАТВИЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СЛУЧКИ

Заявка № 4011874

Приоритет изобретения 8 января 1986г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

8 ноября 1988г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела



ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ
ПРИ ГИИТ СССР

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(21) 4011874/23-05

(22) 08.01.86

(46) 07.03.89. Бюл. № 9

(71) Латвийский государственный университет им. П. Стучки

(72) А. Я. Голдштейнс, Э. В. Креслиньш, В. Я. Калькис и У. Я. Граудиньш

(53) 678.027.76:028.296.2(088.8)

(56) Князев В. К., Сидоров Н. А. Облученный полиэтилен в технике.—М.: Химия, 1974, с. 297.

Irradiated heatshrinkable tubing. Каталог фирмы «Raychem Corp.», США, 1970, р. 5.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ТЕРМОУСАЖИВАЮЩЕЙСЯ МУФТЫ «ТЕРМОБАН» НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ

(57) Изобретение относится к производству термоусаживающейся муфты «Термобан» на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), которую используют для создания неразъемных муфтовых соединений металлических, стеклянных и полимерных напорных трубопроводов. Изобретение позволяет в 3 раза повысить прочность и надежность муфтовых соединений за счет использования совмещенной наружной трубчатой заготовки, облученной до поглощенной дозы 150—250 кГр, и внутренней заготовки, облученной до поглощенной дозы 15—50 кГр и подвергнутой термоокислительной деструкции при 250—300°C в течение 3—5 мин. Совмещенную заготовку нагревают выше температуры плавления ПЭНП, ориентируют раздувом до заданного размера в калибрующей трубе с последующей термофиксацией размеров охлаждением со скоростью 2—5°C/мин. 2 табл.

1

Изобретение относится к производству изделий из полимерных материалов и, в частности, касается способа изготовления термоусаживающихся полимерных муфт, которые используют для создания неразъемных муфтовых соединений металлических, стеклянных и полимерных напорных трубопроводов.

Целью изобретения является повышение прочности и надежности муфтовых соединений при эксплуатации напорных стальных трубопроводов.

Из напорных полиэтиленовых труб низкой плотности (ПЭНП) с индексом расплава

2

(ИР) 1,8 г/10 мин внешними диаметрами 25 мм и 20 мм изготавливают заготовки длиной 300 мм. Заготовку большего диаметра облучают до поглощенной дозы излучения 170 кГр, а заготовку меньшего диаметра до 50 кГр. После облучения заготовки совмещают, внутреннюю поверхность совмещенной заготовки кратковременно подвергают термоокислительной деструкции в течение 3 мин при 250°C. Свободные концы уплотняют заглушками, одна из которых имеет штуцер для подачи давления воздуха. Затем заготовки помещают в термостат с темпера-

турой 200°C и нагревают в течение 1,2 ч для достижения состояния плавления кристаллитов.

После прогрева совмещенную заготовку помещают в калибрующую трубу, где неподвижно фиксируют оба конца заглушек, подводят давление горячего воздуха ($P \approx 0,8$ атм) через штуцер заглушки и проводят ориентационный раздув совмещенной муфты с кратностью ориентации по диаметру, равной 2. Последующую термофиксацию размеров изделия проводят медленным охлаждением со скоростью 2°C/мин.

Для оценки качества термоусаживаемых муфт длиной 150 мм проводят их усадку при помощи инфракрасного нагревателя на стальные трубопроводы внешним диаметром 25 мм и длиной 100 мм, получая муфтовое неразъемное соединение трубопровода.

Качество полученного муфтового соединения определяют измерением величины давления разгерметизации муфтового соединения. Результаты испытаний муфтовых соединений стальных трубопроводов гидростатическим давлением приведены в табл. 1 (термообработка внутренней поверхности муфты в течение 3 мин при 250°C, кратность ориентирования муфт равна 2).

Окисление внутренней поверхности совмещенной заготовки перед началом ориентационного раздува кратковременным выдерживанием при температурах эффективной деструкции поверхности 250—300°C в течение 3—5 мин приводит к наибольшему уве-

личению адгезионной прочности между внутренней поверхностью муфты и внешней поверхностью стали.

В табл. 2 приведены данные о влиянии температуры термоокислительной деструкции (Т) и времени термоокислительной деструкции (t) поверхностного слоя ПЭНП, облученной дозой 50 кГр, на предел прочности адгезионного слоя на отрыв (σ_{отр}) ПЭНП от стали при 20°C.

Формула изобретения

Способ получения термоусаживаемой муфты «Термобан» на основе полиэтилена низкой плотности, включающий совмещение наружной трубчатой заготовки из облученного полиэтилена и внутренней заготовки, нагревание до температуры выше температуры плавления кристаллитов, ориентацию ее раздувом до заданного размера в калибрующей трубе с последующей термофиксацией размеров охлаждением, отличающийся тем, что, с целью повышения прочности и надежности муфтовых соединений при эксплуатации напорных трубопроводов, используют наружную трубчатую заготовку, облученную до поглощенной дозы 150—250 кГр, внутреннюю заготовку, облученную до поглощенной дозы 15—50 кГр, внутреннюю поверхность после совмещения заготовок подвергают термоокислительной деструкции при 250—300°C в течение 3—5 мин, а охлаждение полученной муфты после термофиксации размеров проводят со скоростью 2—5°C в 1 мин.

Т а б л и ц а 1

Образец	Погл. доза внешней облученки, кГр	Погл. доза внутренней облученки, кГр	Скорость охлаждения муфты, °С/мин	Давление разгерметизации муфтового соединения Р, МПа
Известный	170	—	2	1,6
1	170	50	2	3,6
2	250	50	2	3,1
3	150	50	2	4,6
4 (контроль)	100	50	2	1,9
5 (контроль)	300	50	2	3,9
6	170	25	2	3,2
7	170	15	2	4,1
8 (контроль)	170	70	2	1,6
9 (контроль)	170	10	2	0,9
10 (контроль)	170	50	1	0,6
11	170	50	5	5,5
12 (контроль)	170	50	8	1,8
13 (контроль)	170	50	35	4,2

Т а б л и ц а 2

Образец	T, °C	τ, мин	σ _{отр} , МПа
14 (контроль)	200	2	2,7
15 (контроль)	250	2	4,4
16 (контроль)	300	2	4,8
17 (контроль)	350	2	5,1
18 (контроль)	200	3	3,3
19	250	3	6,7
20	300	3	6,6
21 (контроль)	350	3	4,4
22 (контроль)	200	5	3,9
23	250	5	6,6
24	300	5	6,2
25 (контроль)	350	5	3,2
26 (контроль)	200	7	2,4
27 (контроль)	250	7	4,7
28 (контроль)	300	7	3,8
29 (контроль)	350	7	2,5
30 (известный)			1,3

Редактор И. Шамова
Заказ 719/18

Составитель А. Кулакова
Техред И. Верес
Тираж 536

Корректор Л. Патай
Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Производственно-издательский комбинат «Патент», г. Ужгород, ул. Гагарина, 101



Latvijas Republika

Latvijas Republikas Patentu valde apliecina, ka

PATENTS

Nr. 11569

ir izsniegts saskaņā ar Latvijas Republikas Patentu likumu, pamatojoties uz ierakstu Valsts patentu reģistrā un ar šajā dokumentā uzrādītajiem izgudrojuma nosaukumu, autoru, īpašnieku, izgudrojuma aprakstu, zīmējumiem, formulu un referātu. Patents ir spēkā Latvijas Republikā 20 gadus no 26.04.95., ja šis termiņš likumā paredzētā gadījumā nebeidzas agrāk.

Rīga

20.12.96.

Patentu valdes
direktors

19



LATVIJAS REPUBLIKAS
PATENTU VALDE

11 LV 11569 B

51 Int.Cl. 6 G01N29/18

Latvijas patents uz izgudrojumu
1995.g. 30.marta Latvijas Republikas likums

12 Īsziņas

21 Pieteikuma numurs: P-95-110
22 Pieteikuma datums: 26.04.1995
41 Pieteikuma publikācijas datums: 20.10.1996
45 Patenta publikācijas datums: 20.12.1996

73 Īpašnieks(i):
Valdis KAĻĶIS; Avotu iela 7-15, Rīga LV-1011, LV;
Mārtiņš KALNIŅŠ; Bruņinieku iela 71-46, Rīga LV-1009, LV;
Jānis ZICĀNS; Ģertrūdes iela 34-15, Rīga LV-1011, LV

72 Izgudrotājs(i):
Valdis KAĻĶIS (LV),
Mārtiņš KALNIŅŠ (LV),
Jānis ZICĀNS (LV)

74 Pilnvarotais vai pārstāvis:
Aleksandra FORTŪNA,
Patentu birojs "FORAL",
Raiņa bulv. 19, Rīga LV-1159, LV

54 Virsraksts: **Metode termorelaksācijas spriegumu un termonosēd spēku noteikšanai orientētos polimēros**

57 Kopsavilkums: Izgudrojums attiecas uz fizikālām pētniecības metodēm, ar kuru palīdzību orientētos polimēru materiālos var noteikt orientācijas radītos iekšējos spriegumus, ja polimēru karsē izotermiskā (pie nemainīga paraugu garuma) režīmā, vai arī termonosēd spēkus, kurus nosaka pēc paliekošā sprieguma vērtības, ja orientēto polimēra materiālu termonosēdina un atdzesē izotermiskā režīmā.

Saskaņā ar piedāvāto metodi neorientētos un orientētos polimēru materiālos izmēra ultraskaņas viļņa izplatīšanās ātrumu atkarībā no temperatūras, aprēķina ātrumu starpības atvasinājumu pēc temperatūras, pēc kura spriež par termorelaksācijas sprieguma un termonosēd spēku lielumu. Minētos lielumus var noteikt iepriekš orientētos un nekustīgi fiksētos paraugos ar noteiktu garumu, mērījumus veicot orientācijas virzienā. Piedāvātā metode samazina darba ietilpību, mērīšanas laika pateriņu, vienkāršo mērīšanas procesu un nodrošina iespēju veikt adestruktīvu kontroli bezsienu profilveida polimēru materiālos.

METODE TERMORELAKSĀCIJAS SPRIEGUMU UN TERMONOSĒDSPĒKU NOTEIKŠANAI ORIENTĒTOS POLIMĒROS

Izgudrojums attiecas uz fizikālajām pētīšanas metodēm, ar kuru palīdzību orientētos polimēru materiālos var noteikt orientācijas radītos iekšējos spriegumus, ja polimēru karsē izometriskā (pie nemainīga paraugu garuma) režīmā, vai arī termonosēdspēkus, kurus nosaka pēc paliekošā sprieguma vērtības, ja orientēto polimēra materiālu termonosēdina un atdzesē izometriskā režīmā.

Patentējamā metode ir adestrūktīva metode un ir piemērojama polimēriem, kuros ar ķīmisko vai radiācijas paņēmieni palīdzību radītas makromolekulu šķērssaites. Šādā veidā iegūtie "sašūtie" un orientētie polimēru materiāli paaugstinātā temperatūrā nepāriet viskozi tekošā deformatīvā stāvoklī, tajos iepriekš minētie spriegumi izpaužas visefektīvāk un tādēļ tos praksē bieži lieto kā termonosēdmateriālus, piem., kā plēves un leutes dažādu priekšmetu iepakojšanai, kā materiālus profilveida izstrādājumu izgatavošanai, kā uznavas dažādu cauruļveida materiālu, t.sk. kabeļu, savienošanai u.c.

Praksē šie spriegumi termonosēdmateriālos jānosaka gadījumos, piemēram, kad jāizvēlas orientācijas temperatūra, polimērmateriāla kompozīcija, adhēzijas spēku lielums u.c. parametri, vai arī jāizvērtē paliekošie termonosēdspēki gatavos izstrādājumos, kas ilgstoši ekspluatēti dažādos apstākļos (piem., agresīvās vidēs u.c.). Ja termorelaksācijas spriegumi ir lieli, tad pie nosēdināšanas (karsēšanas) tie izraisa materiāla strauju deformāciju, kas vairumā gadījumu ir nevēlama parādība. Paraugš plīst, ja karsēšanu veic, piem., ar nevienmērīgu siltumatdevi (gāzes liesmu u.c.). Izometriskās karsēšanas diagrammā noteiktā temperatūru intervālā tad novēro izteiktu spriegumu maksimumu. Liela termonosēdspēku vērtība, savukārt, ir vēlama, jo paliekošais spriegums pēc materiāla termonosēdināšanas un atdzišanas garantē ekspluatācijas īpašību (adhēzīvā kontakta, hermētiskuma u.c.) saglabāšanu.

Ir zināma metode [1], kas ļauj orientētos paraugos noteikt spriegumu vērtības izometriskās karsēšanas apstākļos. Tā ir statiska metode, kuras būtība ir sekojoša: izometriskās karsēšanas procesā radušos spriegumus mēra kompensējot tos ar pretēji pieliktu spēku. Metodes trūkumi ir sekojoši. Pirmkārt, lai pie karsēšanas nodrošinātu vienādu un nemainīgu parauga garumu (paraugš termorelaksācijas sprieguma ietekmē cenšas sarauties), nepieciešama speciāla kompensējošā spēka vadības sistēma. Otrkārt, apgrūtināta ir profilveida, it sevišķi, biezsienu paraugu (piem., cauruļveida uznavu u.c.)

kontrolē. Šajā gadījumā no pētāmās cauruļveida detaļas jāizgriež plaknes veida paraugs, vai arī jāveido sarežģīta iekārta, kas ļauj kompensēt termorelaksācijas spēkus no cauruļveida materiāla iekšpuses (mehāniski, hidrauliski, pneimatiski vai cita veida kompensatori ar attiecīgu vadību).

Izgudrojuma mērķis: darba ietilpības un laika patēriņa samazināšana, mērīšanas procesa vienkāršošana un adestraktīvu mērījumu nodrošināšana, nosakot termorelaksācijas spriegumus vai termonosēd spēkus orientētos polimēros, t.sk. profilveida biezsienu materiālos.

Mērķi iespējams sasniegt, ja noteiktā temperatūru diapazonā nosaka ultraskaņas (US) viļņu izplatīšanās ātrumu neorientētos un orientētos polimēru paraugos. Vispirms jānovērtē US ātruma izmaiņas atkarībā no temperatūras materiālā, kur termorelaksācijas spēki neveidojas, lai izslēgtu temperatūras ietekmi uz termorelaksācijas spēku vērtību, kas iegūta orientētos paraugos. Tādējādi atrod tālākai darbībai nepieciešamo kalibrējošo korelācijas sakarību: US viļņu izplatīšanās ātrums neorientētā polimērā - temperatūra. Pēc tam iegūst kalibrējošo sakarību: US viļņu izplatīšanās ātrums orientētā polimērā - temperatūra. Plaknes veida orientētiem paraugiem izometrisko mērīšanas režīmu (nemainīgu parauga garumu) nodrošina nekustīgi fiksēti aizspiedņi. Cauruļveida paraugos par fiksācijas (sastiprināšanas) elementu var kalpot no stinga polimēra (ar lielāku US dzišanu nekā pētāmā materiālā) izgatavots stienis, kura ārējais diametrs vienāds ar parauga iekšējo diametru un ir ievietots parauga iekšpusē.

Lai iegūtu minētās termorelaksācijas sprieguma un termonosēd spēku korelācijas sakarības, kas iegūtas ar statisko metodi, un izslēgtu US viļņu izplatīšanās ātruma izmaiņas polimēru materiālā no temperatūras (t.sk. US pjezopārveidotājos radušos atkarību), nosaka US viļņu izplatīšanās ātruma starpību orientētā un neorientētā polimērā un aprēķina šo ātrumu starpības atvasinājumus pēc temperatūras. Šie atvasinājumi ir negatīvi, tādēļ ērtības labad grafiski tos attēlo kā liecumus ar pozitīvu zīmī, resp. zīmē to absolūto vērtību.

Patentējamā metode ļauj realizēt vienā mērīšanas iekārtā vairāku paraugu vienlaicīgu kontroli, piem., plēves vai šķiedras paraugiem, izmantojot vienu kopīgu nekustīgo sastiprinājuma elementu un attiecīgi piemērojot nepieciešamo US pjezopārveidotāju skaitu. Salīdzinot ar statisko metodi, US metode ļauj ievērojami palielināt izometriskās karsēšanas ātrumu diapazonu, it sevišķi, ja jānosaka tikai maksimālo sprieguma vērtību.

Piemērs.

Piemērs attiecas uz termorelaksācijas sprieguma noteikšanu orientētos polimēros izometriskā karsēšanas režīmā. Izgatavo presētus paraugus no zema blīvuma polietilēna (ZBPE), kura kausējuma indekss KI=1,8 g (10 min). Paraugu garums 50 mm, plātums 10 mm, biezums 4 mm. Paraugus apstaro ar Co^{60} gamma starojumu līdz absorbētai dozai 200 kGy, lai polimērā izveidotos šķērssaites, orientē pie 100°C līdz izstiepšanas pakāpei 100% un atdzesē izstieptā stāvoklī līdz istabas temperatūrai. Paraugu sastiprina nekustīgi fiksētos aizspiedņos, ievieto karsēšanas kamerā un karsē, piem., līdz 200°C ar ātrumu 5°C/min. Karsēšanas procesa laikā paraugā mēra US virsmas viļņu izplatīšanās laiku τ , izmantojot US virsmas viļņu pārveidotājus - pjezokoncentratorus ar frekvenci 60 kHz. Mērīšanas bāze $l=50$ mm. Mērīšanai izmanto US defektoskopu, piem., UK-10P. Nosaka US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu $c_v=l/\tau$. Līdzīgos apstākļos kontrolē US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma atkarību no temperatūras neorientētā apstarotā paraugā.

1. att. parādīta izometriskās karsēšanas diagramma, kur dota termorelaksācijas sprieguma veidošanās atkarībā no temperatūras, mērot ar statisko metodi.

1. tabula

Rādītāji	Izometriskās karsēšanas temperatūra, °C						
	20	40	60	80	100	120	140
σ_{TR} - termorelaksācijas spriegums orientētā polietilēnā (noteikts pēc prototipa), MPa	0	0,2	0,4	1,2	1,02	0,25	0,2
c_v^{ncor} - US ātrums neorientētā paraugā, m/s	900	860	824	799	744	720	708
c_v^{or} - US ātrums orientētā paraugā, m/s	1155	1110	1066	1029	839	755	733
Δc_v - US ātrumu starpība $\Delta c_v = c_v^{or} - c_v^{ncor}$, m/s	255	250	242	230	95	35	25
$\partial \Delta c_v / \partial T$ - US ātrumu starpības atvasinājums pēc temperatūras, m/s °C	-0,25	-0,4	-0,6	-6,75	-3	-0,5	

Piemērs $\partial \Delta c_v / \partial T$ noteikšanai temperatūras intervālā no 80 līdz 100°C:

$$\frac{95 - 230}{20} = -6,75$$

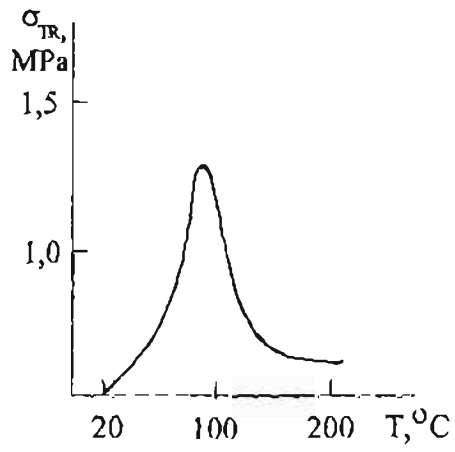
2. att. parādīta eksperimentālās līknes, kas parāda US virsmas viļņu izplatīšanās ātruma atkarību no temperatūras neorientētā paraugā (līkne 1) un orientētā paraugā (līkne 2). 3. att. parādīta aprēķinu ceļā iegūtās sakarības: US virsmas viļņu izplatīšanās ātrumu starpība $\Delta c_v = c_v^{or} - c_v^{neor}$ - temperatūra (līkne 1) un Δc_v atvasinājums ar mīnus zīmi $-\partial \Delta c_v / \partial T$ pēc temperatūras - temperatūra (līkne 2). 1. tabulā sniegta datu banka, kas nepieciešama termorelaksācijas sprieguma noteikšanai dotajiem grafiskiem attēliem.

Literatūra

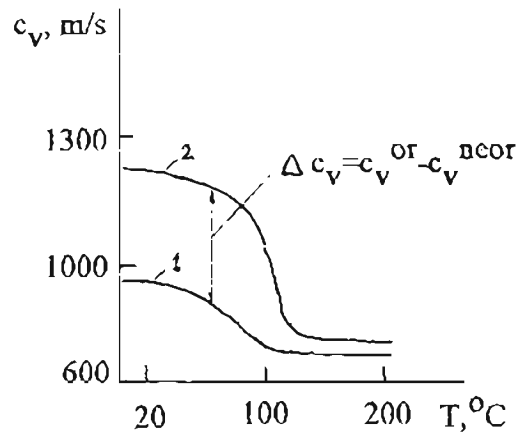
1. Заводская лаборатория, N 10, 1973, с. 47.

PATENTA FORMULA

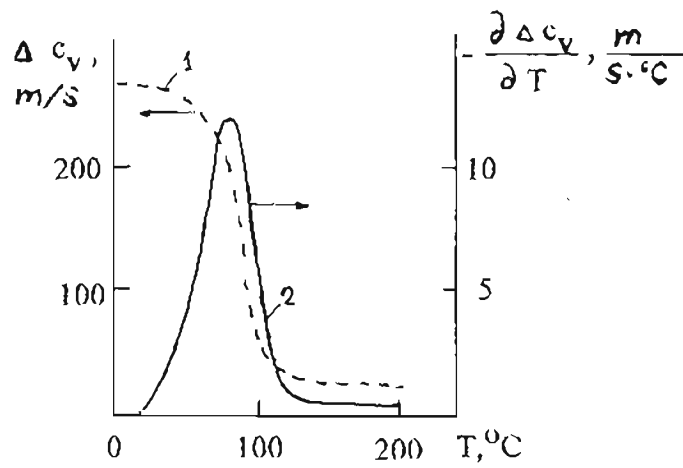
1. Metode termorelaksācijas spriegumu un termonosēd spēku noteikšanai orientētos polimēros pēc to spriegumu vērtības, kas rodas izometriskās karsēšanas un dzesēšanas režīmos, **a t š ķ i r a s** ar to, ka, lai samazinātu darba ietilpību, mērīšanas laika patēriņu, vienkāršotu mērīšanas procesu un nodrošinātu adestruktīvu kontroli biežsienu profilveida polimēru materiālos, neorientētos un orientētos polimēru materiālos izmēra ultraskaņas viļņa izplatīšanās ātrumu atkarībā no temperatūras, aprēķina ātrumu starpības atvasinājumu pēc temperatūras, pēc kura spriež par termorelaksācijas sprieguma un termonosēd spēku lielumu.
2. Metode saskaņā ar 1. punktu, kas **a t š ķ i r a s** ar to, ka termorelaksācijas spriegumu un termonosēd spēku nosaka iepriekš orientētos un nekustīgi fiksētos paraugos ar noteiktu garumu, mērījumus veicot orientācijas virzienā.



1. att.



2. att.



3. att.

LATVIJAS REPUBLIKAS PATENTU VALDE

Citadeles iela 7 (70), Rīga
Pasta adrese:
a/x 124, Rīga, LV 1010, Latvija

☎ Telefons 7027365
☎ Fax +371 7027208

Adresāts:

Patentu birojs 'FORAL'
Raiņa bulv. 19
Rīga, LV-1159
Latvija

PAZIŅOJUMS (R2)

Jūsu šifrs

LAP 2/346.1

Mūsu šifrs

P-96-138

Mūsu datums

07.05.96

Informējam Jūs, ka sakarā ar zemākminēto pieteikumu par izgudrojuma patenta izsniegšanu

- (21) Pieteik. P-96-138
- (22) Pieteik. dat. 07.05.96
- (72) izgudrotājs
Valdis KAĻĶIS, Avotu iela 7-15, Rīga, LV-1011, LV
Mārtiņš KALNIŅŠ, Bruņinieku iela 71-46, Rīga, LV-1009, LV
Jānis ZICĀNS, Ģertrūdes iela 34-15, Rīga, LV-1011, LV
- (71) pietelcējs
Valdis KAĻĶIS, Avotu iela 7-15, Rīga, LV-1011, LV
Mārtiņš KALNIŅŠ, Bruņinieku iela 71-46, Rīga, LV-1009, LV
Jānis ZICĀNS, Ģertrūdes iela 34-15, Rīga, LV-1011, LV
- (74) patentpilnvarotais
Aleksandra FORTŪNA, Patentu birojs 'FORAL', Raiņa bulv. 19, Rīga, LV-1159, LV
- (54) Metode un ierīce termonosēdošās polimēru lentas iegūšanai

(Iudzam Jūs informēt Patentu valdi par ieviestajiem šādiem
Latvijas Republikas Patentu valdē ir saņemti sekojoši materiāli:

iesniegums par patenta izdošanu izgudrojumam	3 eks.
dokuments par pieteikuma nodevas samaksu	4,75 Ls
izgudrojuma apraksts	3 eks.
izgudrojuma formula	3 eks.
izgudrojuma referāts	3 eks.
rasējumi u.tml. materiāli	3 eks.

Atgādinām Jums, ka ekspertīze iespējama tikai tādā gadījumā, ja iesniegtajiem dokumentiem tiks pievienoti sekojošie:

- B. 3 mēnešu laikā no pieteikuma iesniegšanas dienas
pilnvara 1 eks.

Valsts Reģistru nodaļa



Eksperte

1996 21 JŪN.

A. Dišlere

METODE UN IERĪCE TERMONOSĒDOŠĀS POLIMĒRU LENTAS IEGŪŠANAI

Patents attiecas uz polimēru materiālu pārstrādi un var tikt izmantots termonosēdošās polimēru lentas iegūšanai. Zināmi polimēri, kuri spēj veidot telpisku (režģveida) struktūru, ja to makromolekulas tiek "sašūtas" ar radiācijas (apstarošana ar jonizējošo starojumu, piem., gamma starojumu, paātrinātiem elektroniem u.c.) vai ķīmiskiem (sašūšanas aģentu, piem., organisko peroksīdu klātienē) paņēmieniem. Visbiežāk šādai apstrādei pakļauj poliolefinu klasei piederošos kristalizētus spējīgos polimērus, it sevišķi, polietilēnu un tā kompozītus. Paaugstinātā temperatūrā šādi modificētie materiāli nepāriet viskozi tekošā deformatīvā stāvoklī (nekūst) un saglabā elastiskās gumijai līdzīgās īpašības. Ja modificēto materiālu deformē, piem., izstiepj paaugstinātā temperatūrā (parasti virs polimēra kristāliskās fāzes kušanas temperatūras) un atdzesē izometriskos apstākļos (saglabā nemainīgus izstrādājuma izmērus dzesēšanas režīmā), tad tas iegūst atbilstoši orientācijas pakāpei jaunu formu un izmērus. Šo jauno formu fiksē polimēra kristāliskā daļa, kas no jauna rodas polimēru atdzesējot. Atkārtoti karsējot orientēto materiālu, tas saraujas orientācijas ienesto iekšējo spriegumu ietekmē, tādējādi atgūstot iepriekšējo formu un izmērus. Šo specifisko modificētā polimēra īpašību sauc par "formas atmiņas efektu".

Zināmo metožu, ar kuru palīdzību iegūst polimēru termonosēdļentus, pamatā ir sašūta polimēru materiāla orientācija: a) izmantojot stiepjamo un bremzējošo valču sistēmu [1]; b) ar satvērējaizspiedņu palīdzību [2]; c) ar kalandrēšanas paņēmieniem [3] u.c. metodēm, kas ir iepriekšējo metožu modifikācija. Šādi iegūtām termonosēdļentām nav stingri fiksēti nosēdināšanas parametri, piem., saraušanās tikai garenvirzienā (aksiālā). Parasti lentas parametri mainās arī šķērsvirzienā (radiālā), kaut arī atsevišķos gadījumos ar zināmo metožu palīdzību var panākt šī parametra izmaiņu samazināšanos.

Tuvākais prototips pēc metodes un iekārtas principa ir polimēra lentas kalandrēšana ar valču palīdzību [3]. Prototipa galvenie trūkumi: pirmkārt, netiek stingri fiksēti lentas izmēri šķērsvirzienā; otrkārt, netiek ņemta vērā polimēra struktūras nevienmērība (it sevišķi, ja izejmateriāls veidots no dažādu polimēru maisījumiem, satur pildvielas, kopolimērus u.c.), kas orientācijas procesā un dzesēšanas režīmā var radīt lokālas materiāla formas un izmēru (piem., biezuma un šķērsvirziena) izmaiņas, respektīvi, šie parametri netiek kalibrēti.

Patenta mērķis - iegūt termonosēdošu polimēra lentu, kuras izmēri termonosēdināšanas procesā mainās tikai garenvirzienā, nemainās šķērsvirzīnā un šie parametri tiek kalibrēti ievērojot izejmateriāla struktūras nevienādību.

Mērķi iespējams sasniegt, ja radiācijas vai ķīmiski modificēta polimēra lentu uzkarstē virs izejmateriāla kristāliskās fāzes kušanas temperatūras, pakļauj vienasīgi virzītai orientācijai ar speciālu valču sistēmas palīdzību, pēc tam materiālu dzesē izometriskos apstākļos, tādējādi fiksējot orientācijas ienestos parametrus.

Orientācijas (galveno) valču sistēma izveidota tādējādi, ka vienam no valčiem ir robežsiena, kas nepieļauj lentas orientāciju šķērsvirzīnā, un orientācijas pakāpi nosaka attālums starp valču spiedējvirsmām. Saturētājvalču sistēma nodrošina polimēra lentai jaunas (orientētas) struktūras fiksāciju dzesēšanas laikā; nospiedējvalču sistēma nodrošina liekā dzesēšanas aģenta (ūdens) atdalīšanu; kalibrējošo (profilējošo) valču sistēma nodrošina radiālo izmēru kalibrēšanu un virsmas profila (ja tas nepieciešams) veidošanu.

Patentējamai metodei un ierīcei ir atšķirīgas no prototipa pazīmes: ieviestas saturētājvalču un kalibrējošo valču sistēmas; orientācijas un kalibrēšanas valčiem izveidotas robežsienas; orientētās polimēru lentas straujai dzesēšanai izmantota rasināšana ar ūdeni, žāvēšanai - silta gaisa plūsma.

Tādējādi patentējamai metodei un ierīcei ir "jaunuma" elementi. Būtiskās pazīmes, kas atšķirīgas no prototipa, zinātnē un tehnikā ir zināmas. Tikai aptverot šos elementus kopumā un savstarpējā saistībā, iespējams realizēt termonosēdošās polimēru lentas iegūšanu, kuras parametri atbilst izvīzītām ekspluatācijai nepieciešamajām prasībām.

Metodes pielietošanas un ierīces darbības piemērs.

Radiācijas vai ķīmiski modificētu polimēru lentu pakļauj vienasīgi virzītai orientācijai ar ierīces palīdzību, kas sastāv no virzītājvalčiem 1 (1. att.), karsēšanas kameras 2, orientācijas valčiem 3, izometriskās dzesēšanas sistēmas 4 un kalibrējošiem valčiem 5.

Ar virzītājvalču (izgatavoti no gumijas) sistēmas 1 palīdzību polimēra lentu virza cauri karsēšanas kamerai 2. Dotajā piemērā kameras sildelementi ir infrasarkanā starojuma lampas. Var izmantot kā sildelementu arī inerti šķidrums, kas nereaģē ar polimēru un ir viegli atmazgājams ar ūdeni, piem., glicerīnu. Līdz 120...130 °C uzkarstēto polimēra lentu pakļauj vienasīgi virzītai orientācijai ar galveno orientācijas valču 3

(izgatavoti no nerūsejošā tērauda) palīdzību. Viens no valčiem izveidots ar robežsienu (2. att.).

Orientācijas valču kustības ātrums saskaņots ar laiku, kas nepieciešams lentas uzkaršēšanai līdz noteiktai temperatūrai. Šo valču virsmas temperatūrai jābūt zemākai par lentas temperatūru, tādēļ to dzesēšanai izmanto to pašu aģentu, kas paredzēts izometriskai dzesēšanas sistēmai 4.

Atstarpe starp valču 3 spiedējvirsmām ir regulējama un to izvēlas atkarībā no nepieciešamās lentas orientācijas (izstiepšanas) pakāpes. Dotajā piemērā šī pakāpe ir 100%.

Lentas fiksāciju orientētā stāvoklī nodrošina izometriskās dzesēšanas mezgls (IDM) 4. IDM pirmais valču pāris (izgatavots no gumijas; spriegojumu nodrošina atsperes) kalpo par saturētājvalčiem, kas nodrošina orientētās lentas noturēšanu spriegotā stāvoklī dzesēšanas laikā. Šajā laikā notiek polimēra makromolekulu orientācijas kristalizācija un tiek fiksēti lentas jaunie izmēri. Lentu un valčus dzesē ar ūdeni, kura temperatūra 15 ... 20 °C. Dotajā piemērā ūdens ir aģents ar vispiemērotākām siltumnoņēmēja īpašībām. IDM otrais valču pāris (izgatavots no gumijas) nodrošina orientētās lentas virsmas izlīdzināšanu un liekā dzesēšanas aģenta atdalīšanu.

Kalibrējošie valči (izgatavoti no nerūsejoša tērauda), kuru forma ir līdzīga orientācijas valčiem (2. att.) kalpo orientētās lentas šķērsvirziena izmēru un virsmas neviendabības izlīdzināšanai. Šie defekti var rasties termorelaksācijas procesu neviendabības dēļ dažādos lentas posmos. Iemesli šo procesu neviendabībai var būt vairāki: struktūras izmaiņas nevienmērīgas apstārošanas rezultātā (piem., pa lentas dziļumu un malām), neviendabīgas pildvielu ievadīšanas vai polimēru maisījumu iegūšanas rezultātā.

Kalibrēšanas procesa laikā veic arī lentas žāvēšanu ar siltu (ne vairāk par 40...50° C) gaisu.

Kalibrējošiem valčiem vienu no spiedējvirsmām var izveidot profilētu (piem., punktētu, ar firmas zīmi, utt.), tādējādi iegūstot termonosēdļentu ar nepieciešamo virsmas faktūru.

1. tabulā parādīti no dažādiem izejmateriāliem iegūto radiācijas modificēto termonosēdošo lentu parametri, orientāciju veicot ar patentējamo metodi un ar prototipa metodi. Orientācijas procesā (virs polimēra kušanas temperatūras) radušos spēku, kas nodrošina lentas saraušanos, nosaka termorelaksācijas spriegums – σ_{TR} , bet spēku, kas

rodas lentai atdziestot izstieptā stāvoklī, nosaka paliekošais nosēdsprīgums – σ_N . Šie spēki ir atkarīgi no polimēra sastāva (kompozīcijas), jonizējošā starojuma absorbētās dozas lieluma, orientācijas režīma (temperatūra, izstiepšanas pakāpe, karsēšanas un dzesēšanas ātrums) un kopumā atstāj ietekmi uz paliekošo deformāciju, it sevišķi, ja izmanto atšķirīgas orientācijas metodes.

1. piemērs

Lentu izgatavo no zema blīvuma polietilēna (ZBPE), kura kausējuma indekss $KI = 1,7 \text{ g/10 min.}$, un apstaro ar gamma starojumu līdz absorbētai dozai $D_{abs} = 150 \text{ kGy}$.

2. piemērs

Lentu izgatavo no augsta blīvuma polietilēna (ABPE), kura kausējuma indekss $KI = 0,53 \text{ g/10 min.}$, un apstaro ar gamma starojumu līdz absorbētai dozai $D_{abs} = 150 \text{ kGy}$.

3. piemērs

Lentu izgatavo no polimēru maisījuma: 50% ABPE + 50% SEPK (sintētiskais etilēna-propilēna kopolimēra kaučuks), kura kausējuma indekss $KI = 3,1 \text{ g/10 min.}$, un apstaro ar gamma starojumu līdz absorbcijas dozai $D_{abs} = 150 \text{ kGy}$.

4. piemērs

Lentu izgatavo no otrreizēja ZBPE (tehnoloģiskie atkritumi, lauksaimniecībā izmantoto, piem., siltumnīcu pārklājumu atliekas u.c.), kura kausējuma indekss $KI = 0,01 \text{ g/10min.}$, un apstaro ar gamma starojumu līdz absorbētai dozai $D_{abs} = 150 \text{ kGy}$.

5. piemērs

Lentu izgatavo no ABPE, kura kausējuma indekss $KI = 0,53 \text{ g/10 min.}$, un apstaro ar paātrinātiem elektroniem tā, lai būtu nevienmērīgs absorbētās dozas sadalījums gan pa lentas biezumu, gan platumu. Absorbētās dozas intervāls $D_{abs} = 100...200 \text{ kGy}$.

Visos piemēros minētās lentas orientētas pie temperatūras $T_{or} = 135^\circ\text{C}$ līdz izstiepšanas pakāpei $\epsilon = 100\%$.

1. tabula

Izejmateriāla piemērs (orientācijas metode)	Izejmateriāla parametri		Parametri pēc orientācijas*			
	platums, mm	biezums, mm	σ_{TR} , MPa	σ_N , MPa	pla- tums, mm	bie- zums, mm
1.piem. (patent. met.)	100	2,2	0,2	1,1	100	1,5
1.piem. (prototipa met.)	100	2,2	0,18	0,98	115	1,3
2.piem. (patent. met.)	100	2,2	0,28	2,0	100	1,5
2.piem. (prototipa met.)	100	2,2	0,25	1,8	108	1,45
3.piem. (patent. met.)	100	2,2	0,5	0,8	100	1,5
3.piem. (prototipa met.)	100	2,2	0,48	0,8	120	1,2
4.piem. (patent. met.)	100	3,0	0,12	1,4	100	2,2
4.piem. (prototipa met.)	100	3,0	0,1	1,2	110	2,1
5.piem. (patent. met.)	100	3,0	0,22	1,8	100	2,2
5.piem. (prototipa met.)	100	3,0	0,18	1,4	116	2,0

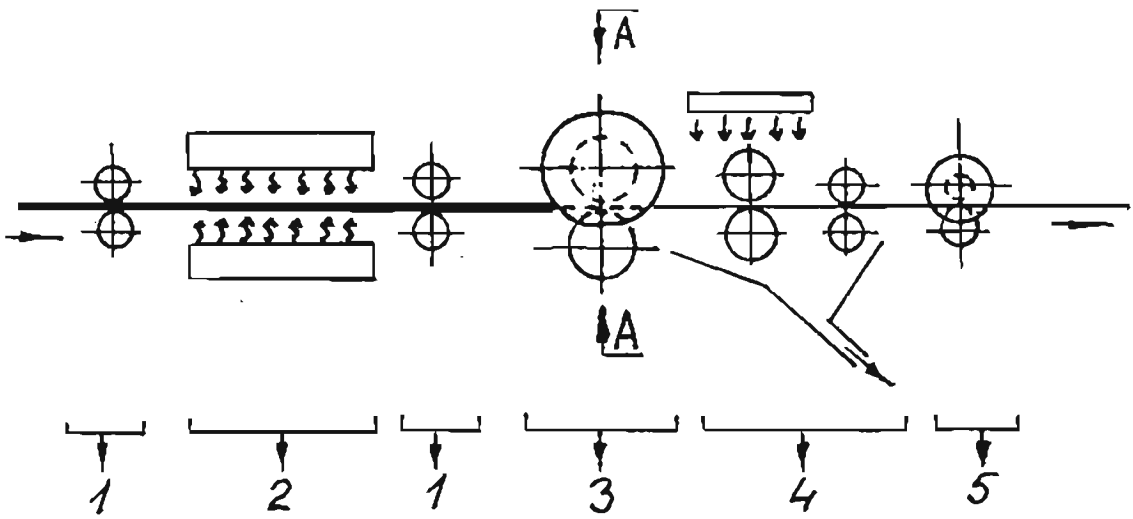
Salīdzinot patentējamo metodi ar prototipa metodi var secināt, ka ar piedāvātās metodes un ierīces palīdzību iegūst garenvirzienā orientētu polimēra lentu, kuras platums ir vienāds ar sākotnējās (neorientētās) lentas platumu, bet biežums mainās (samazinās) atkarībā no orientācijas pakāpes. Šāda lenta termonosēdināšanas (pie 120...200 °C) procesā pilnīgi saraujas garenvirzienā, pie kam lentas šķērsvirziena izmēri praktiski nemainās.

No šādas termonosēdļentas var izgatavot, piem., bandāžas (uzmavas) dažādu cauruļvadu, t.sk., ventilācijas gaisa vadu u.c. savienošanai un hermetizācijai. Piedāvātā metode un ierīce ļauj automatizēt ne tikai termonosēdļentas orientācijas procesu, bet ļauj izveidot nepārtrauktu procesu dažādu hermetizējošo slāņu (piem., no cita polimēra) uznešanai. No šādas termonosēdošās lentas iegūtās bandāžas karsējot nosēžas vienmērīgi un nedod lokāla rakstura izliekumus un sarukumus.

Literatūra

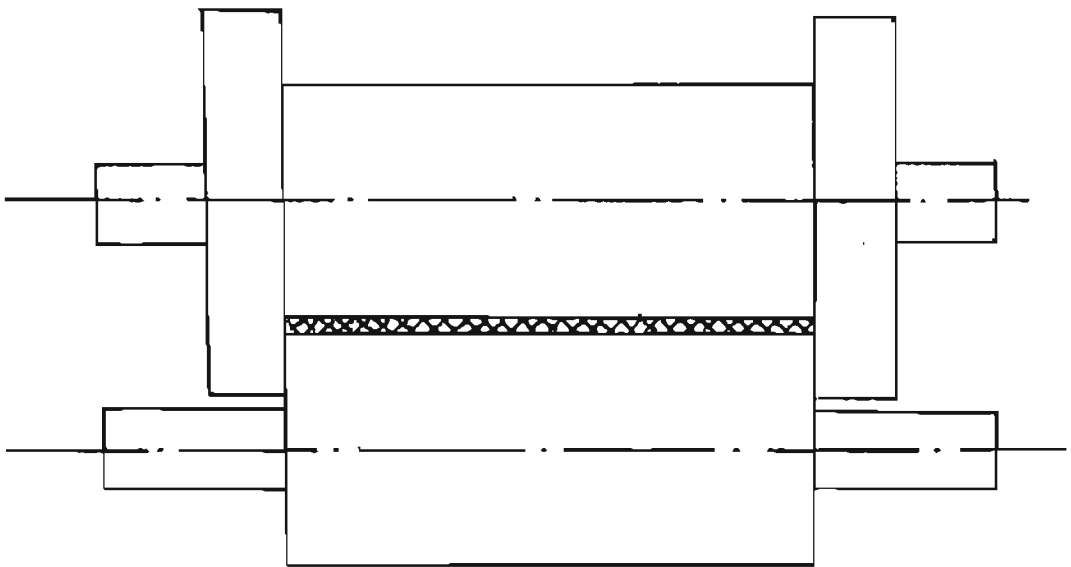
1. PSRS autorpaliecība N 358186, s. kl. B 29 D 7/24.
2. Francijas patents N 474965, s. kl. B 29 D 7/24.
3. PSRS autorpaliecība N 301283, s. kl. B 29 C 15/00.

* σ_{TR} un σ_N noteikti paraugiem (garums 20 mm, platums 5 mm), kas izgriezti no orientētas lentas garenvirzienā.



1. att.

A-A



2. att.

PATENTA FORMULA

1. Metode termonosēdošās polimēru lentas iegūšanai a t š ķ i r a s ar to, ka lentu, kas izgatavota no telpiski sašūta kristalizēties spējīga polimēra, uzkarstē virs kristāliskās fāzes kušanas temperatūras par 10...20 °C, veic vienasīgi virzītu lentas orientāciju, notur lentu dzesēšanas režīmā saspiegtā orientētā stāvoklī un veic lentas kalibrāciju. To dara nolūkā, lai lentā termonosēdināšanas laikā sarautos tikai garenvirzienā un nerastos lokāla rakstura neviendabīgi sarukumi vai izliekumi šērsvirzienā.

2. Ierīce, saskaņā ar 1. punktu a t š ķ i r a s ar to, ka orientācijas mezgls sastāv no valču sistēmas, kur vienam no valčiem izveidota robežsiena, papildus ierīkots izometriskās dzesēšanas mezgls, kas sastāv no saturētājvalčiem, dzesēšanas aģenta padeves sistēmas un nospiedējvalčiem, papildus ierīkots kalibrēšanas mazgls, kura valču sistēma izveidota līdzīgi orientācijas valču sistēmai. To dara nolūkā, lai termonosēdošās polimēru lentas iegūšanu veiktu apstākļos, kas nodrošina nepieciešamo stingri fiksēto parametru saglabāšanu, ievērojot polimēra struktūras nevienādības.

ANOTĀCIJA

Metode un ierīce paredzēta polimēru termonosēdošās lentas iegūšanai, kas nosēdināšanas laikā saraujas tikai garenvirzienā un nemaina savus izmērus šķērsvirzienā. Ieviestas saturētājvalču, dzesējošā aģenta atdalīšanas un kalibrējošo valču sistēmas, kas kopumā kompensē polimēra struktūras neviendabības un termorelaksācijas procesa radītos defektus, kas rada lentas izmēru izmaiņas orientācijas un dzesēšanas laikā.

LATVIJAS REPUBLIKAS PATENTU VALDE

Citadeles iela 7 (70), Rīga
☒ Pasta adrese:
a/k 124, Rīga, LV 1010, Latvija

☎ Telefons 7027365
Fax +371 7027208

Adresāts:

Patentu birojs 'FORAL'
Raiņa bulv. 19
Rīga, LV-1159
Latvija

PAZIŅOJUMS (R2)

Jūsu šifrs
LAP 2/347.1

Mūsu šifrs
P-96-139

Mūsu datums
07.05.96

Informējam Jūs, ka sakarā ar zemākminēto pieteikumu par izgudrojuma patenta izsnikšanu.

- (21) Pieteik. P-96-139
(22) Pieteik. dat. 07.05.96
(72) izgudrotājs
Valdis KAĻĶIS, Avotu iela 7-15, Rīga, LV-1011, LV
Jānis ZICĀNS, Ģertrūdes iela 34-15, Rīga, LV-1011, LV
(71) pieteicējs
Valdis KAĻĶIS, Avotu iela 7-15, Rīga, LV-1011, LV
Jānis ZICĀNS, Ģertrūdes iela 34-15, Rīga, LV-1011, LV
(74) patentpilnvarotais
Aleksandra FORTŪNA, Patentu birojs 'FORAL', Raiņa bulv. 19, Rīga, LV-1159, LV
(54) Ierīce polimēru materiālu perforēšanai

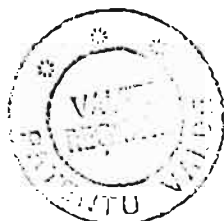
(lūdzam Jūs informēt Patentu valdi par ievērotajām kļūdām)
Latvijas Republikas Patentu valdē ir saņemti sekojoši materiāli:

iesniegums par patenta izdošanu izgudrojumam	3 eks.
dokuments par pieteikuma nodevas samaksu	4,75 Ls
izgudrojuma apraksts	3 eks.
izgudrojuma formula	3 eks.
izgudrojuma referāts	3 eks.
rasējumi u.tml. materiāli	3 eks.

Atgādinām Jums, ka ekspertīze iespējama tikai tādā gadījumā, ja iesniegtajiem dokumentiem tiks pievienoti sekojošie:

- B. 3 mēnešu laikā no pieteikuma iesniegšanas dienas
pilnvara 1 eks.

Valsts Reģistru nodaļa



Eksperte

1996 2 1 JŪN.

A.Dišlere

IERĪCE POLIMĒRU MATERIĀLU PERFORĒŠANAI

Patents attiecas uz polimēru materiālu pārstrādi un var tikt izmantots perforētu cauruļveida materiālu, piem., mikrorasināšanā pielietojamo plānsienu šļūteņu veidošanā. Šādi izstrādājumi, kas veidoti no plēvju materiāla, ir saplacināmi un saritināmi, tādēļ tos ērti transportēt, uzglabāt un samontēt. Plānsienu polimēru šļūtenes ir ekonomiski izdevīgākas par cietām biežsienu polimēru caurulēm un tās aizvien plašāk sāk pielietot lauksaimniecībā stādu rasināšanas sistēmās, kur nepieciešama dažāda diametra ūdens pilienu veidošana un konfiguratīvā sadale.

Lai stādi tiktu kvalitatīvi mitrināti un lai neaizsērētu rasināšanas sistēmas cauruļvadi, perforācijai jāpakļauj tikai tā caurules daļa, kas nepieskaras zemei. Caurumus parasti ievieto simetriski vienā vai vairākās rindās paralēli caurules simetrijas asij.

Saplacinātu cauruļu perforēšana ir apgrūtināta, ja jāperforē tikai viena caurules puse. Šajā gadījumā perforēšanas procesā jāveido atstarpe starp perforējamo daļu un to daļu, kas perforācijai nav pakļauta. Tehnoloģiski tas ir sarežģīts process.

Ar zināmo metožu un ierīču palīdzību parasti tiek vienlaicīgi perforētas abas saplacinātās caurules daļas, pie kam cauruļu diametri ir salīdzinoši lieli, ja izmanto, piem., mehānisko caursišanu ar adatām. Ir zināma, piem., ierīce, kuras pamatā ir caurumu izsišana elastīgās plēvēs ar adatu palīdzību [1].

Tuvākais prototips pēc pielietotās metodes un iekārtas principa ir iekārta, kas sastāv no cauruļveida izstrādājumu padeves mehānisma un perforācijas mezgla, kura pamatā ir lāzers, ar attiecīgu optisko sistēmu [2]. Optiskā sistēma fokusē lāzera staru uz noteiktu izstrādājuma vietu. Padeves mehānisms vienlaicīgi velk un pagriež cauruli, tādējādi sinhroni ar lāzera stara impulsu nodrošina nepieciešamo perforācijas caurumu izvietojumu.

Prototipam ir vairāki trūkumi. Pirmkārt, ierīce paredzēta nelielu plastmasas cauruļu nogriežņu perforēšanai, otrkārt, caurulei jābūt cietai, piem., izgatavotai no biežsienu materiāla, t.i., iepriekš jābūt nodrošinātai atstarpei starp caurules sienām. Tādējādi ierīce nav piemērojama plānsienu saplacinātu cauruļu perforēšanai.

Patenta mērķis - liela garuma plānsienu polimēra cauruļu vienpusējās perforācijas nodrošināšana nepārtrauktas darbības režīmā.

Mērķi iespējams sasniegt, ja ierīci, kas sastāv no izstrādājuma padeves mehānisma un mezgla, kurš nodrošina perforāciju ar lāzera stara palīdzību, papildus

apriko ar magnētiskās saistības mezglu. Šī mezgla sastāvā ietilpst divpusējs magnēts un serdenis no magnētiska materiāla, kurš atrodas telpā starp magnēta poliem. Serdenis tehnoloģiskā procesa laikā atrodas saplacinātas caurules iekšpusē un to fiksētā stāvoklī notur magnētiskā saistība, tādējādi lāzera darbības telpā tiek nodrošināta nepieciešamā atstarpe starp caurules sienām.

Patentējamai ierīcei ir atšķirīgas no prototipa pazīmes: pirms perforācijas mezgla ierīkots mezgls ar magnētiskās saistības elementiem, kas plānsienu saplacinātas caurules iekšpusē veido atstarpi nepārtrauktas darbības režīmā. Serdenis, kas izveidots garenas plāksnes veidā, satur vadruļļišus, bet vietā, kur paredzēts fokusēt lāzera staru, izveidots padziļinājums, kas aizsargā perforācijas laika momentā izkusušā polimēra materiāla posmu no pielipšanas pie serdeņa. Tādējādi patentējamai iekārtai ir "jaunuma" elementi.

Būtiskās pazīmes, kas atšķirīgas no prototipa, atsevišķi ņemot zinātnē un tehnikā ir zināmas. Tikai aptverot šos elementus kopumā un savstarpējā saistībā iespējams realizēt saplacinātu polimēra cauruļu vienusēju perforāciju, tādēļ patentējamam tehniskajam risinājumam piemērojams kritērijs "būtiskas atšķirības".

Piemērs.

Iekārta saplacinātu plānsiena polimēru cauruļu vienusējai perforācijai sastāv no korpusa 1 (1. att.), pie kura piestiprināts izstrādājuma padeves mehānisms: spole izejmateriāla uztīšanai 2, vilcējrullītis 3, piespiedējrullītis 4, elektrodzinējs ar pārvades sistēmu 5, un spole gatavās produkcijas uztīšanai 6.

Uz iekārtas korpusa uzstādīts perforācijas mehānisms, kas sastāv no secīgi izvietotiem elementiem: impulsu lāzera 7, optiskās shēmas, kas sašķeļ lāzera staru 8, lāzera staru telpiskās sadalīšanas mezgla 9 un fokusēšanas mezgla 10. Pirms perforācijas mehānisma izvietots magnētiskās saistības mezgls. Tā sastāvā ir divpusējs magnēts 11, kura poli izveidoti taisnstūra izciļņu (zobu) veidā 12. Darba telpā starp magnētiem 11 izvietots plakans serdenis 13 no magnētiskā materiāla, kura profilā izveidoti taisnstūra izciļņi 14 līdzīgi tiem, kā tas ir magnētā. Serdeni 13 fiksētā stāvoklī notur magnētiskais lauks, pie kam šī lauka iedarbības spēku pastiprina magnētā un serdenī izveidotie taisnstūra izciļņi. Serdeņa 13 šķērsriezumu izvēlas atkarībā no perforējamās caurules diametra, bet garumu izvēlas tādu, kas nodrošina serdeņa saskari ar lāzera staru. Serdenī izveidots padziļinājums (grope) 15 tajā vietā, kur paredzēta saskare ar lāzera staru, lai novērstu polimēra caurules perforētās vietas pielipšanu pie serdeņa perforēšanas brīdī, kad notiek strauja polimēru materiāla uzkaršana.

Iekārtas darbības princips ir sekojošs. Polimēra cauruli uzvelk uz serdeņa 13. Rullīši 16, kas iemontēti serdeņa virskārtā, nodrošina caurules slīdēšanu gar serdeni. Vadruļļi 17 fiksē serdeņa izvietojumu magnēta 11 darba telpā, nodrošinot nepieciešamo atstarpi, kas ļauj ar vilcējruļļa 3 un piespiedējruļļa 4 palīdzību vilkt polimēra cauruli caur magnēta 11 poliem. Vadruļļu 17 atstarpe ir regulējama un to izvēlas atkarībā no polimēru caurules un serdeņa 13 biezumā. Ar vadruļļu 17 palīdzību serdeni 13 iecentrē magnēta 11 darba telpas vidū.

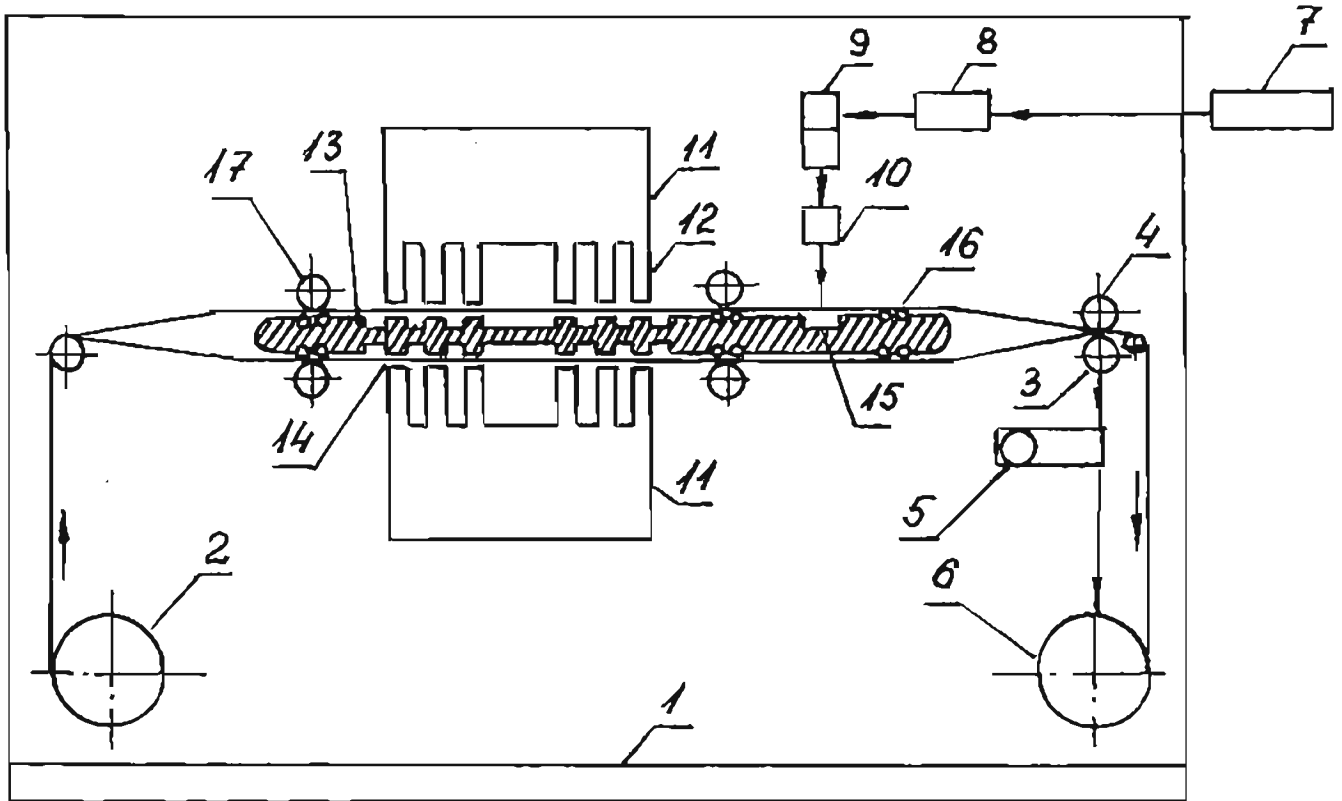
Ieslēdzot elektrodzinēju, velkošo ruļļu sistēma velk polimēra cauruli caur divpusējā magnēta 11 darba telpu. Saplacinātā polimēru caurule, kurā tagad ar serdeņa 13 palīdzību izveidota atstarpe, nonāk lāzera 7 fokusēšanas mezgla 10 zonā, kur notiek caurules virsējās kārtas perforācija. Ja ir nepieciešams, ar optiskās shēmas 8 palīdzību lāzera 7 staru var sašķelt staros un tālāk tos virzīt uz telpiskās sadalīšanas mezglu 9 un fokusēšanas mezglu 10, kas šo sašķelto staru kūli novirza uz polimēra caurules virsmu.

Impulsa lāzera 7 darbība, sinhronizēta ar telpiskās sadalīšanas mezgla 9 darbību, kas nodrošina lāzera stara saskares vietas (pēdas) virzību pa polimēra caurules virsmu atkarībā no caurules kustības ātruma. Caurules kustības ātrumu saskaņo ar lāzera impulsa darbības laiku, lai perforācijas laikā lāzera stara plankums uz caurules virsmas būtu nekustīgs. Perforēto caurules daļu uztin uz spoles 6.

Dotajā izpildījumā iekārta satur divstaru neodīma lāzeru ar viļņa garumu $\lambda = 1,06$ mkm un impulsa enerģiju no 0,1 līdz 4,0 J. Optiskā shēma, kas sašķel lāzera staru divos staros, izveidota no diviem spoguļiem. Telpiskās sadalīšanas mezgls satur pagriežamu spoguļa prizmu, kurai ir 4 plaknes, kas nodrošina lāzera stara simetrisku sadalījumu polimēra caurules ass virzienā. Fokusēšanas mezgli sastāv no optisko līniju sistēmas, kas lāzera staru fokusē līdz noteiktam plankuma diametram. Divpusējais magnēts izveidots no patstāvīga magnēta - bārija ferrīta. Polu izmēri $100 \times 100 \times 30$ mm, izciļņu izmēri $4 \times 4 \times 31$ mm. Garenveida serdenis izgatavots no misiņa, bet tā aktīvā daļa (saskare ar magnētu) izgatavota no elektrotehniskās dzlezs. Serdeņa garums 400 mm. Aktīvās daļas izmēri $18 \times 31 \times 116$ mm. Rullīši izvirzīti uz serdeņa virsmas par 0,5 mm. Serdeņa atstarpe starp magnēta poliem 0,5 mm. Ar elektromotora APL 21-4 palīdzību piedzen velkošos ruļļus, kas nodrošina saplacinātas polimēru caurules virzību ar ātrumu 0,5 ... 1,0 m/s. Lāzera impulss 1,0 ... 1,5 mks perforē polimēra caurules sienā caurumus, kuru izmēri 0,1 ... 1,0 mm. 2. att. parādīta perforēto caurumu konfigurācija vienpusējas perforācijas apstākļos: a) ar nesadalītu lāzera staru; b) ar sašķeltu lāzera staru.

Literatūra

1. PSRS autorpalicība N 448683, s. kl. 29c 17/10.
2. ASV patents N 380394, s. kl. B 23k 27/00.



1. att.



a

b

2. att.

PATENTA FORMULA

Ierīce polimēru materiālu perforēšanai a t š ķ i r a s ar to, ka papildus lāzera perforācijas mezglam ierīkots magnētiskās saistības mezgli, kurš izvietots pirms perforācijas mezgla un sastāv no divpusēja magnēta ar poliēm taisnstūra izciļņu veidā un telpā starp magnēta poliēm izvietots serdenis no magnētiska materiāla ar taisnstūra izciļņiem, kas izvietoti pretī magnēta polu izciļņiem, ar vadrullīšiem, kas izvirzīti serdeņa virspusē un ar padziļinājumu tajā serdeņa vietā, uz kuru tiek fokusēts lāzera stars. To dara nolūkā, lai veiktu plānsienu saplacinātu polimēra cauruļu vienaspusēju perforāciju, veidojot perforācijas laikā ar serdeņa palīdzību atstarpī starp caurules sienām nepārtrauktas darbības režīmā.

ANOTĀCIJA

Patents attiecas uz polimēru materiālu pārstrādi un var tikt izmantots saplacinātu plānsienu pomilēru cauruļu vīcpusējai perforācijai. Ierīce, kas kalpo šim nolūkam, sastāv no izejmateriāla padeves mezgla, lāzera perforēšanas mezgla un magnētiskās saistības mezgla. Magnētiskās saistības mezgls sastāv no divpusēja magnēta un serdena, kas atrodas saplacinātās polimēru ceurules iekšpusē. Serdenis, kuru fiksētā stāvoklī nodrošina magnētiskā saistība, ļauj veidot lāzera darbības zonā nepieciešamo tehnoloģisko atstarpi starp caurules sienām nepārtrauktā izejmateriāla padeves režīmā.

LATVIJAS REPUBLIKAS PATENTU VALDE

Citadeles iela 7 (70), Rīga
✉ Pasta adrese:
a/k 124, Rīga, LV 1010, Latvija

☎ Telefons 7027365
Fax +371 7027208

Adresāts:

Patentu birojs 'FORAL'
Raiņa bulv. 19
Rīga, LV-1159
Latvija

PAZIŅOJUMS (R2)

Jūsu šifrs
LAP 2/348.1

Mūsu šifrs
P-96-195

Mūsu datums
19.06.96

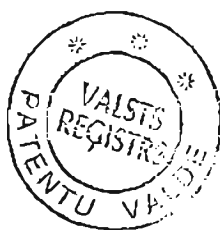
Šis paziņojums ir saņemts sakarā ar zemākminēto pieteikumu par izgudrojuma patenta izdošanu

- (21) Pieteik. P-96-195
- (22) Pieteik. dat. 18.06.96
- (72) izgudrotājs
Valdis KAĻĶIS, Avotu iela 7-15, Rīga, LV-1011, LV
Jānis - Roberts STRAZDS, Viestura prospekts 53-35, Rīga, LV-1034, LV
- (71) pieteicējs
Valdis KAĻĶIS, Avotu iela 7-15, Rīga, LV-1011, LV
Jānis - Roberts STRAZDS, Viestura prospekts 53-35, Rīga, LV-1034, LV
- (74) patentpilnvarotais
Aleksandra FORTŪNA, Patentu birojs 'FORAL', Raiņa bulv. 19, Rīga, LV-1159, LV
- (54) Termoplastu kompozīcija

(lūdzam Jūs informēt Patentu valdi par ievērotajām kļūdām)
Latvijas Republikas Patentu valdē ir saņemti sekojoši materiāli:

iesniegums par patenta izdošanu izgudrojumam	3 eks.
dokuments par pieteikuma nodevas samaksu	4,75 Ls
izgudrojuma apraksts	3 eks.
izgudrojuma formula	3 eks.
izgudrojuma referāts	3 eks.
pilnvara	1 eks.

Valsts Reģistru nodaļa



Eksperte


A. Dišlere

A. Dišlere

TERMOPLASTU KOMPOZĪCIJA

Patents attiecas uz polimēru materiālu kompozīcijām, kas pārstrādājamas ar visām zināmām termoplastu pārstrādes metodēm un ir izmantojamas sadzīvē lietojamo plastmasas izstrādājumu, piem., galantērijas furnitūras (gredzeni, pusaploces u.c. detaļas veļai, apģērbiem u.c.) izgatavošanai, kuras pakļautas vairākkārtējai mazgāšanai paaugstinātā temperatūrā (līdz 100 °C), lietojot sintētiskos mazgājamus līdzekļus, saimniecības ziepes u.c. šķīdumus, kam ir sārmainis raksturs ($\text{pH} = 8-10$).

Ir zināmi polimēri, no kuriem izgatavo šādas detaļas, piem., polistirols, polikarbonāts, poliformaldehīds u.c. Izmantotie polimēri daudzos gadījumos vai nu ir nepietiekoši termoizturīgi karsējot pie 100 °C (polistirols, polietilēntereftalāts u.c.), kādēļ izstrādājumi deformējas, vai arī detaļas nav pietiekami izturīgas agresīvā vidē (sārmos un virsmas aktīvo vielu šķīdumos) it sevišķi saspriegtā stāvoklī. Plaši lieto polikarbonātu, kurš šajā gadījumā izvēlēts par prototipu [1]. Tas ir pietiekami ciets un elastīgs materiāls, tam piemīt liela termoizturība (līdz 200 °C). Kā trūkums jāuzskata bieža iekšējo spriegumu veidošanās pie pārstrādes vai ekspluatācijas laikā, kā arī nepietiekama izturība sārmainos šķīdumos [2].

Šo izstrādājumu ilgizturību sārmainos un virsmas aktīvo vielu šķīdumos var palielināt, ja tos izgatavo no polimēru maisījumiem, radot apstākļus, kad atsevišķo komponentu virsmas enerģijas ir līdzīgas, resp., kāda no fāzēm neveido spriegumu koncentrāciju, kurai šādā divfāzu sistēmā ir liela loma materiāla sagraušanā, it sevišķi tad, ja izstrādājumi atrodas saspriegti-deformētā stāvoklī un pakļauti agresīvās vides iedarbībai. Parasti vienai no komponentēm ir plastificējoša iedarbība, kas samazina polimēra kompozīcijas kristāliskumu, līdz ar to novēršot spriegumu veidošanos. Līdzīgu iekšējās enerģijas izlīdzināšanu var panākt, ja polimēru maisījuma komponentu makromolekulas ķīmiski sašuj, piem., ar jonizējošo starojuma vai ķīmisko sašūšanas aģentu palīdzību.

Lai novērstu augstāk minētos trūkumus, polimēru kompozīciju veido no tehnoloģiski savietojamu polimēru maisījumiem, piem., no polikarbonāta un polietilēntereftalāta, pielietojot noteiktus pārstrādes tehnoloģiskos režīmus, un savietojamības īpašību uzlabošanai kompozīciju apstrādā ar radiācijas-ķīmiskiem modificēšanas paņēmieniem (maisījumu izejvielas veidā vai arī pēc detaļu formēšanas apstaro ar gamma starojumu vai paātrinātu elektronu plūsmu).

Patenta piemēros minētie izstrādājumi veidoti liešanas ceļā pusaploču veidā ar rādiusu 8 cm un vidējo šķērsriezuma laukumu 8 mm². Parauga šķērsriezuma ģeometrija ir elipse. Izejmateriāli kompozīcijai:

- 1) polikarbonāts (PK) - MAKROLON 2405, ražots Vācijā, firmā Bayer, mīksttapšanas temperatūra 220 °C, pārstrādes temperatūra 280-315 °C;
- 2) polietilēntereftalāts-G (PETG) - EASTAR 6763, ražots Amerikā, firmā Eastman Chemical Company, mīksttapšanas temperatūra 100 °C, pārstrādes temperatūra 195-275 °C;
- 3) otrreizējās izejvielas – reciklētie (R) materiāli no iepriekš minētiem polimēriem: PK-R, PETG-R.

Pārbaudes metodes: 1) lieces deformācija (locījumu skaits 180 ° leņķī līdz paraugu plīšanai); 2) izturība sārmainos šķīdumos saspriegti-deformētā stāvoklī (1% NaOH šķīdums ūdenī, pH=13, temperatūra 100 °C, izturēšanas laiks 1 stunda, paraugi saliekti līdz rādiusam 2 cm); 3) submikro- un mikroplaisu identifikācija - vizuāli vai lietojot ultraskaņas (US) defektoskopiju (US lieces viļņu izplatīšanās ātruma noteikšana ar defektoskopu UK-10P, izmantojot pjezopārveidotājus - koncentratorus ar eksponenciāliem viļņvadiem un punktveida saskares kontaktu pie raksturīgās frekvences 60 kHz).

1. piemērs (prototips).

Izstrādājumu izgatavo no PK (100%). Pārstrādes temperatūra 295 °C. Liešanas formu temperatūra 130 °C.

2. piemērs.

Izstrādājumu izgatavo no maisījuma PK (90% m.d.) + PETG (10% m.d.). Pārstrādes temperatūra 285 °C. Formu temperatūra 90 °C.

3. piemērs.

Izstrādājumu izgatavo no maisījuma PK (80% m.d.) + PETG (20% m.d.). Pārstrādes temperatūra 270 °C. Formu temperatūra 90 °C.

4. piemērs.

Izstrādājumu izgatavo no maisījuma PK (50% m.d.) + PETG (5% m.d.).

Pārstrādes temperatūra 25 °C. Formu temperatūra 80 °C.

5. piemērs.

Izstrādājumu izgatavo no maisījuma PK (90% m.d.) + PETG (10% m.d.).

Kompozīcija apstarota ar gamma starojumu līdz absorbētai dozai 50 kGy. Pārstrādes temperatūra 285 °C, Formu temperatūra 90 °C.

6. piemērs.

Izstrādājumu izgatavo no maisījuma PK (80% m.d.) + PETG (20% m.d.).

Kompozīcija apstarota ar gamma starojumu līdz absorbētai dozai 50 kGy. Pārstrādes temperatūra 260 °C, Formu temperatūra 90 °C.

7. piemērs.

Izstrādājumu izgatavo no maisījuma PK (60% m.d.) + PETG (20% m.d.) + PETG-

R (20% m.d.). Kompozīcija apstarota ar gamma starojumu līdz absorbētai dozai 50 kGy. Pārstrādes temperatūra 250 °C, Formu temperatūra 90 °C.

1. tabulā parādītas termoplastu kompozīciju fizikāli mehāniskās īpašības pirms un pēc izturēšanas agresīvā vidē.

1. tabula

Termoplastu kompozīcija	Izturība 1% NaOH šķ. pie T=100°C, 1 stunda	Lieces deformāciju skaits līdz paraugu plīšanai		US viļņu izplatīšanās ātrums, m/s	
		sākumā	pēc iztur. NaOH	sākumā	pēc iztur. NaOH
1. piemērs (prototips)	makroplaisas, plīst pēc 0,5 stundas	5	0	660	400
2. piemērs	mikroplaisas, neplīst	7	3	580	550
3. piemērs	submikroplaisas, neplīst	10	8	572	570
4. piemērs	neplaisā	30	20	530	530
5. piemērs	neplaisā	7	7	580	580
6. piemērs	neplaisā	15	15	575	575
7. piemērs	neplaisā	20	20	560	560

Salīdzinot patentējamo termoplastu kompozīciju ar prototipu, redzams, ka pieaug izstrādājumu elastiskās īpašības, tiek novērsta makroplaisu rašanās. Jonizējošā starojuma ietekme noņem starpfāžu spriegumu, kā rezultātā samazinās materiāla

sagraušanas varbūtība agresīvās vidēs pie salīdzinoši liela PK satura kompozīcijā. Ievadot kompozīcijā PETG, it sevišķi reciklēto materiālu ar ievērojami mazāku kristāliskās fāzes saturu, tiek radītas papildus elastiskās saites, kas novērš mikroplaisu veidošanos.

No patentējamās kompozīcijas var izgatavot termoplastiskus izstrādājumus ar nepieciešamām deformatīvām īpašībām, kas nodrošina paaugstinātu lietošanas drošību, ja izstrādājums pakļauts daudzkārtējai ekspluatācijai paaugstinātā temperatūrā un agresīvos šķīdumos. Bez tam rodas iespēja samazināt nepieciešamo pārstrādes temperatūru u.c. polimēru reoloģijai nepieciešamos parametrus.

Literatūra.

1. Смирнова О., Ерофеева С. Поликарбонаты, М., 1975.
2. Siegmann A., Buchman A., Kenig S. Residual stresses in polymers., Polym.Eng.Sci., 1981, 21, N 15, 997-1002.

PATENTA FORMULA

1. Termoplastu kompozīcija uz tehnoloģiski savietojamu polimēru maisījumu bāzes a t š ķ i r a s ar to, ka tā veidota no polikarbonāta un polietilēntereftalāta maisījuma attiecībā 1:(0,1-1) pie sekojoša komponentu satura (masas % daļas):
 - polikarbonāts 50-90
 - polietilēntereftalāts 10-50.
2. Termoplastu kompozīcija, saskaņā ar 1. punktu a t š ķ i r a s ar to, ka polimēru maisījumu veido, pievienojot sākotnējam polimēram reciklēto polimēru piedevu attiecībā 1:(0,2-1) pie sekojoša komponentu satura (masas % daļas):
 - reciklētais polikarbonāts 20-80
 - reciklētais polietilēntereftalāts 20-40.
3. Termoplastu kompozīcija, saskaņā ar 1. un 2. punktu a t š ķ i r a s ar to, ka polimēru maisījumu apstaro ar jonizējošo starojumu līdz absorbētai dozai 10-100 kGy, lai palielinātu izstrādājumu ilgziturbību agresīvos šķīdumos paaugstinātā temperatūrā.

ANOTĀCIJA

Termoplastu kompozīcija, kas veidota uz polikarbonāta un polietilēntereftalāta maisījuma bāzes un modificēta ar radiācijas - ķīmiskiem paņēmieniem, tādējādi radot apstākļus, kad tiek izstrādājumā samazināta iekšējo spriegumu koncentrācija, kā rezultātā palielinās to ilgizturība agresīvos šķīdumos, t.sk. saspiesti deformētā stāvoklī.

¹ Polymer Material Institute, Riga Technical University,
Azenes Str. 14, LV-1048 Riga, Latvia

² Faculty of Chemistry, University of Latvia,
Valdemara Str. 48, LV-1013 Riga, Latvia

³ Institut für Werkstofftechnik, Universität GH Kassel,
Mönchebergstr. 3, D-34109 Kassel, Germany

Heat-shrinkable films based on polyolefin waste

Armanda Viksne¹, Janis Zicans¹, Valdis Kalkis², Andrzej K. Bledzki^{3*}

(Received 26 September 1996)

SUMMARY:

Polyethylene wastes (low-density polyethylene, high-density polyethylene and their binary blends) were subjected to high-energy radiation, using a ⁶⁰Co gamma radiation source. The crosslinked materials thus obtained were processed to heat-shrinkable films. Tensile strength could be sharply improved by increasing the dose up to 20 Mrad, simultaneously increasing the elongation at break of the most degraded PE waste. An increase of the degree of compatibility of LDPE and HDPE waste was also observed. All samples examined exhibit a "memory effect" after drawing at 130 °C and cooling under tension followed by further heating under relaxed conditions. The value of shrinkage depended on the degree of degradation of the PE waste and on the irradiation dose.

ZUSAMMENFASSUNG:

Polyethylen-Abfälle (LDPE, HDPE sowie Blends aus beiden) wurden energiereicher Gammastrahlung aus einer ⁶⁰Co-Quelle ausgesetzt. Durch die so induzierte Vernetzung des Polyethylens konnte das Material zu Schrumpffolien verarbeitet werden. Die Zugfestigkeit der Proben konnte durch Erhöhung der Strahlendosis bis auf 20 Mrad entscheidend verbessert werden, wobei gleichzeitig auch die Bruchdehnung des meist zersetzten PE-Abfalls erhöht wurde. Außerdem wurde die Kompatibilität zwischen LDPE- und HDPE-Abfall verbessert. Alle untersuchten PE-Proben zeigten einen Memoryeffekt, nachdem das Material bei 130 °C zu Folien gezogen, unter Spannung gekühlt und anschließend spannungslos erwärmt wurde. Das Ausmaß der Schrumpfung war abhängig vom Abbaugrad des eingesetzten PE-Abfalls und von der Strahlendosis.

* Correspondence author.

Introduction

Reprocessing of polymer waste is one of the promising solutions to a severe ecological problem, which is especially acute if we take into account the great number of different products nowadays made of plastic. According to statistics, an important part of post-consumer polymer waste consists of two polymers, i. e. low (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE), because these are widely used for producing packaging materials. Recycling of both LDPE and HDPE is practised, though there are several factors which complicate this process:

- PE waste, in contrast to virgin PE, has worse rheological and mechanical properties (caused by degradation during exploitation).
- In the case of mixed PE waste (together LDPE and HDPE), the properties of reprocessed materials are affected by incompatibility of both PE's.
- As a rule, large scattering of properties is characteristic for PE waste, therefore the recycled polymers often do not meet high-quality requirements. For this reason their use is limited.

The area of application for polyolefin waste products can be widened by modifying them. One modification could be the production of heat-shrinkable films based on crosslinked PE waste. If put under tension, such a product has the additional advantage of the “memory effect”. Material of a certain size can be expanded to an oversized product, if it is drawn and cooled. Subsequent heating leads back to the original size. Crosslinking can be achieved either by γ -irradiation or by using peroxides. The radiation-induced crosslinking has the advantage of being a clean and continuous process with greater versatility in controlling the extent, nature and depth of curing, compared to the chemical crosslinking.

As a result of many of such experiments with virgin PE and PP¹⁻³, it was shown that for heat-shrinkable materials the most important properties are the degree of crosslinking, the degree of crystallinity, the deformability during orientation and the “memory effect”.

In this paper, attention is focused on the effect of γ -irradiation on the properties of LDPE waste, HDPE waste and their binary blends.

Experimental

Materials

One low-density polyethylene waste (A) and two high-density polyethylene wastes (B1 and B2) with different degrees of degradation were used for the study. LDPE waste was obtained from agricultural and package films and HDPE waste ori-

ginated from industrial scrap. The basic properties of these polymers are reported in Tab. 1.

Crosslinking

Crosslinking of PE was carried out using a ^{60}Co γ -radiation chamber (RH- γ -20). Dose variation was achieved by varying the exposition time of the samples. Irradiation was conducted in air at room temperature. PE sheets (0.5 mm thick) were obtained by pressing and subsequent exposition to γ -radiation.

Measurements

Tensile tests were carried out using a UTS-100 tester at a crosshead speed of 5 cm min^{-1} . The initial length of the samples between the crossheads was 5 mm.

Microhardness was determined using a Leitz microindenter with a Vickers square-based diamond and a load of 1 N.

The crosslinked samples were extracted with p-xylene for 48 h. The extraction residue (wt.-%) was taken as the gel content.

Transmission FTIR spectra were obtained with a Perkin-Elmer spectrometer using thin (50–70 μm) samples.

The molar mass of the soluble samples was measured viscosimetrically in decalin.

A Mettler DSC was used to reveal the basic thermal characteristics of PE, the thermograms were obtained at a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

Shrinkage measurements

Crosslinked 0.5 mm thick films were drawn by 100% in glycerol at 130°C . The samples were removed and cooled at room temperature under tension. Shrinkage stresses were measured during isometric heating (1°C min^{-1}) and cooling ($10^\circ\text{C min}^{-1}$) by special tensometers (sensitivity 0.01 N).

Results and discussion

The effect of γ -irradiation on polyolefins consists mainly of crosslinking and degradation phenomena, the extent depends on irradiation conditions, on the chemical structure and also on the degree of crystallinity of the polymers. It was observed⁴ that crosslinks were mainly developed in the amorphous phase of PE, but the crystalline phase was also affected⁵. In the case

of PE waste, an additional factor of importance is the degree of degradation of the polymer material.

One low-density PE waste (A) with a degree of crystallinity of 43.3% and two high-density PE wastes (B1 and B2) with similar degrees of crystallinity (59–61%) but different degrees of degradation were used in this study. As can be seen from Tab. 1, B2 was more oxidized and had lower molecular weight, in contrast to B1. Therefore, it can be predicted that irradiation will affect the structure and the properties of the three polymers differently.

Tab. 1. Characteristics of PE waste used.

Polymer	$M_n \cdot 10^{-3}$	Gel (%)	A_{1720}	Crystallinity (%)	T_{melt} (°C)	A_{1378}
A	15.5	12.3	1470	43.3	109.2	950
B1	38.6	0	195	61.9	129.0	580
B2	22.9	0	2089	59.3	125.5	762

Radiation was performed at various doses to figure out the optimal processing conditions for heat-shrinkable films. The effects of the radiation dose on crosslinking, oxidation, degree of crystallinity and microhardness, which characterize the structure of PE, are presented in Tab. 2.

Tab. 2. Influence of the irradiation dose on the properties of LDPE waste (A).

Dose (Mrad)	Gel (%)	Microhardness (MPa)	A_{1720} (cm ⁻²)	Crystallinity (%)	T_{melt} (°C)
0	12.3	19.0	1383	43.3	109.2
5	54.7	19.9	1709	40.6	107.8
10	54.1	19.1	2015	41.8	107.1
25	41.7	24.0	4100	43.6	107.7

It can be seen that the gel content increases up to an irradiation dose of 10 Mrad, but decreases with a further increase of the dose (25 Mrad). Crosslinking is accompanied by a reduction of crystallinity. At doses higher than 25 Mrad, degradation prevails and a sharp increase of the carbonyl content occurs. It can be observed that microhardness and degree of crystallinity in-

crease as well. At the same time, melting temperature slightly decreases in contrast to non-irradiated PE and then remains constant for the entire range of doses (from 5 to 25 Mrad).

It seems that irradiation at low doses (5–15 Mrad) affects only the amorphous phase of PE. Due to the crosslinks, the macromolecule chains cannot crystallize (the crosslinks disrupt the molecular order and reduce crystallinity and melting point). When degradation starts to prevail (at 25 Mrad), the reorganization of macromolecular segments becomes possible, thus leading to an increase of crystallinity and microhardness.

The increase of carbonyl absorbance A_{1720} with increasing radiation dose could be attributed to the degradation of PE, though it seems that there exist different degrees of oxidation throughout the thickness of the PE film. This point of view is supported by different degrees of crystallinity in bulk PE and its thin surface layer (Tab. 3). The last one is more amorphous in contrast to the deeper layers. Such behaviour can be explained by the fact that

Tab. 3. Gradient of crystallinity and melting temperature (T_{melt}) of the irradiated PE waste.

Polymer	Dose (Mrad)	Thickness of films			
		500 μm		6 μm	
		Crystallinity (%)	T_{melt} ($^{\circ}\text{C}$)	Crystallinity (%)	T_{melt} ($^{\circ}\text{C}$)
A	–	43.3	109.2	–	–
A	10	41.8	107.1	38.6	107.4
B1	–	61.9	129.0	–	–
B1	10	66.8	127.9	55.9	129.3
A/B1 (70:30)	–	48.5	105.9	–	–
			120.0		
			125.0		
A/B1 (70:30)	10	49.0	105.0	46.1	110.0
			124.6		124.0

oxidative degradation is a diffusion-controlled process⁶, therefore it affects mainly the surface layers of PE when irradiation is performed at room temperature (but temperature affects the diffusion coefficient of O_2 and the mobility of free radicals caused by γ -irradiation). Irradiation of PE in air causes oxidative degradation. The kinetics of this phenomenon is controlled by the diffusion of atmospheric oxygen into the bulk of the polymer. Oxidation is

limited to the external layers of the sample, whereas crosslinking prevails in the bulk of the polymer. In order to obtain heat-shrinkable material from virgin PE, irradiation with doses of 10–15 Mrad is sufficient to obtain the “memory effect”. Therefore, we focused our attention on this range of doses. Since the irradiated samples were elongated at once by 100%, it was important to determine the influence of irradiation on the stress-strain behaviour of PE. These parameters, as well as the degree of crosslinking and the degree of crystallinity, are presented in Tab. 4.

Tab. 4. Influence of irradiation on the mechanical properties and structure of PE waste.

Polymer	Dose (Mrad)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	Gel (%)	Crystallinity (%)
A	–	11.7	10.1	330	12.3	43.4
A	10	13.8	11.2	400	54.7	41.8
B1	–	15.3	24.1	969	0	61.9
B1	10	31.1	22.0	580	40.5	66.8
B2	–	17.5	21.0	60	0	59.3
B2	10	23.8	22.1	142	46.8	61.8
A/B1 (70:30)	–	11.6	12.6	519	10.6	48.5
A/B1 (70:30)	10	17.0	14.8	423	41.1	49.0
A/B2 (70:30)	–	13.5	12.0	162	8.7	47.3
A/B2 (70:30)	10	13.4	12.4	334	60.8	51.3

It can be seen from the table that irradiation with 10 Mrad has caused the greatest increase of the gel content and lowers the degree of crystallinity of A (the most amorphous of the three polyethylenes examined). These parameters are very similar for B1 and B2. Yield strength (σ_y) of irradiated PE is very close to the σ_y value of non-irradiated samples. A more pronounced effect of irradiation occurs on the elongation at break (ϵ_t) and on the ultimate tensile strength. The latter has strongly increased, but ϵ_t decreased for the less degraded B1 and increased for A and B2. Such behaviour is unusual for irradiated virgin PE (irradiation usually leads to an increase of σ_t and a decrease of ϵ_t ⁷). It seems that crosslinking of strongly degraded amorphous phases of PE waste leads to increase its deformability, though the effect of irradiation depends on the initial degree of degradation (Tab. 4); B2 is more degraded than B1 and A, therefore, the increase in σ_t and ϵ_t after irradiation is smaller. A similar behaviour can be observed for the A/B blend.

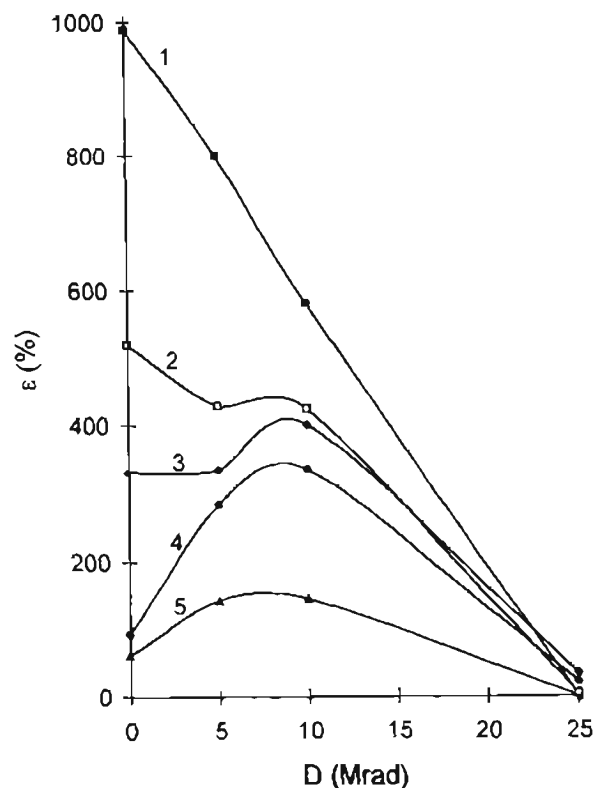


Fig. 1. Elongation at break (ϵ) vs irradiation dose for LDPE waste A (3), HDPE wastes B1 (1) and B2 (5), and their binary blends A/B1 (2) and A/B2 (70:30, w/w) (4).

The effect of irradiation doses on the elongation at break of PE waste is shown in Fig. 1. The increase of ϵ_t was observed only at low doses (5–10 Mrad) when crosslinking prevailed. At 25 Mrad, when degradation becomes dominant, ϵ_t of all polyethylenes and their blends decreased.

It is interesting to compare the DSC thermograms of the two blends A/B1 and A/B2 (Fig. 2). Incompatibility of LDPE and HDPE is well known, therefore their thermograms, as a rule, show two or more melting peaks. However, we observed such a behaviour only for the A/B1 blend. For the more degraded A/B2 blend only one melting peak was detected. Such phenomena can be explained by the increased miscibility of A and B2. A greater degree of degradation makes B2 more similar to A; it is possible that some interaction occurs in the amorphous phases of both polymers, leading to greater miscibility and resulting in only one melting point. Similar thermograms were obtained for the different blends of A/B2 (Fig. 3).

The parameters of irradiated PE wastes allow to predict their suitability as heat-shrinkable films. Fig. 4–6 present the stress-temperature curves of irradiated PE obtained in a heating/cooling process. During isometric heating, the thermorelaxation stress (σ_{TR}) and during cooling, the shrinkage stress (σ_{TS}) were measured.

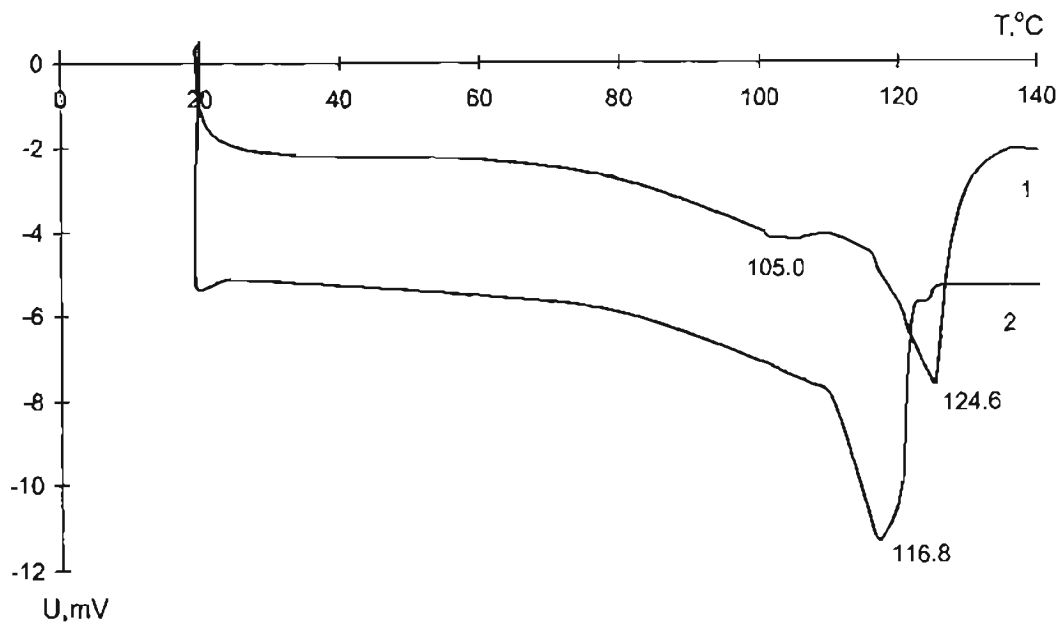


Fig. 2. DSC thermograms for 70:30 (w/w) blends A/B1 (1) and A/B2 (2).

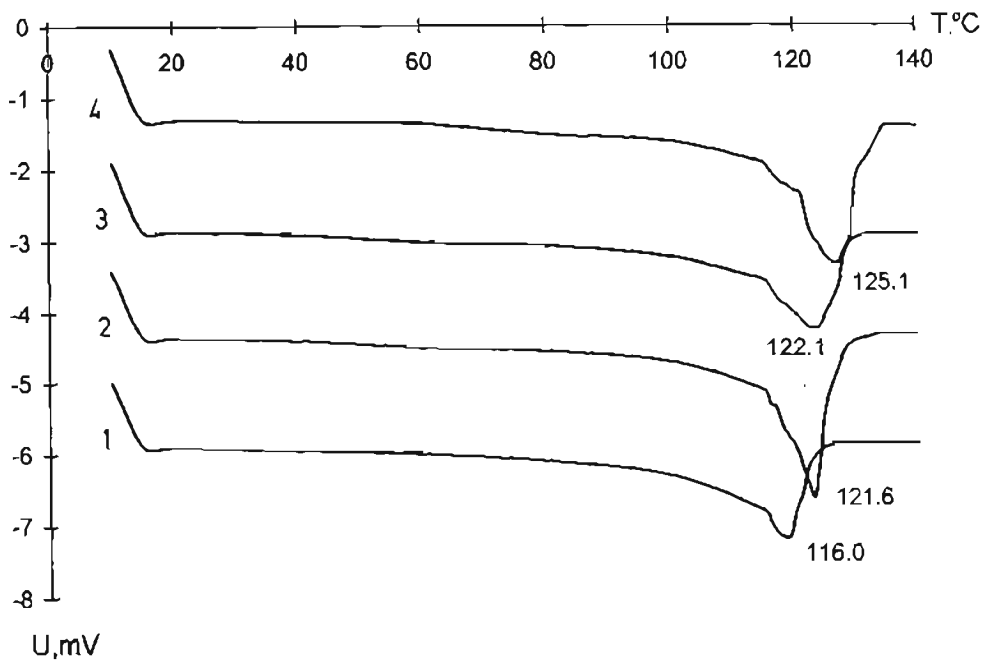


Fig. 3. DSC thermograms for different A/B2 blends; content of B2: (1) 30%, (2) 50%, (3) 70%, (4) 90%.

Important parameters for heat-shrinkable materials are orientation, temperature and draw ratio. We have concluded that the minimal draw ratio for obtaining the required σ_{TS} is 100%; only a slight increase of σ_{TS} was observed with a further increase of the draw ratio. Orientation was carried out at 130°C (above the melting temperatures of all PE samples). During heat-

ing, a simultaneous stress development and stress relaxation was observed. As a result, kinetic elasticity was developed, and the molecular network was broken⁸. The “memory effect” depends on the orientation which is developed during heating. It can be expressed as:

$$\sigma_{TR} = \frac{f_{max}}{S}$$

where f_{max} is the mechanical stress which develops during heating, and S is the unit area of the sample. The effect of the irradiation dose on shrinkage stresses σ_{TR} and σ_{TS} for PE waste (A) is shown in Fig. 4. In contrast to virgin PE (10 Mrad), PE waste needs slightly higher doses (15 Mrad) to produce the “memory effect”; it increases by further raising the dose to 20 Mrad, although 15 Mrad is generally sufficient.

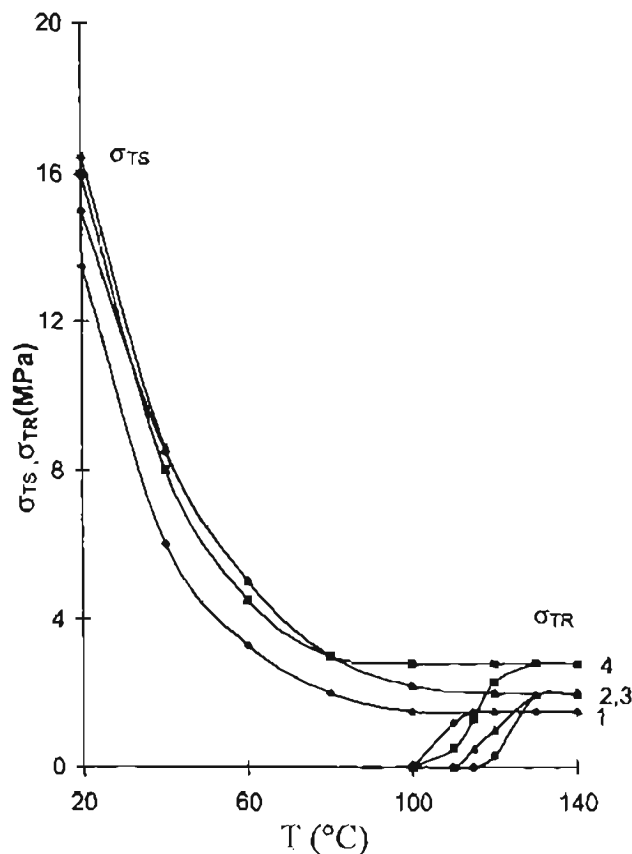


Fig. 4. Shrinkage stresses (σ_{TR} and σ_{TS}) vs temperature for LDPE waste A, irradiated at different doses; (1) 0 Mrad, (2) 10 Mrad, (3) 15 Mrad, (4) 20 Mrad.

The influence of PE degradation on the “memory effect” is reported in Fig. 5. Surprisingly high values of σ_{TR} and σ_{TS} were obtained for B2; these could be compared with those of virgin HDPE. On the other hand, the “memory effect” of B1 is similar to that of A. It is difficult to explain the

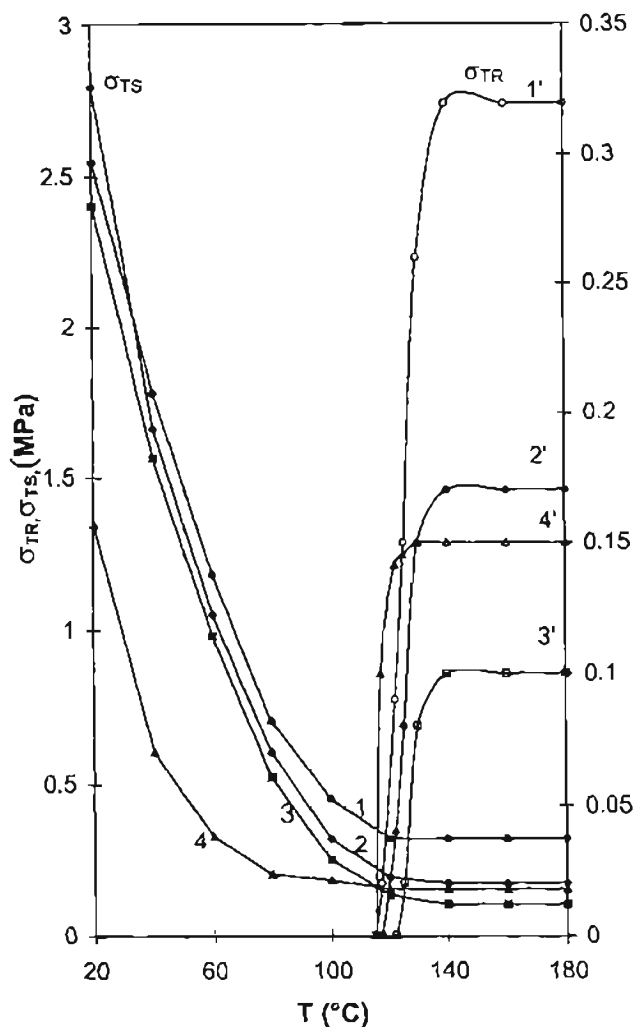


Fig. 5. Shrinkage stresses (σ_{TR} and σ_{TS}) vs temperature for virgin HDPE (2, 2'), LDPE waste A (4, 4'), and HDPE wastes B1 (3, 3') and B2 (1, 1') irradiated at 15 Mrad.

behaviour of these two PE samples (B1 and B2) based on the results of this study. Fig. 6 presents σ - T curves of ternary LDPE:HDPE:PP (70:20:10) blends. A large portion of post-consumer polymer waste usually consists of these three polymers. We suppose that the properties of such blends mainly depend on A, which acts as a matrix, though, as we can see from the results of Fig. 6, the dispersion phase (HDPE and PP waste) exerts some effects, too. It is interesting to note that higher values of σ_{TR} and σ_{TS} were obtained when the disperse phase was more degraded. PP waste slightly increases σ_{TR} and decreases σ_{TS} , but the latter value is comparable to σ_{TS} of binary blends A/B1 (Fig. 6). The behaviour of ternary blends looks promising, if it is kept in mind that a large portion of post-consumer waste consists exactly of these three polymers. In order to determine the effect of the ratio of components, the influence of their degradation on the "memory effect" and the

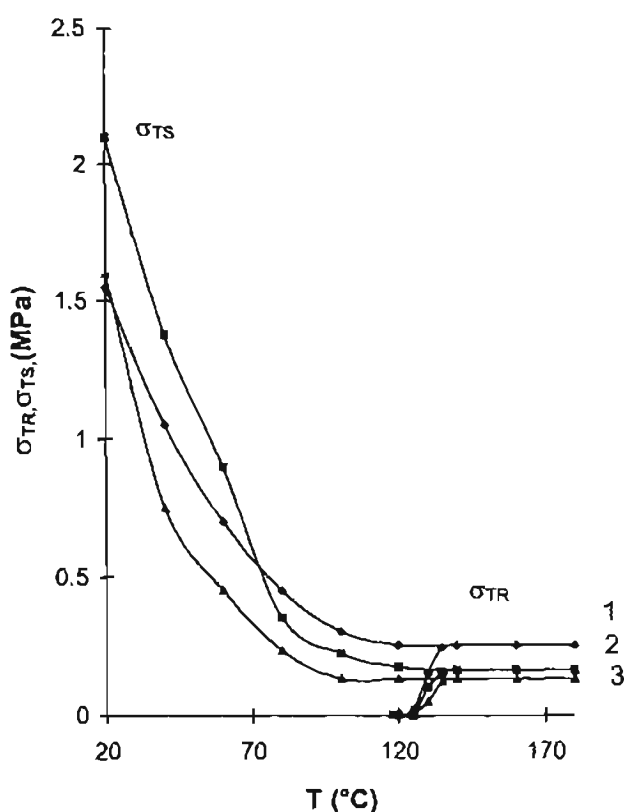


Fig. 6. Shrinkage stresses (σ_{TR} and σ_{TS}) vs temperature for binary 70:30 (w/w) blends A/B1 (3) and A/B2 (2) and the ternary 70:20:10 (w/w/w) blend A/B/PP (1) irradiated at 15 Mrad.

possibility of using such blends for heat-shrinkable films, further examinations are necessary.

Conclusions

1. The influence of γ -irradiation by doses of 5–25 Mrad on structure and stress-strain behaviour of PE waste was determined.
2. An anomalous increase of elongation at break of PE waste, if irradiated at low doses (5–10 Mrad), was observed.
3. It was found that irradiated PE waste revealed a “memory effect” and, therefore, can be processed to heat-shrinkable films.

This work is part of the Scientific Technical Cooperation WTZ 095.1, “Recycling of Polyolefin Waste”. The authors express their kindest thanks to the coordinating institution, Internal Office of the BMBF/East European Contact Office, for their financial assistance.

- ¹ M. Dole, *J. Macromol. Sci., Chem.* **15** (1981) 1401
- ² W. Corbet, *Package Eng.* **26** (1981) 88
- ³ US Pat. 4,637,944 (1987), Monsanto Company, Invs.: George E. Walker
- ⁴ M. Dole, C. Gupta, N. Gvozdic, *Radiat. Phys. Chem.* **14** (1979) 711
- ⁵ L. Mandelkern, *The Radiation Chemistry of Macromolecules*, Academic Press, New York 1972, p. 301
- ⁶ G. Spadaro, *Eur. Polym. J.* **29** (1993) 851
- ⁷ N. Pjankovs, A. Meleshevics, E. Jarmilko, *Radiacionnaja modifikacija polimer-
nik materialov*, Tehnika, Kijev 1969, p. 228
- ⁸ A. Sulaks, V. Jerojaevs, *Vysokomol. Soedin., Ser. A* **13** (1971) 1097



СОЮЗ СОВЕТСКИХ СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ РЕСПУБЛИК

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ

АВТОРСКОЕ СВИДЕТЕЛЬСТВО

№

976787

На основании полномочий, предоставленных Правительством СССР, Государственный комитет СССР по делам изобретений и открытий выдал настоящее авторское свидетельство на изобретение:
"Фотополимеризующаяся композиция"

Автор (авторы): Алкснис Андрис Янович, Грантсбергс Атис Мартынович, Анценс Гунтис Аугустович и Калькис Валдис Янович

Заявитель: ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. ПЕТРА СТУЧКИ

Заявка №

3270402

Приоритет изобретения

3 февраля 1981 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений СССР

21 июля 1982 г.

Действие авторского свидетельства распространяется на всю территорию Союза ССР.

Председатель Комитета

Начальник отдела

Союз Советских
Социалистических
Республик



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 976787

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 03.02.81 (21) 3270402/23-04

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № —

G 03 C I/68

(23) Приоритет —

Опубликовано — Бюллетень №

(53) УДК

Дата опубликования описания

771.5(088.8)

(72) Авторы
изобретения

А. Я. Алкснис, А. М. Грантсбергс, Г. А. Анцено и
В. Я. Калькис

(71) Заявитель

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени государст-
венный университет им. Петра Стучки

(54) Фотополимеризующая композиция

Изобретение касается получения полимерных покрытий. Предлагаемая композиция может быть применена для получения полимерных покрытий транзисторов и интегральных микросхем, а также для получения электроизоляционных покрытий.

Известна фотополимеризующая композиция, включающая бутадиенстирольный каучук, мономер-дибутилмалеинат, фотоинициатор — бензоин и инициатор термополимеризации — перекись дикумида [1].

Композицию /I/ доотверждают ультрафиолетовым излучением в течение 5–30 мин, с последующей термообработкой при температуре 180°C в течение 1 ч.

Недостатком указанной композиции является длительное время отверждения.

Целью данного изобретения является уменьшение времени отверждения композиции.

Поставленная цель достигается тем, что предлагается фотополимеризующаяся композиция, включающая бутадиенстирольный каучук, стирол и N-бензилмалеимид в качестве мономера и перекись бензоила в качестве фотоинициатора при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Бутадиенстирольный каучук	5,0-30,0
N-бензилмалеимид	2,5-15,0
Перекись бензоила	0,1-5,0
Стирол	Остальное.

Композиция отверждается ультрафиолетовым излучением на воздухе и не требует дополнительной термополимеризации.

Пример 1. Готовят фотополимеризующуюся композицию следующим образом: в стироле поочередно растворяют определенное количество бутадиенстирольного каучука СКС-30 ПРКП и определенное количество N-бензилмалеимида. К раствору добавляют перекись бензоила. Композиция следующего состава приведена в табл. I.

Таблица I

Компоненты, мас. %	Состав		
	I	II	III
Бутадиенстирольный каучук	5,0	30,0	15,0
Стирол	92,4	50,0	74,0
N-бензилмалеимид	2,5	15,0	10,0
Перекись бензоила	0,1	5,0	1,0

После образования гомогенного раствора состав наносят на изделие и в течение 10-30 мин отверждают под ультрафиолетовой лампой ДРШ-500 при 40-70°C. Расстояние до лампы 20 см. В прототипе за то же время и при таких же температурах происходит только пред-

варительное отверждение и композиция далее доотверждается термически при 180°C в течение 1 ч.

Результаты испытаний покрытий, на основе предложенных композиций, приведены в табл.2.

Таблица 2

Состав	Прочность при разрыве, кгс/см ²	Относительное удлинение при разрыве, %	Коэффициент теплового расширения, град ¹ х50 ⁵ , интервал температур от -50 до +140°C	Температура размягчения, °C
I	30	1300	0,08-12,1	102
II	55	650	15-11,7	98
III	90	180	0,1-15,1	118

Прототип данных не имеет.

Как следует из таблицы, предложенная композиция обладает следующими преимуществами: поскольку отпадает дополнительная термополимеризация, в 6 раз уменьшается суммарное время отверждения покрытия (90 мин у прототипа и 15 мин у предложенной композиции). Кроме того, композиция содержит N-бензилмалеимид в качестве сенсibilизатора фотополимеризации и мономера, что позволяет обеспечить хорошие физико-механические свойства покрытия. В качестве основы и мономера использованы широко применяемые вещества - бутадиенстирольный каучук СКС-30 АРКП и стирол.

Формула изобретения

Фотополимеризующаяся композиция, включающая бутадиенстирольный каучук, мономер и фотоинициатор, отличающаяся тем, что с целью уменьшения времени отверждения, она содержит в качестве мономера стирол и N-бензилмалеимид, а в качестве фотоинициатора

перекись бензоила при следующем соотношении компонентов, мас. %:

Бутадиенстирольный каучук	5,0-30,0
N-Бензилмалеимид	2,5-15,0
Перекись бензоила	0,1-5,0
Стирол	Остальное.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

I. Патент ГДР № 96956, кл.39 в⁴ 19/02, опубл. 12.04.73 (прототип).

Подписано к печати

З. К. Д. Д.

Редактор

Фаншловин

Зак. № 910

Тираж

7

экз.

TEMPUS

programmas semināra
materiāli

TEMPUS PROJEKTA JEP 06154 SVARĪGĀKIE SASNIEGUMI

Work - shop
ACHIEVMENTS OF TEMPUS PROJEKT JEP 06154

4. un 5. jūlijā
1996

Projekts: **JEP 06154**

Organizātori: Prof., Dr.hab.inž. A. Bledzki
KASELES UNIVERSITĀTE, VĀCIJA

Prof., Dr.hab.inž. F. Balta-Calleja
**MATERIĀLU STRUKTŪRAS INSTITŪTS, MADRIDE,
SPĀNIJA**

Prof., Dr.hab.inž. M. Kalniņš
RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE, RĪGA, LATVIJA

Vieta: **RTU, Ķīmijas tehnoloģijas fakultāte
POLIMĒRMATERIĀLU INSTITŪTS
Āzenes ielā 14, 271. aud.**

HEAT-SHRINKABLE FILM ON THE BASE OF THE MODIFIED POLYOLEFIN WASTE

Dr.ing. A.Viksne, Dr.ing.J.Zicans, *Riga Technical university,*
Dr.chem. V.Kalkis, *Latvia State University*

The area of application of the products made of polyolefin waste can be widened through their modification. One of such possibilities is the producing of heat-shrinkable films based on crosslinked (during γ -irradiation) polyolefin waste (PO). Such product has so called "memory effect", when crosslinked polymer of certain size undergoes expansion at the temperature above the melting point, followed by cooling to an oversize product, is subsequently heat treated under relaxed conditions so as to produce contraction leading to original size.

This phenomena is well investigated for virgin polyolefins, but structure and properties of polyolefin waste is different, therefore influence of γ -irradiation may be different too. In present study we investigated low LDPE(w) density, high HDPE(w) density polyethylene, polypropylene PP(w) waste and their binary and ternary blends. Attention was focused on the effect of γ -irradiation on degree of crosslinking and crystallinity of PO waste (it affects value of shrinkage stresses) and stress-strain behaviour (important for the orientation process).

It was shown that PO waste also has "memory effect", but slightly greater irradiation doses (15 Mrad) is necessary in comparison with virgin PO (10 Mrad). Values of shrinkage stresses (σ_{SH}) depend on the degree of degradation of polymer waste, type of polyolefin (LDPE(w) > HDPE(w) > PP(w)), also on the composition of their binary and ternary blends. Adding of (EPDM) ethylene-propylene-diene copolymers (5 -10%) increase values of σ_{SH} for all systems investigated.

It is important to note that value of $\sigma_{SH} = 11.5$ MPa of ternary blends LDPE:HDPE:PP (70:20:10), where LDPE acts as matrix, was comparable to σ_{SH} of separate polyethylene (for example in the case of virgin LDPE, value of σ_{SH} was 12.0 MPa). It looks perspectively, if we keep in mind that post-consumer waste consists in great extent exactly of these three polymers.

**Пути дальнейшего развития санитарно-
технических работ в организациях
Прибалтийских республик и Белоруссии
на 1978-1980 гг.**

РИГА ЛатНИИНТИ 1978

ГОССТРОЙ ЛАТВИЙСКОЙ ССР
МИНИСТЕРСТВО СТРОИТЕЛЬСТВА ЛАТВИЙСКОЙ ССР
Латвийское республиканское правление НТО
строиндустрии
Трест "ЛАТСАНТЕХМОНТАЖ"
ЛатНИИТИ

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ КОНФЕРЕНЦИИ
"Пути дальнейшего развития
санитарно-технических работ
в организациях Прибалтийских
республик и Белоруссии
на 1978-1980 гг.



Трест "Латсантехмонтаж"
главный технолог
М.И.Кузнецов
начальник техотдела
О.Г.Кашеев

ЛПУ им. П.Стучки
ст. н. сотр. К.Х.Н.
Калькис В.Я.
доц. в. тех. наук
Э.А.Нейманис

РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ТЕРМОУСАЖИВАЕМЫХ
БАНДАЖЕЙ ИЗ РАДИАЦИОННО-СШИТОГО ПОЛИЭТИЛЕНА ДЛЯ
СОЕДИНЕНИЯ ВОЗДУХОВОДОВ

Одной из характерных особенностей современного развития техники является использование новых материалов и прогрессивных технологических приемов их применения, в частности, в строительстве. Во многих случаях, используя специальные методы обработки, можно придать новые свойства традиционным, давно освоенным в промышленности материалам. Характерным примером такого специального метода обработки является радиационно-химическое модифицирование /РХМ/ пололефинов и других термопластичных материалов. Известно, например, что путем облучения ионизирующим излучением высокой энергии/гамма-излучением, ускоренными электронами/ при определенных условиях можно улучшить ряд физико-химических и механических свойств полиэтилена (ПЭ) и его композиций, в частности повысить его термостойкость до 150-200⁰С и химическую стойкость в агрессивных средах, в особенности, повысить стойкость к растрескиванию в напряженном состоянии (1,2). Кроме того, характерный для РХМ полиэтилена, так называемый, "эффект памяти" позволит получить оригинальные изделия, обладающих в ориентированном состоянии способностью термоусаживаться.

В настоящее время кафедрой неорганической химии и химической технологии химического фак. ЛГУ им. П.Стучки совместно с трестом "Латсантехмонтаж" проводятся работы по изготовлению и применению в системах вентиляции для соединения круглых воздуховодов термоусаживаемых бандажей из РХМ полиэтилена "ТЕРМОБАН".

Применение вышеуказанных бандажей позволит полностью заменить металлические фланцы на болтах и этим самым значительно снизить металлоемкость систем и повысить производительность труда. Примерный годовой экономический эффект от применения термоусаживаемых бандажей составит 80 тыс.руб.

Технологический процесс изготовления термоусаживаемых бандажей состоит из следующих этапов.

1. Выбор и подготовка исходного сырья.

Используется полиэтилен низкой или высокой плотности, или композиция на базе полиолефинов (с добавками модификаторов, например, антиоксидантов и стабилизаторов с целью повысить дл сроки эксплуатации при повышенных температурах, увеличения прочности или эластичности, увеличения силы усадки, придания негорючести и др. свойств).

2. Изготовление заготовки ленты.

ПЭ ленту получают методом экструзии на стандартных машинах по переработке полимеров.

3. Подготовка ленты к облучению.

При облучении ПЭ ленты на изотопных источниках гамма-излучения производят укладку ленты в рулоны, загружают в контейнеры, вакуумируют или продувают инертным газом. При облучении на ускорителе электронов возможны два способа: укладка ленты в рулоны и последующее облучение протягиваем ее под пучком электронов или непрерывный способ - совмещение скорости экструзии

заготовки ленты со скоростью облучения, т.е. со скоростью протягивания через зону облучения.

4. Облучение ПЭ ленты.

Облучение ПЭ ленты производят до поглощенных доз 10-20 Мрад (при этих дозах степень пространственной ошибки полимерных пленок составляет 50-70%, что обуславливает желаемые эффекты термоусадки.) На изотопных источниках поглощенной дозы (0,1 - 10 Мрад/час), поэтому в целях исключения окислительной деструкции полимера лента облучается в контейнерах. Облучение на ускорителях электронов происходит при мощности поглощенной дозы 1-10 Мрад/сек, поэтому набор необходимой дозы осуществляется в течение короткого времени и кислородный эффект практически отсутствует. Основное различие источников излучения состоит в том, что на ускорителе электронов можно обрабатывать материалы с толщиной, измеряемой долями см, а изотопные источники позволяют облучить материал в сравнительно толстых (десятки см.) блоках. Выбор способа облучения зависит в данном случае от доступности самого источника излучения, однако преимущество ускорителя - создание непрерывного технологического процесса при изготовлении термоусаживаемого бандажа.

5. Ориентация облученной ленты.

6. Сварка облученной ПЭ ленты и нанесение герметизирующего слоя.

7. Маркировка изделий в соответствии с классификацией по размерам.

8. Пакетирование термоусаживаемых бандажей и хранение готовой продукции.

В Советском Союзе имеется определенный опыт, например, по созданию различных композиций для РХМ полиэтилена, в т.ч. негорючих. Легко реализуется экструзия ПЭ ленты, а также имеется опыт по облучению. Так, например, на ускорителях электронов освоено промышленное облучение и получение термоусаживаемой ПЭ пленки (НИО "Пластик"), а также кабелей с термостойкой ПЭ изоляцией (ВНИИ Кабельной промышленности). Определенный опыт по облучению имеется и в Латв. ССР - облучение ПЭ изделий на гамма-радиационном контуре при Атомном реакторе Института физики АН Латвийской ССР.

Процессы ориентации и сварки облученной ПЭ ленты требуют специальные технологические приемы, которые разрабатываются на химическом факультете ЛГУ.

Учитывая необходимость в герметизации при соединении воздуховодов, бандажи изготавливаются различных диаметров. Для треста "Латсантехмонтаж" Минотроя ЛССР наибольшую потребность имеют бандажи для соединения воздуховодов с диаметрами 200, 300, 355, 400, 450, 500 мм. В таблице I показаны диаметры воздуховодов и соответствующие размеры термоусаживаемых бандажей.

Таблица I

Размеры термоусаживаемых бандажей, применяемых для соединения воздуховодов

Диаметр воздуховода мм	Размеры термоусаживаемого бандажа			
	Исходный диаметр, мм	Диаметр при полной усадке мм	Толщина мм	Ширина мм
I	2	3	4	5
200	250	180	1,0	60
300	350	280	1,3	70
355	400	300	1,3	70

1	2	3	4	5
400	450	300	1,3	70
450	500	400	1,3	70
500	550	400	1,5	80

Эффективным и достаточно простым способом усадки бандажа при соединении воздухопроводов является равномерный нагрев его в пламени газовой горелки. Целесообразно, при этом использование насадки на горелку для отсечения пламени и приспособления для направления тепла по дугообразному отражателю в целях использования тепловой струи при усадке бандажа в трудно доступных местах соединения воздухопроводов. При монтаже воздухопроводов перед стыковкой отдельных звеньев предварительно на одно из них надевают бандаж. После механического крепления звеньев воздухопровода, например, специальными игольчатыми штифтами односторонней заклепки, на место стыковочного узла насаживают бандаж и производят термоусадку вышеуказанным способом.

Л и т е р а т у р а

1. Финкель Э.Э. и др. "Радиационная химия и кабельная техника" Москва Атомиздат, 1968г. 312с
2. Чарлзби Я. "Ядерные излучения и полимеры" Москва, изд. Ин-ли^т. 1962г.

ЛЕНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ОРДЕНОВ ЛЕНИНА И ТРУДОВОГО
КРАСНОГО ЗНАМЕНИ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. А. А. ЖДАНОВА МИНИСТЕРСТВА
ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РСФСР

ТРУДЫ I МЕЖВУЗОВСКОЙ КОНФЕРЕНЦИИ МОЛОДЫХ УЧЕНЫХ ПО
ХИМИИ И ФИЗИКЕ ТВЕРДОГО ТЕЛА

УДК 678:66.018.6

Э. В. КРЕСЛИНЬШ, А. М. ГРАНТСБЕРГС, В. Я. КАЛЬКИС
Я. Я. ЗИЦАНС

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ АГРЕССИВНЫХ СРЕД НА ПОЛИМЕРНОЕ
ПОКРЫТИЕ МЕТАЛЛОПЛАСТА "СТАПЕН" В НАПРЯЖЕННОМ СОСТО-
ЯНИИ УЛЬТРАЗВУКОВЫМ МЕТОДОМ

Проведенные в последнее время исследования показали возможность формирования прочной адгезионной связи покрытия на основе полиэтилена с поверхностью стали непосредственно при термодаткте. Это послужило основой для разработки промышленной технологии производства нового безклевого металлопласта "Стален" на основе стальной подложки и модифицированного адгезионноактивным наполнителем полиэтилена [1].

Химическая стойкость полимерного покрытия металлопласта определяет работоспособность большинства изделий из него, подвергающихся действию агрессивных сред. Особенно важна устойчивость к растрескиванию металлопласта в напряженно-деформированном состоянии, после холодной штамповки изделий, когда, как известно, особенно проявляется релаксационное разрушение полимерного покрытия.

Акустический метод исследования позволяет судить об изменении структуры материала в процессе старения, в том числе и в агрессивных средах, без нарушения целостности

материала. Структурные изменения характеризуют при этом изменения величины кинетического напряжения ($\sigma_{кр}$), при котором разрушение полимера наиболее вероятно [2].

Цель настоящего исследования:

- выявление связи скорости ультразвука (УЗ) с изменениями критического напряжения в полимере под действием агрессивных сред и установление корреляции между скоростью УЗ и временем до появления трещины - для прогнозирования долговечности материала;

- оценка влияния ионизирующего излучения на стойкость напряженного полимерного покрытия металлопласта.

Исследования проводили на образцах промышленного металлопласта "Стапен" [1] размерами 100x100 мм. Толщина полимерного покрытия (полиэтилен НЭП+8% тальк) 0,3 мм, стальной подложки - 0,2 мм. Напряженно-деформированное состояние создавалось путем изгиба металлопласта вокруг стержней с диаметром 2,5; 5,0 и 10,0 мм.

Время распространения УЗ поверхностных волн с частотой 1,8 МГц параллельно оси изгиба со стороны полимера определяли на приборе ДУК-20.

В качестве агрессивных сред использовали: H_2SO_4 (конц), HCl (конц), CH_3COOH (лед.), водный раствор NH_3 (конц), бензол, 10%-ный раствор поверхностно активного вещества ОП-10 в воде, а также атмосферу везерометра (O_2 , пары H_2O , УФ излучение). Агрессивные среды действовали на напряженные пластины металлопласта только со стороны полимерного покрытия. Металлопласт облучали ускоренными электронами с энергией 1,5 МэВ при мощности поглощенной дозы 5 Мрад/с. Поглощенная доза 10; 30 и 50 Мрад.

На рис.1 показан характер изменения скоростей распространения УЗ в полимерном покрытии металлопласта в зависимости от времени выдержки в различных агрессивных средах. Усредненные данные времени до растрескивания полимерного покрытия металлопласта в различных напряженных состояниях

и в различных агрессивных средах отражены в таблице.

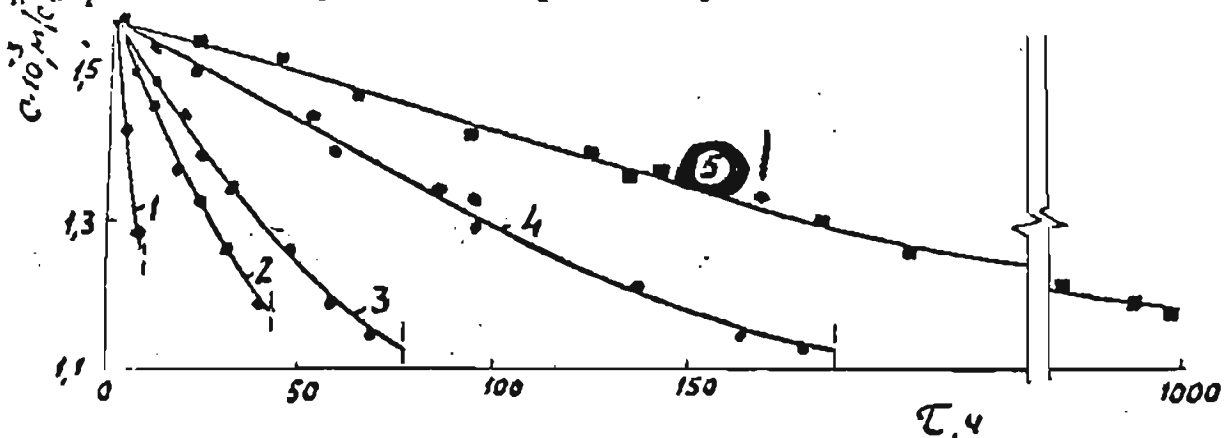


Рис.4 Зависимость скорости распространения УЗ от времени выдержки в полимерном покрытии металлопласта в агрессивных средах:

1 - водн. р-р NH_3 (конц.); HCl (конц.); CH_3COOH (лед.); 2- УФ-излучение; 3 - 10 %-ный р-р ОП-10 в воде, бензол; 4 - H_2SO_4 (конц.); 5 - облученные (10, 30 и 50 Мрад) образцы во всех средах.

Таблица

Время (в ч) до растрескивания полимерного покрытия металлопласта в агрессивных средах

Диаметр изгиба, мм	NH_3 (конц.)	H_2SO_4 (конц.)	HCl (конц.)	CH_3COOH (лед.)	ОП-10	Бензол	УФ излучение
2,5	2	154	1,5	2	48	43	23
5,0	3,5	197	3	3,8	68	61	32
10,0	5	-	4,5	5	80	73	43

Облученные образцы (10; 30 и 50 Мрад) не растрескивались вплоть до 1000 ч выдержки в упомянутых средах.

Устойчивость облученных образцов обусловлена образованием пространственной сетки при сшивании макромолекул полимера [3], в результате которого уменьшается скорость

изменения $\sigma_{кр}$ в агрессивных средах.

Как показывают расчеты [2, 4], $\sigma_{кр}$ и модуль эластичности E при хрупком разрушении (в данном случае при растрескивании) связаны соотношением:

$$\sigma_{кр} = 0,1 E \quad (1)$$

Учитывая известную зависимость скорости УЗ (c) от модуля эластичности [2], можно связь между $\sigma_{кр}$ и скоростью УЗ считать пропорциональной, т.е.:

$$\sigma_{кр} \sim c^2 \quad (2)$$

Поэтому вид зависимости скорости УЗ от времени позволяет судить о характере изменений $\sigma_{кр}$.

Воздействие агрессивной среды на полимеры можно описать уравнением действующих масс, связывающим скорость изменения концентрации структурных элементов, которые разрушаются под действием агрессивного вещества [5]. Решение уравнения при постоянной концентрации агрессивного агента дает выражение:

$$\ln c = \ln c_0 - k\tau \quad (3)$$

Здесь c_0 и c - концентрации структурных элементов до и после воздействия среды; k - константа скорости реакции; τ - время воздействия агрессивной среды.

Если изменение концентрации структурных элементов характеризовать величинами, полученными в неразрушающих испытаниях, например, динамическим модулем упругости E' [6], то, учитывая формулы (1) и (2), можно выразить формулу (3) логарифмической зависимостью скорости УЗ, т.е.:

$$\lg c = \lg B - \frac{k}{2} \tau \quad (4)$$

где B - постоянная.

Таким образом, график зависимости скорости УЗ от времени выдержки полимера в агрессивных средах в системе

координат $\lg \sigma - \tau$ дает прямую, характеризующую изменение $\lg \sigma_{кр}$. Прямая заканчивается в момент разрушения покрытия, когда внутреннее напряжение в покрытии $\sigma_{вн} = \sigma_{кр}$ [6]. Изменение внутренних напряжений в покрытии от времени тогда можно характеризовать прямой I (рис.2), проведенной через усредненные экспериментальные точки разрушения полимера в различных агрессивных средах. Подобным образом, проводя испытания на образцах с другим радиусом изгиба, получаем прямые II и III (рис.2), параллельные первой.

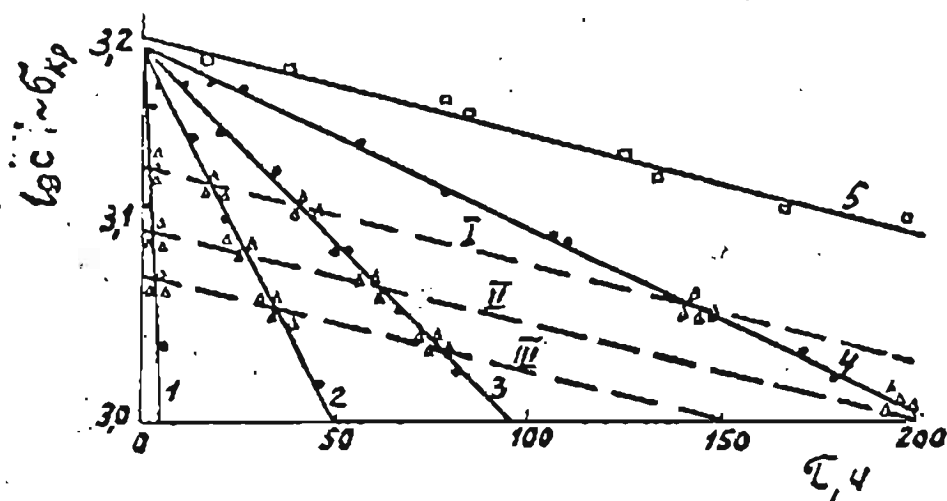


Рис. 2 Зависимость $\lg \sigma$ от времени выдержки металлопласта в агрессивных средах:

1 - 5 - соответствуют рис. 1; I, II, III - характеристики $\lg \sigma_{вн}$ для напряженного металлопласта при диаметре изгиба $D = 2,5; 5,0$ и $10,0$ мм.

Прогнозировать долговечность полимерного покрытия металлопласта при интенсивном разрушении под влиянием агрессивных сред можно, сопоставляя прямую, характеризующую изменения $\lg \sigma_{кр}$ с прямой, характеризующей изменения $\lg \sigma_{вн}$ данного напряженного состояния. Точка пересечения этих прямых позволяет определить наиболее вероятное

время до появления трещин.

Как видно из рис. 2, прямая, отражающая зависимость $\lg C$ от τ для любого из облученных образцов, практически параллельна зависимости $\lg C$ от τ , т.е. разрушение облученного покрытия в данных агрессивных средах мало вероятно, что и показывает эксперимент.

В результате исследования нами установлена корреляция между скоростями распространения УЗ и величиной $\sigma_{кр}$ в полимерном покрытии металлопласта в различных агрессивных средах и показана возможность прогнозирования вероятного времени разрушения полимерного покрытия по сопоставлению логарифмических зависимостей критического и внутреннего напряжений. Кроме того, показано, что модифицирование металлопласта ионизирующим излучением значительно увеличивает стойкость напряженного полимерного покрытия к растрескиванию в агрессивных средах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Калинин М.М., Карливан В.П., Метра А.Я. Пластические массы, 1972, № 10, с.32.
2. Перепечко И.И. Акустические методы исследования полимеров. М., "Химия", 1973, 295с.
3. Финкель Э.Э., Брагинский Р.И. Радиационная химия и кабельная техника. М., Атомиздат, 1968. 312с.
4. Гуль В.Е. Прочность полимеров. М., "Химия", 1964. 228с.
5. Аскадский А.А. Деформация полимеров. М., "Химия", 1973. 448с.
6. Зуев Ю.С. Разрушение полимеров под действием агрессивных сред. М., "Химия", 1972. 229с.