

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
ĶĪMIJAS FAKULTĀTE

INGARS REINHOLDS

JAUNI VIEDIE MATERIĀLI NO MULTIFĀZU POLIMĒRU
KOMPOZĪCIJĀM, TO FIZIKĀLI-MEHĀNISKO, DEFORMATĪVO
UN STRUKTŪRAS ĪPAŠĪBU IZMAIŅAS JONIZĒJOŠĀ
STAROJUMA UN MAGNĒTISKĀ LAUKA IETEKMĒ

Promocijas darbs

Darba zinātniskais vadītājs:
Dr.habil.chem., prof. VALDIS KAĻĶIS

Rīga, 2013

Promocijas darbs izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātes Neorganiskās ķīmijas katedrā no 2010. līdz 2013. gadam.

Darbs veikts ar Eiropas Sociālā fonda projekta "Atbalsts doktora studijām Latvijas Universitātē" Nr.2009/0138/1DP/1.1.2.1.2./ 09/IPIA/ VIAA/004 finansiālu atbalstu.



Darba forma: promocijas darbs ķīmijas zinātnes nozarē, fizikālās ķīmijas apakšnozarē

Darba zinātniskais vadītājs: Dr. habil.chem., profesors Valdis Kaļķis

Darba recenzenti:

- 1) Dr.chem., profesors Andris Actiņš
- 2) Dr.sc.ing., profesors Jurijs Ozoliņš (RTU)
- 3) Dr.habil.sc.ing., profesors Arnis Treimanis (KĶI)

Promocijas darba aizstāvēšana paredzēta Latvijas Universitātes Ķīmijas nozares promocijas padomes atklātā sēdē 2014. gada 30. janvārī plkst. 15:00 Latvijas Universitātes Ķīmijas fakultātē Kr. Valdemāra ielā 48.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Latvijas Universitātes bibliotēkā Raiņa bulvārī 19.

SATURS

SAĪSINĀJUMI.....	5
IEVADS.....	6
Tēmas aktualitāte.	7
Promocijas darba mērķis un izvirzītie uzdevumi.....	8
Promocijas darba zinātniskā novitāte.....	8
Promocijas darba zinātniskā un praktiskā nozīmība.....	9
Promocijas darba rezultātu aprobācija.....	9
1. LITERATŪRAS APSKATS	14
1.1. Poliolefīni	15
1.2. Elastomēri	20
1.3. Polimēru heterogēnie maisījumi	25
1.4. Polimēru un to kompozītu mehāniskās un termiskās īpašības	32
1.5. Jonizējošā starojuma pielietojums polimēru modificēšanā	40
1.6. Termonosēdmateriāli.....	48
1.7. Magnētiskā laukā ietekme uz polimēru fizikāli-mehāniskajām īpašībām	52
2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	60
2.1. Polimērkompozītu komponenti un modifikatori	60
2.2. Polimēru kompozītu modificēšanas un izpētes metožu shēma.....	61
2.3. Multifāzu polimērkompozītu iegūšanas metodes.....	63
2.4. Polimērkompozītu modificēšana, izmantojot jonizējošo starojumu	63
2.5. Polimērkompozītu izpētes metožu raksturojums	66
2.5.1. Stiprības – deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ īpašības	66
2.5.2. Kompozīciju deformatīvās īpašības magnētiskā laukā	67
2.5.3. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija (<i>DSK</i>)	70
2.5.4. Termogravimetriskā analīze (<i>TGA/ISF</i>)	71
2.5.5. Gelfrakcija	71
2.5.6. Radiācijķīmiski modificētu kompozīciju termonosēdīpašības	72
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS	74
3.1. Kompozīciju stiprības–deformatīvās īpašības	74
3.1.1. Polietilēna – elastomēru kompozīciju mehāniskās īpašības.....	74

3.1.2. Polipropilēna – elastomēru kompozīciju mehāniskās īpašības.....	84
3.2. Polimērkompozītu struktūras īpašību raksturojums	98
3.2.1. Poliolefīnu un to kompozītu kalorimetriskās (termiskās) īpašības	98
3.2.2. Poliolefīnu un to kompozītu termogravimetriskā stabilitāte.....	103
3.2.3. Radiācijķīmiski modificētu poliolefīnu un to kompozīciju gelfrakcija.....	107
3.3. Polimērkompozītu termonosēdīpašības	116
3.4. Kompozīciju fizikāli-mehāniskās īpašības magnētiskajā laukā	126
3.4.1. Magnētiskā lauka ietekme uz kompozīciju deformatīvajām īpašībām.....	126
3.4.2. Magnētiskā lauka un jonizējošā starojuma mijiedarbība	133
SECINĀJUMI	137
LITERATŪRAS SARAKSTS	139
PIELIKUMI	153
Pastāvības apliecinājuma lapa.....	191
Publikāciju kopijas.....	192

SAĪSINĀJUMI

<i>A</i>	laukums	JS	jonizējošais starojums
ABPE	augsta blīvuma polietilēns	<i>K</i>	tilpuma modulis
ASTM	Amerikas materiālu pārbaudes biedrība	<i>M</i>	molekulmasa
<i>B</i>	magnētiskā lauka indukcija	m. %	masas daļas % saturs
BAD	bifenola-a-dimetilakrilāts (2,2-di[(2-metil-propān-2-oloksi)- fenil]-propāns)	ML	magnētiskais lauks
<i>D</i>	padevīgums	μ	magnētiskā caurlaidība
<i>D_{abs}</i>	absorbētā starojuma doza	NBK	akrilonitrila-butadiēna kopolimērs
<i>D_o</i>	elastīgais padevīgums	PE	polietilēns
DSK	diferenciālā skenējošā kalorimetrija	PET	polietilēntereftalāts
<i>D(t)</i>	pilnais padevīgums	PML	pastāvīgs magnētiskais lauks
DTA	diferenciālā termiskā analīze	PP	polipropilēns
<i>E</i>	elastības modulis stiepē	PVH	polivinilhlorīds
ϵ_o	acumirklīgā deformācija	ρ	blīvums
EOK	etilēna-1-oktēna kopolimērs	<i>S</i>	solfrakcija
EPDM	etilēna-propilēna-diēna kopolimērs	SS	stearīnskābe (n-oktadekānskābe)
ϵ_s	sagraušanas deformācija (trūkšanas pagarinājums)	σ_s	sagraušanas spriegums
<i>E_s</i>	stīgrības modulis	σ_{PN}	paliekošais nosēdspriegums
ES	elektronu starojums	σ_t	tecēšanas spriegums
ϵ_t	tecēšanas deformācija	σ_{TR}	termorelaksācijas spriegums
EVA	etilēna-vinilacetāta kopolimērs	ŠKP	šķidro kristālu polimēri
Φ	tilpumdaļa	<i>t</i>	laiks
<i>G</i>	bīdes modulis	TAC	trialilcianurāts (2,4,6-tri(aliloksi)-1,3,5-triazīns)
GF	gelfrakcija	TGA	termogravimetriskā analīze
<i>G(S)</i>	destrukcijas radiācijķīmiskais iznākums	<i>T_{kr}</i>	kristalizācijas temperatūra
<i>G(X)</i>	šķērssaistīšanās radiācijķīmiskais iznākums	<i>T_{kuš}</i>	kušanas temperatūra
ΔH_{kr}	kristalizācijas entalpija	TMPTA	trimetilolpropāna triakrilāts (2,2-Di[(akriloloksi)metil]-butilakrilāts)
$\Delta H_{kuš}$	kušanas entalpija	TNI	termonosēdīpašības
HPE	hlorētais polietilēns	TNM	termonosēdmateriāli
<i>I</i>	strāvas stiprums	<i>T_{Vika}</i>	Vika mīkstapšanas temperatūra
<i>I_k</i>	kausējuma indekss	VBPE	vidēja blīvuma polietilēns
IML	impulsu magnētiskais lauks	<i>W</i>	masas daļa
		χ	magnētiskā uzņēmība
		χ_{amorf}	amorfās fāzes % saturs
		χ_c	kristāliskuma pakāpe
		ZBPE	zema blīvuma polietilēns

IEVADS

Mūsdienās rūpniecības izstrādājumu un tehnoloģijā pielietojamo materiālu izveides nolūkā arvien intensīvāk tiek pētīti viedie jeb „inteliģentie” materiāli, kas spēj reaģēt uz dažādu ārējo faktoru (temperatūras, spiediena, gaismas, elektrisko un magnētisko lauku, vides pH u.c.) ietekmi, iegūstot daudzfunkcionālas un dažkārt unikālas īpašības. Šādu izstrādājumu veidi ir materiāli ar formas atmiņu (metālu sakausējumi un polimēri), pjezomateriāli, fotohromie un termohromie materiāli, magnetoviskošie šķīdumi, kā arī citi, kuriem mainās gaismas caurlaidība, viskozitāte, cietība, šļūde u.c. īpašības. Daudz uzmanības tiek pievērsta viedajiem polimērmateriāliem, kas izgatavoti no multifāzu kompozīcijām (heterogēniem maisījumiem ar dažādām cietām vai šķidrām vielām). Polimēru termonosēdmateriāli (TNM), kuriem piemīt „formas atmiņas” efekts pie paaugstinātām temperatūrām, ir vieni no tautsaimniecībā visvairāk izmantojamiem viedajiem polimērmateriāliem.

TNM nozīmīgumu nosaka ne tikai to plašā pielietojamība tautsaimniecībā (nosēdumavas, nosēdentes, nosēdplēves u.c. profilizstrādājumi konstruktīvo elementu savienošanai un hermetizācijai, produkcijas iesaiņošanai u.c. mērķiem), bet arī loma prioritāro zinātņu, t.sk. materiālzinātņu, attīstībā Latvijā saskaņā ar Latvijas Republikas Zinātnes attīstības nacionālo koncepciju, kuru izstrādājusi Latvijas Zinātnes padome atbilstoši Valdības deklarācijai un Likuma “Par zinātnisko darbību” 18. Panta nostādņēm. Šajā koncepcijā norādīts, ka materiālzinātnes pētījumu virziens, kas ietver kompozītmateriālus, nanomateriālus un biomateriālus, pieder pie prioritātēm zinātnes attīstībai Latvijā, un ir nepieciešams Latvijas ilgtspējīgai ekonomiskai izaugsmei. Minētais attiecas uz pasaules līmenī konkurētspējīgu, jaunas paaudzes materiālu (nano-, mikro- un makro strukturētu kompozītu ar polimēru, neorganisku un metālisku matricu) dizaina, iegūšanas un pārstrādes tehnoloģiju zinātnisko pamatu izveidi.

Šādu pasaules līmenī konkurētspējīgu multifāzu kompozītmateriālu, t.sk. TNM izpētes nozīmīgums attiecināms arī uz vienu no prioritātēm pasaulē saistībā ar kodolsintēzes enerģijas zinātniski tehniskā kompleksa (*ITER*), kodolsintēzes „demonstrējuma” spēkstacijas (*DEMO*) u.c. līdzīgas konstrukcijas kodoltermisko reaktoru izveidi, kur nepieciešami materiāli, t.sk. polimērmateriāli, kuri ekspluatējami lielu magnētisko lauku un jonizējošā starojuma (gamma, elektronu, neitronu u.c.) klātbūtnē. Tādējādi pētījumu aktualitāte un nozīmīgums ir attiecināms uz polimērmateriāliem, kuru izpēte pasaulē arvien vairāk tiek intensificēta. TNM izveide cieši saistīta ar jaunu polimēru kompozītmateriālu ar noteiktu īpašību kompleksu radīšanu un izpēti.

Šo īpašību kompleksu nodrošina palielināti termorelaksācijas spriegumi, palielināta mehāniskā stiprība, palielināta ekspluatācijas temperatūra un izturība agresīvās vidēs saspriegtā deformatīvā stāvoklī, samazināta šļūde magnētisko lauku ietekmē u.c. ekspluatācijā nozīmīgas īpašības.

Pēdējo 20 gadu laikā daudzās tautsaimniecības nozarēs, tai skaitā mašīnbūvē, būvniecībā, elektronikā un kodoltehnikā, detaļu pārklājumos, kabeļu izolatoros un konstrukcijas elementos aizvien plašāk sāk lietot polimēru kompozītmateriālus, kas izgatavoti no daudzfunkcionāliem termoplastiem vai termoelastoplastiem ar dažādām mikro- un nano-līmeņa pildvielām. Kā piemērus var minēt termoplastus, kas veidoti uz polietilēna, polipropilēna, polioksimetilēna un polivinilhlorīda bāzes, vai arī termoelastoplastus, kas veidoti no minēto polimēru maisījumiem ar elastomēriem/kaučukiem.

Lielo enerģiju jeb radiācijas ķīmijas un fizikas metožu izmantošana šādu termoplastu un termoelastoplastu modificēšanā var dot nozīmīgu ieguldījumu jaunu polimēru kompozītmateriālu, t.sk. viedo materiālu radīšanā. Šo funkcionālo materiālu izpētē aktīvi iesaistījušās vairākas zinātniskās institūcijas, t.sk. LU Ķīmijas fakultāte, LU Polimēru mehānikas institūts un RTU Polimērmateriālu institūts.

Tēmas aktualitāte. Par tēmas aktualitāti liecina LR Zinātnes attīstības nacionālā koncepcija materiālzinātņu jomā, vērā ņemamais zinātnisko publikāciju skaits pasaulē, kā arī ziņojumi daudzās starptautiskajās konferencēs radiācijas modificēto polimērmateriālu sistēmu pētījumu jomā. Aktualitāti nosaka arī Eiropas Atomenerģijas kopienas (EURATOM) Septītajā pamatprogrammā (2007.–2013.g.) noteiktie pētniecības pasākumi, kas attiecas uz kodolsintēzes problēmu risināšanu, t.sk. nepieciešamo būvniecības un konstrukcijas materiālu pārbaudi un modelēšanu. Šo problēmu risināšanā, promocijas darbs sekmīgi iekļaujas starptautiskas nozīmes pētījumu klāstā, jo atsevišķas šī darba tēmas ir koordinētas ar vairākām nozīmīgām starptautisko pētījumu programmām/projektiem – Vācijas Kaseles Universitātes projektu *BMBF LVA 00/003 “Environmental Advantageous Polymer Composite Materials”* un Eiropas Atomenerģijas Komisijas projektu *FU-05-CT-2000-00079 “Spēcīgu magnētisko lauku ietekme uz blanketa materiālu radiolīzi un tritija izdalīšanos”*.

Darbā izmantoto radiācijķīmiski modificēto termoplastisko polimēru (polietilēna, polipropilēna u.c.) kompozīciju ar elastomēriem un radiācijas promotoriem un no tiem veidoto termonosēdmateriālu izpēte dod ieguldījumu arī polimēru maisījumu otrreizējā pārstrādē, kas pēdējos gados ir ļoti aktuāla ekoloģiskā problēma visā pasaulē.

Promocijas darba mērķis. Darba mērķis ir veikt fizikāli-mehānisko un struktūras īpašību izpēti radiācijķīmiski modificētiem poliolefīnu heterogēnajiem maisījumiem, lai iegūtu telpiski šķērssaistītas multifāzu kompozīcijas ar specifiskām īpašībām (termo- un radiācijas izturību, formas atmiņas efektu orientētiem materiāliem, samazinātu deformējamību magnētisko lauku ietekmē).

Promocijas darba uzdevumi:

- noteikt nemodificētu un radiācijķīmiski modificētu augsta blīvuma polietilēna un polipropilēna heterogēno kompozīciju ar elastomēriem (hlorēto polietilēnu, etilēna-propilēna-diēna un akrilnitrila-butadiēna kopolimēru) un polifunkcionāliem monomēriem – šķērssaistīšanās aģentiem jeb promotoriem (trialilcianurātu, bifenola-a-dimetakrilātu, trimetilolpropāna triakrilātu) stiprības-deformācijas īpašības, kalorimetriskās īpašības, termisko stabilitāti un citas struktūru raksturojošas īpašības;
- novērtēt iegūto multifāzu polimērkompozītu pielietojamību termonosēdmateriālu (TNM) izveidē, nosakot šo materiālu makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāti (gelfrakcijas saturu);
- novērtēt orientētiem radiācijķīmiski-modificētiem multifāzu kompozītiem termorelaksācijas spriegumu un paliekošo nosēdspriegumu vērtības pēc termomehānisko līkņu rakstura izometriskā sildīšanas-dzesēšanas režīmā;
- noteikt nemodificētu un radiācijķīmiski modificētu multifāzu polimērkompozītu (termoplastu un termoelastoplastu) deformatīvās īpašības (īslaicīgo šļūdi) pastāvīgā magnētiskā laukā;
- novērtēt jonizējošā starojuma un lielas intensitātes magnētiskā lauka mijiedarbības ietekmi uz poliolefīnu bāzes materiālu šķērssaistīšanās efektivitāti un fizikāli-mehāniskajām īpašībām.

Promocijas darba zinātniskā novitāte. Darba novitāte ir jaunu viedo materiālu ar formas atmiņas efektu – termonosēdmateriālu (TNM) iegūšana no radiācijķīmiski modificētām polipropilēna multifāzu kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotoriem. Šādi viedie materiāli uzrāda augstākus vai līdzīgus kā augsta blīvuma polietilēnam fizikāli-mehānisko un deformatīvo īpašību rādītājus (termorelaksācijas spriegumus un paliekošos nosēdspriegumus), to ieguvei nepieciešamas mazākas jonizējošā starojuma absorbētās dozas vērtības un zemākas enerģētiskās izmaksas, salīdzinot ar pašlaik ražotiem un ekspluatējamiem TNM uz polietilēnu un to kopolimēru bāzes.

Darba novitāti nosaka arī noskaidrotās sakarības:

1) kristālisku polimēru un to maisījumu ar elastomēriem, t. sk. radiācijķīmiski modificētu kompozīciju stiprības un ekspluatācijas īpašību izmaiņas lielas indukcijas ($B = 1...2$ T) magnētiskā lauka ietekmē (struktūras ietekme, komponentu satura ietekme, modificēšana ar jonizējošo starojumu u.c.);

2) makromolekulu struktūras faktoru (kristāliskuma pakāpe, sazarotība) ietekme uz poliolefīnu bāzes materiālu šķērssaistīšanās efektivitāti jonizējošā starojuma un lielas indukcijas ($B = 1,7$ T) magnētiskā lauka mijiedarbībā.

Promocijas darba zinātniskā un praktiskā nozīmība. Pētījumu rezultātu zinātnisko (teorētisko) praktisko nozīmību raksturo vairāki aspekti:

- radīti kompozītmateriāli ar palielinātu elasticitāti un samazinātu deformējamību (šļūdi), kas ievērojami paplašina šādu radiācijķīmiski modificēto materiālu pielietojamības sfēru (ļauj veidot dažādus konstrukcijas elementus, nodrošinot to ekspluatāciju lielos magnētiskos laukos ar indukciju vairāk par 1 T);
- pētījumu rezultāti par lielas enerģijas elektronu starojuma iedarbību uz dažādām poliolefīnu kompozīcijām un maisījumiem ar mazpētītiem radiācijas promotoriem papildina pasaules pētījumu klāstu par polimēru šķērssaistīšanas efektivitātes uzlabošanas paņēmieniem, kas ļauj materiālu apstarošanai izmantot ievērojami mazākas makromolekulu šķērssaistīšanai nepieciešamās jonizējošā starojuma absorbētās dozas, un ļauj uzlabot iegūto kompozītmateriālu termiskās un mehāniskās, t.sk. deformatīvās īpašības;
- iegūtas jaunas atziņas polimēru radiācijas ķīmijas jomā, saistot tās ar jonizējošā starojuma un spēcīga magnētiskā lauka mijiedarbības efektiem polimērmateriālos (inducēto dipolu, un struktūras defektu veidošanās polimēros deformēšanas laikā), kas papildina pašlaik pasaulē esošās teorijas un nostādnes par magnētiskā lauka iedarbību uz polimēru materiāliem;
- pierādīti magnētiskā lauka un jonizējošā starojuma mijiedarbības efekti saistībā ar poliolefīnu šķērssaistīšanās kvantitatīvā satura pieaugumu, magnētiskā laukā apstarojot strukturāli atšķirīgus poliolefīnus.

Promocijas darba rezultātu aprobācija.

Zinātniskās publikācijas:

1. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Maksimov, R. D.; Zicans, J.; Merijs Meri; R. The Effect of Radiation Modification and of A Uniform Magnetic Field on The Deformation Properties of Polymer Composite Blends. *Mechanics of Composite Materials*, **2011**, 47, 707-716.

2. Reinholds, I.; Merijs Meri, R. Mechanical and Thermomechanical Properties of Electron Radiation Modified Polypropylene Compatibilised with Cross-linking Promoters. In: Proceedings of 12th International scientific conference of PhD. students, young scientists and pedagogues, Nitra, Slovenia, **2011**, 650-657.
3. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Maksimovs, R. D.; Kizane, G.; Merijs Meri, R.; Zicans, J. The Effect of Electron Beam Irradiation and High Intensity Magnetic Field on Deformation Properties of Polymer Composite Materials. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **2011**, 5 (12), 1127-1138.
4. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs-Meri, R.; Grigalovica, A.; Maiorov, M. Mechanical, Structural and Magnetic Properties of Polypropylene/Iron Ferrite Magnetic Nanocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2012**, 38, 012030-012030.
5. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Maksimovs, R. D. The Effect of Ionising Radiation and Magnetic Field on Deformation Properties of High Density Polyethylene/Acrylonitrile-Butadiene Composites. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, **2012**, 6 (1), 242-249.
6. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Elksnite, I. Thermomechanical and Deformation Properties of Electron Beam Modified Polypropylene Copolymer Grafted with Acrylic Monomer. *RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, **2012**, 25, 16-12.
7. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Grigalovica, A. Thermal and mechanical properties of unvulcanized polypropylene blends with different elastomers: ethylene-propylene-diene terpolymer, nitrile-butadiene copolymer and chlorinated polyethylene. *Key Engineering Materials*, **2013**, 559, 93-98.
8. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Bockovs, I.; Grigalovica, A.; Muizzemnieks, G. Mechanical and thermomechanical properties of radiation modified poly(ethylene-octene)/Ni-Zn ferrite nanocomposites. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2013**, pieņemts publicēšanai.

Konferenču tēzes:

1. Kalkis, V.; Reinholds, I.; Maksimovs, R.; Zicans, J.; Merijs Meri, R. Effects of High Magnetic Field and Ionising Radiation of the Mechanical Properties of Blends of High Density Polyethylene with Thermoplastic Elastomers and Liquid Crystal Polymers. *In*

- Programme and Proceedings*, Baltic Polymer Symposium (BPS-2009), Ventspils, Latvia, September 22-25, 2009; p. 109.
2. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Maksimovs, R.; Zicans, J.; Merijs-Meri, R.; Ivanova, T. The Effect of Radiation Modification and Uniform Magnetic Field on Deformation Properties of Polymer Composite Blends. *In Book of Abstracts*, International Conference Functional Materials & Nanotechnologies (FM&NT-2011), Riga, Latvia, April 5-7, 2011; p.140.
 3. Merijs-Meri, R.; Elksnīte, I.; Ivanova, T.; Kaļķis, V., Reinholds, I.; Bledzkis, A. Development of Thermoshrinking Materials Based on Polyolefine Composites. *In Programme & Abstracts*, Baltic Polymer Symposium (BPS-2011), Estonia, Parnu, September 21-24, 2011; p. 63.
 4. Reinholds, I.; Kaļķis, V.; Zicāns, J.; Merijs-Meri, R. Jauni viedie materiāli no radiācijķīmiski modificētiem poliolefiņiem. *In Tēžu krājums*, Apvienotais pasaules latviešu zinātnieku III kongress un Letonikas IV kongress «Zinātne, sabiedrība un nacionālā identitāte»: sekcija "Tehniskās zinātnes", Rīga, Latvija, 24.-27. oktobris, 2011; 130 lpp.
 5. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Merijs-Meri, R.; Zicans, J. Thermomechanical and Deformation Properties of Electron Beam Modified Polypropylene Copolymer Grafted with Acrylic Monomer. *In Book of Abstracts*, The 52nd International Scientific Conference of Riga Technical University., Section: Material Science and Applied Chemistry, Riga, Latvia, October 13-14, 2011; p. 67.
 6. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Maksimovs, R. D. The Effect of A Uniform Magnetic Field and Radiation Modification on The Mechanical Properties of Blends of High Density Polyethylene with Chlorinated Polyethylene. *In Abstracts*, XVII International Conference Mechanics of Composite materials, Jurmala, Latvia, May 28 – June 1, 2012, p. 180.
 7. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Muizzemnieks, G.; Zicans, J.; Merijs Meri, R. Thermosetting materials of radiation modified high density polyethylene/iron ferrite nanocomposites. *In Book of Abstracts*, The International Conference Functional Materials & Nanotechnologies (FM&NT-2012), Riga, Latvia, April 17-20, 2012; p. 179.
 8. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Grigalovica, A. Mechanical and structural properties of polyolefin/iron ferrite magnetic nanocomposites. *In Book of Abstracts*, The International Conference Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2012), April 17-20, Riga, Latvia, 2012; p. 188.

9. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Elksnite, I. Application of recycled polyethylene terephthalate/ 4-hydroxybenzoic acid copolyesters for improvement of thermomechanical properties of radiation modified high density polyethylene. *In Book of Abstracts*, Ecobalt 2012, Riga, Latvia, October 17.-18, 2012; p. 68.
10. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs-Meri, R., Grigalovica A., Muizzemnieks G. Compatibility Studies of Polypropylene Binary Blends with Different Elastomers: Thermal, Mechanical and Structure Properties. *In Programme and Proceedings*, Baltic Polymer Symposium (BPS-2012), Liepaja, Latvija, September 19-22, 2012; p.239.
11. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Grigalovica, A. The effect of radiation modification on properties of poly(ethylene-1-octene) magnetic nanocomposites. *In Book of Abstracts*, The International Conference Functional Materials & Nanotechnologies (FM&NT-2013), Tartu, Estonia, April 21-24, 2013; p. 240.
12. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs-Meri, R.; Bockovs, I.; Muizzemnieks, G. Thermo-Shrinkable Materials of Radiation Modified Polypropylene-Chlorinated Polyethylene Composites. *In Book of Abstracts*, The 54nd International Scientific Conference of Riga Technical University., Section: Material Science and Applied Chemistry, Riga, Latvia, October 14-16, 2013; p. 75.

Ziņojumi konferencēs: 4 Latvijas Universitātes konferencēs Ķīmijas fakultātes sekcijā laika posmā no 2010. līdz 2013. gadam.

Promocijas darba rezultāti ir iegūti 4 gadu laikā veikto Latvijas Valsts pētniecības programmu un Latvijas Zinātņu padomes (LZP) projektu ietvaros:

- Valsts pētījumu programma Nr.2. „*Inovātīvu daudzfunkcionālu materiālu, signālapstrādes un informātikas tehnoloģiju izstrāde konkurētspējīgiem zinātņu ietilpīgiem produktiem*”, projekts Nr.3 „*Nanostrukturēti modifikatorus saturoši pašarmēti polimēru kompozīti un to atbilstošo tehnoloģiju izstrāde pielietojumiem inteliģentajos materiālos un ierīcēs*” ietvaros;
- LZP projekts Nr. 09.1253 „*Polimēru un to kompozīciju fizikāli-mehānisko īpašību izmaiņu izpēte lielu magnētisko lauku, jonizējošā starojuma un to mijiedarbības efektu ietekmē*”;
- LZP projekts Nr. 09. 1542 „*Modificētu daudzfunkcionālu polimērkompozītu iegūšana no reciklējamiem materiāliem, to struktūras dizains, īpašības un tehnoloģiju izstrāde*”.

Pateicības. Autors izsaka pateicību darba vadītājam Dr.habil.chem., prof. Valdim Kaļķim par iesaistīšanu pasaules mēroga zinātniski pētnieciskajā darbā, nenovērtējamu palīdzību padomiem, atziņām promocijas darba izstrādē, kā arī iespēju iegūt pieredzi pedagoģiskā darbā.

Tāpat autors pateicas Rīgas Tehniskās universitātes Polimērmateriālu institūta (PMI) direktoram, vad. pētniekam, Dr.sci.ing. Jānim Zicānam, asoc.prof. Dr.sc.ing. Remo Merijam Meri, un visam PMI zinātniskam kolektīvam par atbalstu, piesaisti pētnieciskiem projektiem, izgatavotajiem kompozītu paraugiem un uzņemtajiem DSK, TGA, datiem.

Pateicība Latvijas Universitātes Polimēru Mehānikas institūta vadošam pētniekam, profesoram, Dr.habil.sc.ing. Robertam Maksimovam par sniegtajiem padomiem, palīdzību kompozītu materiālu deformatīvo īpašību izpētē un rezultātu interpretācijā.

Pateicība Dr.chem. Guntai Ķizānei, un LU Ķīmiskās fizikas institūta Cietvielu radiācijas ķīmijas laboratorijas darbiniekiem par iespēju izmantot elektromagnētu, polimēru materiālu apstarošanu uz Salaspils elektrona paātrinātāja.

Tāpat autors izsaka pateicību LU Ķīmijas fakultātes vadībai par iespēju izstrādāt promocijas darbu, akadēmiskajam personālam par sniegtajām atziņām, tehniskajiem darbiniekiem Valdim Briedim un Žanim Laizānam par tehnisko palīdzību.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Mūsdienās plaši pētījumi veltīti heterogēnu daudzfunkcionālu polimēru kompozītmateriālu izstrādei un to modificēšanai ar dažādām fizikālām un ķīmiskām metodēm. Atsevišķi jāizdala radiācijķīmisko modificēšanu, kas izmanto lielo enerģiju ķīmijas (LEĶ) metodes. LEĶ ir fizikālās ķīmijas nozare, kas aptver fotoķīmiju, plazmas ķīmiju un radiācijas ķīmiju, kur ietekmes faktors ir jonizējošais starojums (JS) – gamma-stari, paātrināti elektroni un protoni, kodoldalīšanās produkti u.c. Radiācijķīmiskās modificēšanas rezultātā makromolekulas veido telpiski šķērssaistītu struktūru, kas nosaka vairākas unikālas materiālu īpašības, kādas nepiemīt nemodificētiem materiāliem: uzlabojas ekspluatācijas īpašības pie pazeminātām un paaugstinātām temperatūrām, pieaug termiskā, ķīmiskā un mehāniskā izturība u.c. ekspluatācijā nozīmīgas īpašības. Šādu kompozītu izveide ir ekonomiski izdevīga, jo ļauj iegūt daudzfunkcionālus polimērmateriālus, t. sk. viedos jeb „inteligentos” polimērus ar noteiktām specifiskām īpašībām.

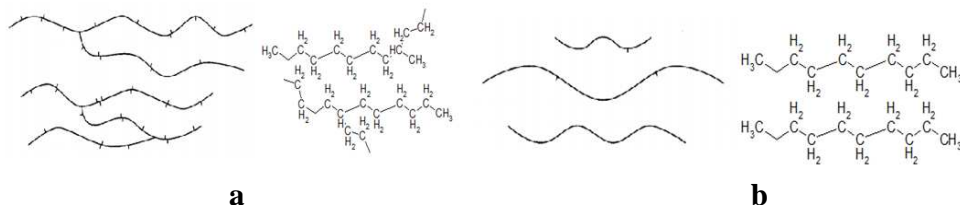
Visplašāk tehnikā rūpniecisko un konstrukcijas materiālu (izolācijas, pārklājumi u.c.) izstrādē tiek lietoti termoplastiskie polimēri (termoplasti): augsta un zema blīvuma polietilēns (ABPE, ZBPE), polipropilēns (PP), polivinilhlorīds (PVH), polietilēntereftalāts (PET), poliepoksīdi u.c. [1-2]. Poliolefīnu (PE un PP) kopējais patēriņš Eiropā 2011. g. aizņēma 48% no kopējā (45 megatonnu) polimērmateriālu apjoma, no kuriem 19% sastādīja PP [3]. Fizikāli-mehānisko, t.sk. termomehānisko, elektrisko un ekspluatācijas īpašību uzlabošanai no šiem termoplastiem veido kompozītmateriālus jeb maisījuma/kausējuma ar elastomēriem, piemēram, sintētiskiem kaučukiem (akrilonitrila-butadiēna kopolimēru, hloroprēnu u.c.), poliolefīnu kopolimēriem (etilēna-propilēna-diēnu kopolimēriem, etilēna-1-oktēna kopolimēru) u.c. [4].

Šajā nodaļā apskatītas poliolefīnu heterogēno kompozītu veidojošo polimērmateriālu, t.sk. piedevu (modifikatoru, kompatibilizatoru u.c.) galvenās fizikālās un mehāniskās īpašības. Aprakstīta poliolefīnu radiācijķīmiskā modificēšana, izmantojot JS (γ -starus vai paātrinātos elektronus), un šo modificēto kompozītu pielietojums viedo materiālu (termonosēdmateriālu – TNM) izveidē. Nodaļā apkopoti arī zinātniskajā literatūrā aprakstītie pētījumu rezultāti un teorētiskās atziņas par magnētiskā lauka (pastāvīga vai impulsa) ietekmi uz polimēru deformatīvajām un struktūras īpašībām, kuru izpēte ir praktiski nozīmīga enerģētikas, materiālzinātnes u.c. jomās, tai skaitā termisko kodolreaktoru konstrukcijas materiālu izstrādē un pilnveidošanā.

1.1. Poliolefīni

Polietilēns (poli(metilēns) pēc IUPAC) ir termoplastisks polimērs, kas sastāv no ķēdē savstarpēji saistītām CH₂ grupām. Mainot sintēzes apstākļus, etilēna CH₂=CH₂ polimerizācijas procesā iegūst dažādas polietilēna modifikācijas no īpaši zemas molekulmasas polietilēna līdz īpaši augstas molekulmasas polietilēnam (molekulmasa (3–6)·10⁶). Galvenās tehnikā un sadzīvē izmantojamās polietilēna modifikācijas ir zema (ZBPE), augsta (ABPE) un vidēja blīvuma (VBPE) polietilēns [5, 5.-7.lpp].

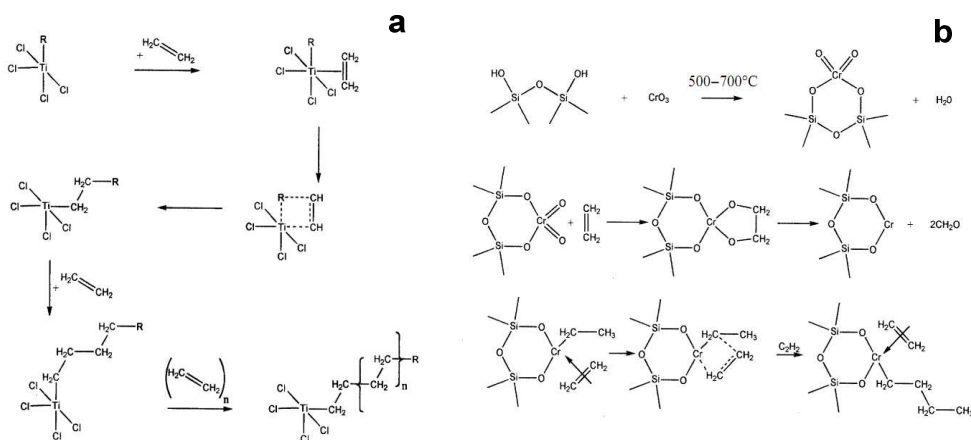
ZBPE sintezē kā polimerizācijas iniciatorus izmanto organiskos peroksīdus (benzilperoksīdu, laurilperoksīdu, butilperoksīdu u.c.). ZBPE polimēra virknēs uz katriem tūkstoš oglekļa atomiem veidojās 15 līdz 70 sīki atzarojumi (etil- un butil- atzarojumi, kas saistīti starp makromolekulu ķēdes posmiem, sk. 1.1. tabulu), kā arī nepiesātinātas grupas molekulu galos, kas samazina kristāliskuma pakāpi polimērā (sk. 1.1. a attēlu) [6, 85.-90.lpp]. Samazinoties polimēra kristāliskuma pakāpei, palielinās polietilēna makromolekulu lokanība, kas būtiski pazemina elastības moduli, tecēšanas spriegumu u.c. īpašības, salīdzinot ar ABPE (sk. 1.2. tabulu).



1.1. att. ZBPE (a) un ABPE (b) makromolekulu struktūras [5]

ABPE rūpnieciski iegūst galvenokārt etilēna jonu-koordinācijas sintēzē (0,3–0,5 MPa) 70–80 °C temperatūrā, lietojot dažādus katalizatoru kompleksus, no kuriem populārākie ir Cīglera-Natas katalizatori – titāna organiskie esteri vai titāna tetrahlorīds kopā ar trietilalumīniju (TiCl₄ vai Ti(OR)₄ + Al(C₂H₅)₃). Sintēze notiek pēc Kosē-Arlmana mehānisma (1.2. a att.) benzola šķīdumā uz katalizatora virsmas [5-7]. Plaši pielietota sintēzes metode ir polimerizācija zemā spiedienā (3–4 MPa) uz silikātu katalizatora virsmas, izmantojot Filipa katalizatoru sistēmu (hroma (VI) oksīdu) 90–160 °C temperatūrā (1.2. b att.). ABPE kristalizāciju veicina molekulas lokanība – veidojās plakanas zigzagveida konformācijas kristalīti, kas veicina fizikāli mehānisko īpašību palielinājumu (pieaug elastības modulis, tecēšanas spriegums, sagraušanas spriegums u.c. īpašības). ABPE ir augsta kristāliskuma pakāpe χ_c – parasti tā ir 65±5% (var būt līdz pat 95%).

Vidēja blīvuma polietilēnu iegūst pēc līdzīgas shēmas kā ABPE, izmantojot Cīglera-Natas vai Filipa katalizatorus tikai augstākā temperatūrā (130–160 °C) [5, 55.-63.lpp].



1.2. att. ABPE sintēzes shēmas, lietojot Cīglera-Natas (a) un Filipa katalizatoru (b) [5, 55.-63.lpp]

Dažādu poliolefīnu struktūras raksturotas 1.1. tabulā.

1.1. tabula

Dažādu polietilēnu ķīmiskās struktūras raksturojums [7, 12]

Struktūras raksturojums	ABPE	VBPE	ZBPE
Makromolekulu sazaroģības pakāpe (atzaroģumu skaits uz 1000 C atomiem)	3 – 6	3 – 6	15 – 70
Kopējais CH ₃ grupu skaits uz 1000 C atomiem:	5 – 7 <4 (Filipa kat.)	1,5	20 – 30
CH ₃ gala grupu skaits uz 1000 C atomiem:	2	1,5	4,5
Etilēna atzaroģumu skaits uz 1000 C atomiem:	1	1	14,4
n-Butil atzaroģumu skaits uz 1000 C atomiem:	-	-	3 – 5
Dubultsaiģu skaits uz 1000 C atomem:	0,4 – 0,7	1,1 – 1,5	0,4 – 0,6
Vinilsaites (R-CH=CH ₂), %	43	87	17
Vinilidēnsaites (R- $\overset{\text{R}'}{\text{C}}=\text{CH}_2$), %	32	7	71
Transvinilidēnsaites (R-CH=CH-R'), %	25	6	12

Lai gan PE ir ķīmiski inerts pret lielāko daģu šķģdināģju normālos apstākģos, pie paaugstināģm temperatģrām (>60°C) uz polietilēnu destruktģvi iedarboģas daģādi aromātiskie ogģģdeņģraģi kā toluols, ksilols u.c., kā arī halogēnogģģdeņģraģi [5-7].

VBPE un ZBPE tiek izmantoti galvenokāģt plaģa patģriģa saimniecģbas precģs, iesaiģojumu un sģko rūpniecisko izstrādāģjumu, raģoģanā. No ABPE izgatavo tehnisko iekāģtu, kabeģu, cauruģu u.c. detaģu izolāģijas materiāģus un konstrukcijas elementus [4-6, 9]. Literatģrā ir apraksģģti dati par ABPE izmantoģanu kodoltermiskam reaktoram ITER paredģģtajos konstrukģju un elektroizolāģijas materiāģos [13]. Galvenās polietilģna marku īpaģģības apkopotas 1.2. tabulā.

Starpstāvokli starp ataktiskajiem un izotaktiskajiem polimēriem ieņem stereoblokkopolimēri, kuru makromolekulu ķēdē virknējas dažāda garuma izotaktiskie un ataktiskie posmi.

Polipropilēna stereoizomēru struktūru, tehnoloģiskās un ekspluatācijas īpašības primāri nosaka sintēzes katalizatora izvēle. Mūsdienās PP sintēzē visbiežāk tiek pielietoti stereo specifiski Cīglera-Natas katalizatori kombinācijā ar metalocēniem katalizatoriem, kas nodrošina >40 kilotonnu ražību gadā un niecīgu (2–5%) ataktiskā polimēra piemaisījumu [14-16].

Metilgrupas izvietojums PP nosaka ne tikai fizikālās PP īpašības kā molekulmasu, bet arī to mehāniskās īpašības un ekspluatācijas parametrus [15].

Komerčiāli plašāk lietotais polipropilēns ir izotaktiskais polipropilēns (iPP) ar kristalizācijas pakāpi starp 30–60%. Moderno, to skaitā, metalocēno katalizatoru izveide pēdējos gados pavērusi ceļu komerciālam ataktiskā un sindotaktiskā PP ($\chi_c \leq 30\%$) pielietojumam statistisko kopolimēru (kopolimēru ar izlases nejaušu PP un ko-monomēra izvietojumu), blokkopolimēru un stereoblokkopolimēru iegūšanā [15].

Sindiotaktisko PP (sPP), pateicoties ataktisko posmu klātbūtnei, raksturo lielāka ķēžu lokanība, ko nosaka zig-zag saišu konformācijas dažādos virzienos [15]. Tā rezultātā sPP kristalizējas lēnāk nekā izotaktiskais PP.

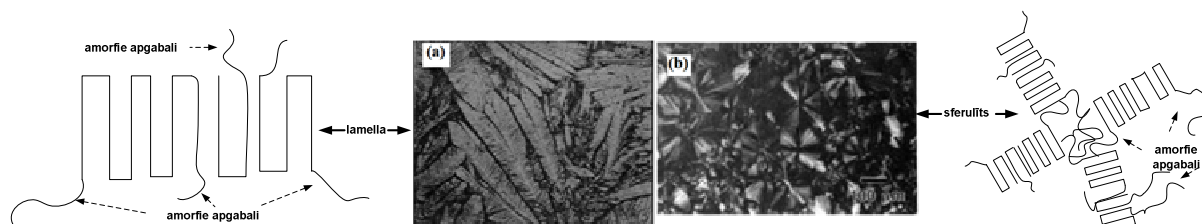
Ataktiskais PP (aPP) ir amorfs kaučukveidīgs polimērs, kurā secīgi izkārtotus kristālitus ieskauj nesakārtota amorfā fāze ar dažādos virzienos savītiem ķēdes posmiem, kas nosaka mazāk attīstītu struktūras organizācijas pakāpi. aPP fizikāli mehāniskās īpašības ietekmē tikai molekulārie parametri (molekulmasas samazināšanās, kausējuma viskozitātes samazināšanās un kausējuma indeksa palielināšanās), kas izraisa elastības moduļa, sagraušanas, tecēšanas spriegumu, kā arī triecienizturības pazemināšanos, bet deformējamības palielināšanos, tādēļ šis PP tiek galvenokārt lietots karstos kausējumos kā augstu spiedienu izturīgs adhezīvs, modificējot gumijas, bitumenu, asfaltu u.c. materiālus [15].

Izotaktiskajam PP raksturīgs polimorfisms – dažādi virsmolekulārās struktūras organizācijas veidi, kas būtiski ietekmē polimēra īpašības. Polipropilēna morfoloģiju (1.4. att.) nosaka virsmolekulārā struktūra – monokristālitu lamellu un sferolītu (kristālitu) izkārtojums. Lamellas savieno fāžu robežvirsmu starp amorfajiem un kristāliskajiem reģioniem, tādējādi nodrošina elastību un ietekmē kristālisko reģionu pretestību deformācijām.

Kristalizējoties iPP, tam raksturīgas dažādas virsmolekulārās fāzes, no kurām galvenās ir α , β , γ un mezomorfā (p-kristāliskā) fāze [15-18]. PP, kristalizējoties normālos apstākļos,

galvenokārt veido α formu, kas raksturo spirālveida struktūru monoklīnā elementāršūnā, kas ir nesakārtota – nesakārtotības pakāpi nosaka materiāla mehāniskā un termiskā priekšvēsture [17].

β -Forma ir raksturīga ar lielāku kristalītu nesakārtotības pakāpi – tās pieaugums nosaka elastības moduļa un tecēšanas sprieguma samazināšanos [15, 17]. Izotaktiska PP kopolimēru ar etilēnu gadījumā novērojama šīs formas palielināšanās, kas nosaka kristāliskuma pazemināšanos, tajā pašā laikā nemainoties kristalītu izmēriem α -fāzē, nemainoties izotaktiskuma pakāpei, bet palielinoties elementāršūnas tilpumam [18]. γ -Formai raksturīga ortorombiska elementāršūna ar neparalēlām krusteniski vērstām lamellām [16].



1.4. att. PP lamellas (a) un virsmolekulārās struktūras sferolīti (b) [15, 13.-14.lpp]

Sferolītu izmēri un forma lielā mērā ietekmē polimēra fizikāli-mehāniskās īpašības (tecēšanas spriegumu maksimumā σ_t , tecēšanas relatīvo pagarinājumu ε_t , sagraušanas spriegumu σ_s , trūkšanas pagarinājumu ε_s). Sīksferolītu struktūras (20–40 μm) gadījumā PP ir visoptimālākās stiprības-deformācijas īpašības, sferolītu izmēriem palielinoties (līdz 60 μm), polimērs sagrūst pie mazākām deformācijām. Vēl lielāka sferolītu izmēru palielināšanās (250–400 μm) noved pie strauja PP trausluma pieauguma. [15,18]. PP galvenās fizikāli-mehāniskās īpašības apkopotas 1.3. tabulā.

1.3. tabula

Raksturīgās polipropilēna fizikālās, termiskās un mehāniskās īpašības [15, 20-22]

Raksturlielums	PP homopolimērs	PP blokkopolimērs
Blīvums (g/cm^3)	0,90 – 0,92	0,83 – 0,97
Kristāliskuma pakāpe (%)	50 – 80	50 – 75
Vidējā molmasa	$(3 - 7) \cdot 10^4$	$(3 - 7) \cdot 10^4$
Kausējuma indekss ($\text{g}/10 \text{ min}$)	0,3 – 49	0,2 – 36
Tecēšanas spriegums (MPa)	28 – 38	27 – 38
Sagraušanas spriegums (MPa)	18 – 40	30 – 38
Sagraušanas deformācija (%)	200 – 900	200 – 800
Tecēšanas deformācija (%)	10 – 23	10 – 23
Elastības modulis stiepē (MPa)	0,9 – 2,0	0,9 – 1,5
Stiklošanās temperatūra ($^{\circ}\text{C}$)	-78	-78
Trausluma temperatūra ($^{\circ}\text{C}$)	-10 – -20	-10 – -20
Kušanas temperatūra ($^{\circ}\text{C}$)	165 – 175	160 – 170
Maksimālā ekspluatācijas temperatūra ($^{\circ}\text{C}$)	90	80

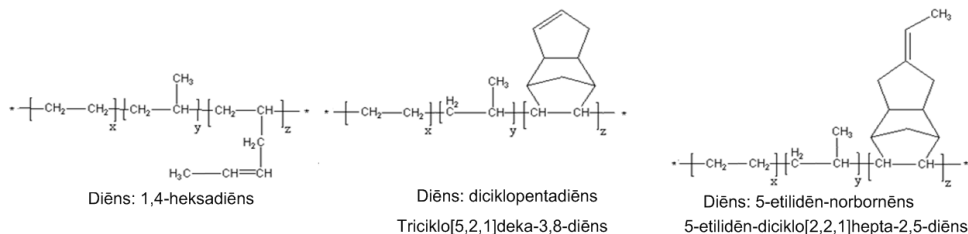
1.2. Elastomēri

No elastomēriem veidoto kompozītmateriālu skaits tiek katru gadu papildināts ar dažādiem jauniem materiāliem, kas tiek iegūti, ievadot tajos sīkdispersus (mikro un nanolīmeņa) organiskas un neorganiskas dabas modifikatorus, piepotējot dažādus monomērus, polimērus, elastomēru matricas modificējot ar dažādām fizikāli-ķīmiskām metodēm, no kurām galvenokārt tiek lietota ķīmiskā vai radiācijķīmiskā vulkanizācija.

Etilēna-propilēna-diēna kopolimērs (EPDM). Etilēna kopolimēru sintēze sākās 60. gadu sākumā, kad augstspiediena polimerizācijas sintēzē tika iegūts elastīgs materiāls – etilēna-vinilacetāta kopolimērs (EVA), kas uzrāda labāku salizturību, nekā ZBPE ($-70\text{ }^{\circ}\text{C}$) [8]. 60. gadu beigās līdz ar otrējo katalizatoru sintēzi (Cīglera-Natas katalizatoru sistēmām uz $\text{TiCl}_4/\text{AlEt}_3$ bāzes ar magnija hlorīda vai hidrīda kā iniciatora klātbūtni), attīstījās α -poliolefīnu kopolimēru sintēzes. Kā viens no pirmajiem bija etilēna – propilēna kopolimērs (EPK), kam sekoja dažādi terpolimēri ar tajā laikā plašāk pielietotiem diēniem kā 1,3-butadiēnu, 1,5-heksadiēnu u.c. [23]. Galvenais mērķis bija iegūt materiālus ar uzlabotu termisko un UV starojuma izturību, labākām mehāniskām īpašībām, salīdzinot ar ierastajiem kaučuka polimēriem kā poli(izobutilēnu), neoprēnu (hloroprēnu), kas satur lielāku nepiesātināto saišu skaitu polimēru ķēdē [23-24].

Mūsdienās EPDM sintēzē ierastos Cīglera-Natas katalizatorus aizstāj sarežģītākas šo katalizatoru sistēmas un metalocēnie katalizatori. Metalocēnu katalizatoru pamatā ir metalocēns, kas sastāv no diviem ciklopentadienil anjoniem (C_5H_5^-), kas savā starpā saista divvērtīgu metāla katjonu „sendviča” struktūrā $\text{dis}(\eta^5\text{-ciklopentadienil})\text{metāls(II)}$ [28]. Praktiski izmanto četrvērtīgo metālu (Ti, Zr, Hf) kompleksos savienojumus ar vispārīgo formulu $\text{Cp}'\text{MX}_2(\text{L})$, kur Cp- ciklopentadienil grupa, X halogēna atomi vai metilgrupas, bet L - anjonu donora ligands [24, 29].

Kopā ar metilaluminoksāna ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3\text{O}$)_n (MAO) bāzētiem ko-katalizatoriem, metalocēnie katalizatori darbojas kā selektīvi viena centra katalizatori, kas ļauj kontrolēt materiālu mikrostruktūru, stereoregularitāti, homogenitāti, molekulāro masu u.c. parametrus [23-26, 28]. Populārāko mūsdienās lietoto EPDM struktūras apkopotas 1.5. attēlā [22-25].



1.5. att. Galveno EPDM kopolimēru struktūrformulas ar dažādiem diēniem

Plašāk pielietoti tiek 1.5. attēlā parādītie pēdējie divi EPDM, kas raksturīgi ar stēriski vistālāk izvietoto nepiesātināto grupu no galvenās polimēra ķēdes (it īpaši 5-etilidēn-norbornēna diēna gadījumā), kas nosaka mazāku struktūras sazarotību, labāku izturību ārējo faktoru iedarbībā (UV starojums, JS, elektriskais lauks, termiskā iedarbība u.c. faktori) [27].

EPDM galvenokārt iegūst šķīdumā emulsijas sintēzē, izmantojot modernās Cīglera-Natas un metalocēno katalizatoru sistēmas. Pastāv arī EPDM gāzes fāzes polimerizācija, kas pagaidām ir komerciāli mazāk izdevīga [27, 29].

EPDM kopolimēru fizikāli mehāniskās īpašības lielā mērā nosaka komponentu sastāvs, it sevišķi diēna saturs, kas parasti ir robežās no 0,5–7 mol.%, un raksturo elastomēra īpašības. Kopolimērs ar etilēna saturu 45–50% ir pilnībā amorfs. Savukārt, pie etilēna/propilēna attiecības 63/37 līdz 75/25 mol.% kopolimērs spēj daļēji kristalizēties (vidēji kristāliskuma pakāpe ir robežās 1–5%) [30]. Galvenās EPDM īpašības raksturotas 1.4. tabulā.

1.4. tabula

Raksturīgās EPDM fizikāli mehāniskās īpašības [7, 31]

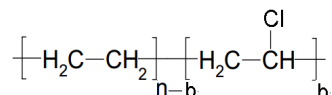
Raksturlielums	EPDM
Blīvums (g/cm ³)	0,86–0,88
Stiepes spriegums (MPa)	7–21
Sagraušanas deformācija (%)	100–600
Trausluma temperatūra (°C)	-55
Stiklošanās temperatūra (°C)	-50 – -60
Maksimālā ekspluatācijas temperatūra (°C)	150
Dielektriskā konstante pie 1kHz	2,6-2,8
Dielektriskā izturība (kV·mm ⁻¹)	30

Etilēna propilēna diēna gumijas (ķīmiski vai radiācijķīmiski modificētus kaučukus) plaši pielieto dažādos konstrukcijas materiālos sākot no automašīnu detaļām, jumtu, kanalizācijas sistēmu pārklājumiem un caurulēm [27-32]. EPDM kaučukus un to maisījumus ar poliolefīniem (PE, PP) lieto kā elektriskās izolācijas materiālus (elektrisko kabeļu un vadu izolācijas, kausējumu pārklājumi elektronikas instrumentiem), jo tiem ir labas elektriskās īpašības, izturība pret termotriecienu. EPDM nezaudē elastību pat zemā temperatūrā, tam piemīt laba izturība pret mitrumu un dažādu laika apstākļu ietekmi [32-33].

EPDM piemīt arī salīdzinoši liela radiācijas izturība, tāpēc to iesaka kā perspektīvu materiālu kodoltehnikā [33-35], tai skaitā, kodolsintēzes reaktoru, piemēram, Starptautiskā eksperimentālā termkodolreaktora *ITER* (*International Thermonuclear Experimental Reactor*)

kabeļu izolācijas un pārklājumu materiālos, hidraulisko iekārtu pārklājumos, detaļās, kur šie materiāli var saskarties ar radiācijas (neitronu vai γ -starojums, paātrinātie elektroni u.c.) un lielas intensitātes magnētiskā lauka iedarbību [36-37].

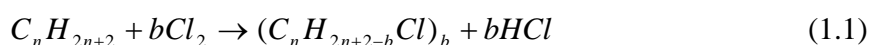
Hlorētais polietilēns (HPE). Hlorētais polietilēns ir kaučukveida termoplastisks elastomers, kas sastāv no etilēna un hlorēta etilēna blokiem (1.6. att.). HPE komerciālā sintēze sākās 60. gados [38-42].



1.6. att. Hlorētā polietilēna vispārināta struktūrformula

Literatūrā aprakstīta arī polietilēna bromēšana un fluorēšana [12, 84. lpp.], taču plašāk lietots tiek HPE, kam ir laba UV starojuma izturība, termoizturība, tādēļ tas pēdējos gados aizstāj dabiskos kaučukus un hloroprēnu (to nosaka piesātināto grupu saturs polimēra ķēdē), un tiek izmantots ugunsdzēsēju šļūteņu, kabeļu, cauruļu un citu materiālu ražošanā. Šīs īpašības nosaka polimēra struktūra, kur hlora atomi aizvieto ūdeņradi [38-39]. Pārsvārā HPE lieto maisījumos ar termoplastiem, no kuriem galvenie ir polietilēni (ZBPE, ABPE), polivinilhlorīds (PVH, $-(\text{CH}_2-\text{CHCl})_n-$) u.c.

HPE sintēzē parasti lieto augsta blīvuma polietilēnu. Hlorētā polietilēna sintēzē izmanto dažādas metodes: polimerizāciju ūdens vai skābju šķīdumā, cietā fāzē, kā katalizatorus izmantojot organiskos peroksīdus, Luisa skābes, radiācijas vai fotopolimerizāciju un polimerizāciju emulsijā, kas ir populārākā metode – daļa ūdeņraža atomu tiek aizvietoti ar hlora atomiem (vispārīgo polimerizācijas shēmu skat. 1.1. vienādojumā, kur b – polimerizācijas pakāpe) [39-41].



Polimerizācijas procesā notiek $-\text{CHCl}-$ grupu sakausēšana ar polietilēna $-\text{CH}_2-$ grupām, kā rezultātā veidojās heterogēns polimērs. Hloru saturošo fragmentu satura pieaugums samazina polietilēna kristāliskuma pakāpi. Sākotnēji tika uzskatīts, ka $\text{CHCl}-$ grupas kristalizējas kā defekti PE kristāliskajā rajonā, taču daudzi autori uzskata, ka hloru saturošās grupas izkārtojas polietilēna amorfajā fāzē, kas nosaka HPE kaučukveida īpašības, tai pašā laikā citi autori aizstāv pirmo uzstādījumu atsaucoties uz termodinamiski izdevīgu hlora saturošo grupu saistīšanos ar $-\text{CH}_2-$ grupām PE kristāliskajā frakcijā [39-41].

Hlora saturs HPE polimēra ķēdē būtiski nosaka polimēra fizikālās un ķīmiskās īpašības – viskozitāti, kristāliskumu, mehāniskās īpašības, termisko izturību un izturību pret ozona un citu gāzu, šķīdinātāju iedarbību, ko nosaka polaritātes palielināšanās, pieaugot hlora saturam polimēra ķēdē [42, 289.-290.lpp]. HPE ar hlora saturu <25 m.% piemīt neliels kristāliskums (8-12%), bet pieaugot hlora saturam >25 m.%, kristāliskās fāzes saturs ir mazāks nekā 2% komerciāli pieejamiem HPE ar hlora saturu 25 – 42 m.% [42, 289.-291.lpp].

HPE ar hlora saturu 36 m.% ir salīdzinoši vislabākā mehāniskā izturība, saišu elastīgums, kā arī optimāla termiskā izturība un viskozitāte, kas nosaka labu adhēziju [42, 290.lpp]. HPE ar 36% hlora saturu raksturīgākās fizikālās un mehāniskās īpašības apkopotas 1.5. tabulā.

1.5. tabula

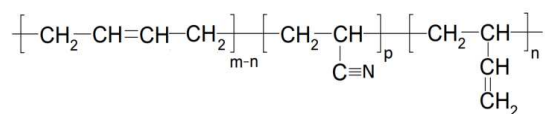
Hlorētā polietilēna raksturīgākās fizikālās un mehāniskās īpašības [7, 42, 298.lpp]

Raksturlielums	HPE
Blīvums (g/cm ³)	1,15–1,36
Sagraušanas spriegums (stiepē) (MPa)	10,3–13,2
Sagraušanas deformācija (%)	300–700
Lieces modulis (MPa)	2
Mīksttapšanas temperatūra (°C)	66 – 77
Trausluma temperatūra (°C)	-55 – -66
Maksimālā ekspluatācijas temperatūra (°C)	60
Dielektriskā konstante pie 1kHz	5,5
Dielektriskā izturība (kV·mm ⁻¹)	12

Polimērmateriāls kļūst trausls un zaudē elastību, ja hlora saturs polimērā pārsniedz 40 m.%. HPE ar hlora saturu 50-60 m.% tiek lietoti tikai speciālu šķīdinātāju un gāzu izturīgu materiālu izgatavošanā ar zemu deformējamības nolietojumu [42, 290.lpp].

HPE piemīt salīdzinoši labāka šķīdinātāju un eļļu izturība kā EPDM kaučukiem. Galvenokārt hlorēto polietilēnu izmanto termoizturīgu izolācijas materiālu un cauruļu izgatavošanā. Elastomēru īpašības (jonizējošā starojuma, UV starojuma izturību) parasti uzlabo ar dažādām piedevām kā amīnu un fenolu bāzes antioksidantiem, kā arī radiācijas promotoriem ar alil un metakrilāta saturošajām grupām [42, 296.-301.lpp].

Akrilnitrila – butadiēna kopolimērs (NBK). Nitrila-butadiēna kopolimērs ir sintētisks kaučukveidīgs termoplastisks elastomērs, kas sastāv no akrilnitrila un butadiēna monomēriem (skat. 1.7. att.) [42, 39.-40.lpp].



1.7. att. Akrilnitrila – butadiēna kopolimēra struktūrformula

NBK 1930. gadā sintezēja vācu zinātnieku kolektīvs ar patenta nosaukumu Buna N. Kopš 1962. gada tas tiek ražots ļoti daudzās valstīs (Eiropā, Krievijā, ASV, Ķīnā) [42, 39.-42.lpp]. Jāatzīmē, ka pēdējos gados ir pieaudzis NBK apgrozījums polimēru rūpniecībā – uz 2017. g. plānots saražot 645 tonnas šī polimēra [44].

NBK tiek sintētiski iegūts radikāļu polimerizācijā emulsijā, ūdens vidē. Galvenokārt izšķir divus ražošanas ceļus – silto polimerizāciju, kur polimerizācijas temperatūra ir 30–50 °C (šī metode tika lietota pirmajās sintēzēs: sintēzes laiks – 50 h, iznākums – 75–80%; mūsdienās to izmanto specifisku adhezīvu sintēzē) un auksto polimerizāciju, kur polimerizācijas temperatūra ir 5–30 °C un polimerizācijas ilgums 14–15 stundas, iznākums <75% [25, 44]. Ar auksto polimerizāciju panāk zemāku makromolekulu sazarotību un labāku heterogenitāti, ko nosaka butadiēna izomēru (cis-1,4-, trans-1,4- un 1,2-butadiēna) vienību skaits polimērā [25]. Piemēram, butadiēnu izomēru sadalījums NBK ar kopējo butadiēna saturu 75 m.%, kas sintezēts 28 °C temperatūrā ir šāds: 12,5; 77,5 un 10 m.% [43]. Polimerizācijas gaitā NBK pievieno dažādas piedevas kā emulsijas stabilizatorus, virsmaktīvās vielas, kā arī citus modifikatorus, kas vēlāk tiek aizvadīti prom ar neizreaģējušajiem monomēriem, kurus gandrīz pilnībā izdodas izvadīt, tādējādi var iegūt praktiski tīru polimēru.

Akrilnitrila saturs komerciāli pieejamā NBK ir robežās 26–40 m.% (parasti 26–28 m.%) [42, lpp. 45.-46., 44]. Polimēra fizikāli mehāniskās īpašības būtiski ietekmē akrilnitrila saturs – stiklošanās temperatūra mainās no –25 līdz –55 °C, palielinoties akrilnitrila saturam no 20 m.% līdz 40 m.%, NBK pārstrādājamība pieaug līdz ar nitrila grupu saturu [43]. Raksturīgākās NBK ar nitrila saturu 26 m.% īpašības apkopotas 1.6. tabulā.

1.6. tabula

Akrilnitrila-butadiēna kopolimēra fizikālās un mehāniskās īpašības [42, 59.lpp]

Raksturlielums	NBK
Blīvums (g/cm ³)	1
Sagraušanas spriegums (MPa)	10 – 20
Sagraušanas deformācija (%)	300 – 600
Elastības modulis (GPa)	0,2 – 0,5
Mīksttapšanas temperatūra (°C)	66 – 77
Trausluma temperatūra (°C)	-55 – -66
Ekspluatācijas temperatūra (°C)	-35 – 110
Dielektriskā izturība (kV·mm ⁻¹)	12

NBK ir viens no ķīmiski izturīgākajiem elastomēriem, ko nosaka polārās nitrila grupas. Salīdzinot EPDM, HPE un NBK, polaritāte palielinās šādā secībā, salīdzinot to saturošo grupu

elektronegativitātes: EPDM < HPE < NBK. Izturība pret eļļām (atšķirībā no EPDM), nepiesātināto un aromātisko šķīdinātāju, u.c. organisko šķīdinātāju iedarbību pieaug līdz ar nitrila grupu saturu kopolimērā. NBK pielieto adhezīvu, pārklājumu un izolācijas materiālu, mākslīgo ādu, gumijas cimdu u.c. izstrādājumu rūpnieciskajā iegūšanā [45].

1.3. Polimēru heterogēnie maisījumi

Polimēru heterogēnie maisījumi nodrošina ekonomiski izdevīgu kompozītmateriālu izstrādi ar uzlabotām termiskām, fizikāli-mehāniskām u.c. īpašībām, nepiemītošām atsevišķiem komponentiem, kas ir aktuāli no jaunu materiālu izveides, kā arī polimēru otrreizējas pārstrādes aspektiem. Tās ir kompozītmateriālu sistēmas, ko veido vismaz divi makromolekulāri komponenti, kur polimēru matricā ievadītā komponenta saturs nav mazāks par 2%, un komponenti nav ķīmiski kovalenti saistīti [47, 48, 687.lpp]. Pārsvārā praksē tiek lietoti bināri un ternāri (2 un 3 makromolekulārus komponentus saturoši) polimēru maisījumi, kas pēc struktūras īpašībām iedalās: 1) termodinamiski savietojamos, 2) daļēji savietojamos un 3) nesavietojamos.

Termodinamiski savietojamos maisījumos komponentu savstarpēja dispersija molekulārā līmenī nodrošina homogēnu sistēmu veidošanos, kur kompozīta īpašības nosaka abu maisījuma komponentu daba [48, 316.lpp]. Šādas kompozīcijas ir samērā retas, kā piemērus var minēt bināros maisījumus: polistirols/poli(vinilmetilēteris), polimetilmetakrilāts/polietilakrilāts, PVH/NBK, [46-47].

Nesavietojami maisījumi veido heterogēnas sistēmas, kur raksturīga fāzu noslāņošanās, iekšēju spriegumu veidošanās, slikta starpfāžu adhēzija, kā rezultātā būtiski pasliktinās mehāniskās īpašības [46]. Šādiem polimēru maisījumiem izteikta divu stiklošanās temperatūru, divu kušanas temperatūru parādīšanās (atkarībā no komponentu dabas un to satura).

Komponentu savietojamību molekulārā līmenī un sajaukamību (matricas un otra komponenta – dispersās fāzes samaisīšanos) būtiski ietekmē vairāki faktori [47-49]:

- termodinamiskie faktori;
- komponentu ķīmiskās struktūras līdzība;
- komponentu savstarpējās attiecības maisījumā;
- fizikālo faktoru ietekme (temperatūra, spiediens u.c.);
- komponentu sajaušanas tehnoloģija;
- komponentu modificēšana.

Termodinamiskie faktori un komponentu struktūras ietekme. No termodinamikas līdzsvara noteikumiem izriet, ka divu polimēru maisījums veido homogenu sistēmu, ja izpildās šādi nosacījumi (1.2.-1.3. vienādojums) [48-50]:

$$\Delta G_{\text{mais}} = \Delta H_{\text{mais}} - T \cdot \Delta S_{\text{mais}} < 0, \text{ kur}$$

$$\Delta G_{\text{mais}} - \text{komponentu sajaucšanās (samaisīšanās) Gibbsa enerģija};$$

$$\Delta H_{\text{mais}} - \text{komponentu samaisīšanās entalpija}; \quad (1.2)$$

$$\Delta S_{\text{mais}} - \text{komponentu samaisīšanās entropija};$$

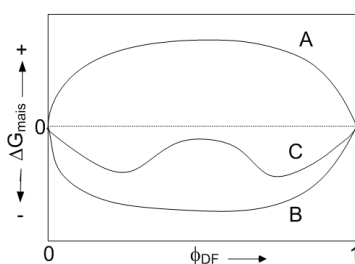
$$T - \text{temperatūra (K)};$$

$$\left[\frac{\delta^2 \Delta G_{\text{mais}}}{\delta \Phi_{DF}^2} \right]_{T,p} > 0, \text{ kur}$$

$$\Phi_{DF} - \text{dispersās fāzes tilpumsdaļa}; \quad (1.3)$$

$$T, p - \text{temperatūra un spiediens pie kāda iegūts divkomponentu maisījums.}$$

1.8. Attēlā parādīta dispersās fāzes satura ietekme uz samaisīšanās Gibbsa enerģiju divkomponentu sistēmai [48, 318.lpp]: (A) – pilnībā nesavietojama sistēma ($\Delta G_{\text{mais}} > 0$ pie visām komponentu attiecībām), B – komponenti pilnībā savietojas visā komponentu attiecību diapazonā veidojot homogēnu maisījumu ($\Delta G_{\text{mais}} < 0$), C gadījums raksturo daļēji savietojamu divkomponentu sistēmu, kur minimumi pie dispersās fāzes tilpuma satura $0 < \Phi_{DF} \leq 0,3$ un $0,8 \leq \Phi_{DF} \leq 1$ (viens no komponentiem ir dominējošs) raksturo labu komponentu savietojamību, bet apgabals pie $0,3 \leq \Phi_{DF} \leq 0,8$ raksturo komponentu attiecības, pie kurām novērojama fāzu noslāņošanās.



1.8. att. Dispersās fāzes satura ietekme uz samaisīšanās Gibbsa enerģiju divkomponentu polimēru maisījumos: A – pilnīgi nesavietota divkomponentu sistēma; B – homogēna divkomponentu sistēma; C – daļēji savietota divkomponentu sistēma [48, 318.lpp]

Polimēru samaisīšanās kausējumā vai šķīdumā ir saistīta ar entropijas palielināšanos, kas nosaka to, ka 1.2. vienādojuma $T\Delta S_{\text{mais}}$ daļa gandrīz vienmēr ir pozitīva, un polimēru savietojamību galvenokārt nosaka samaisīšanās entalpija.

Pie mazām entropijas izmaiņām samaisīšanās Gibbsa enerģija ir pozitīva vai tuva nullei, kas nosaka zemu savietojamību starp komponentiem [48-50].

Komponentu struktūras īpašības, makromolekulu sazarotības pakāpe, kristāliskums, kristalītu izmēri u.c. faktori, kas nosaka fāžu morfoloģiju, būtiski ietekmē termodinamiskos raksturlielumus (ΔS_{mais} un ΔH_{mais}). Samaisīšanās entropija ir atkarīga no komponentu fāžu segmentu satura un to molekulmasas. Saskaņā ar Florija-Haginsa teoriju, kas apskata polimēru šķīdumus, un ir attiecināma uz polimēru maisījumu kausējumā, samaisīšanās entropiju raksturo 1.4. vienādojums [50, 7.lpp]:

$$\Delta S_{mais} = -R \left[\frac{\Phi_A}{r_A} \ln \phi_A + \frac{\Phi_B}{r_B} \ln \phi_B \right], \text{ kur}$$

ΔS_{mais} – samaisīšanās entropija; (1.4)
 R – gāzu universālā konstante;
 Φ_A, Φ_B – komponenta A, B tilpumdaļas;
 r_A, r_B – komponenta A, B segmentu skaits (proporcionāls polimerizācijas pakāpei).

Palielinoties komponentu molekulmasām, samazinās ΔS_{mais} un pasliktinās segmentālā difūzija [50, 7.-9. lpp]. Komponentu tehnoloģisko savietojamību uzlabo strukturālo segmentu vai komponentu molekulmasu līdzība.

Struktūras ietekmi uz kompozītu savietojamību var raksturot ar poliolefīnu bināriem un ternāriem maisījumiem [51-52]. Ir zināmi pētījumi par ABPE un ZBPE savietojamību maisījumos ar dažādas sazarotības pakāpi, kur metilgrupas atzarojumu skaits pret makromolekulas galveno ķēdi ir 9 un 19 CH₃ grupas uz 10³ oglekļa atomiem. Šajos pētījumos reoloģisko īpašību izpēte parādīja, ka sazarotākais ZBPE ar ABPE veido pilnībā nesavietotu divfāzu sistēmu visā komponentu maisījumu attiecību diapazonā, viskozitātes un bīdes moduļa vērtības bija nesamērīgi augstākas nekā matricas komponentiem, salīdzinoši maisījumi ar mazāk sazarotu ZBPE labi atbilda aditīvajām (no maisījuma likuma aprēķinātajām) vērtībām [51].

LZBPE/ABPE bināro maisījumu izpēte parāda, ka strukturāli līdzīgie LZBPE un ABPE spēj vienlaikus kristalizēties (ko-kristalizējas). Fāzu mijiedarbības rezultātā ABPE iniciē LZBPE kristalizēšanos augstākā temperatūrā, uz ko norāda viens kristalizācijas un kušanas signāls DSK termogrammā [52]. Pieaugot ABPE saturam maisījumā, pie tuvām komponentu attiecībām (30-70 m.%) tecēšanas sprieguma vērtības ir augstākas, nekā abiem komponentiem, kas norāda uz fāžu sinerģētisko efektu (fāžu mijiedarbības rezultātā pastiprinās īpašības, ko nosaka abu komponentu raksturs). LZBPE ietekmē palielinās deformējamība (patiesās sagrūšanas deformācijas vērtība ir lielāka par 2%) [52].

Ievadot maisījumā PP, veidojas divfāzu sistēmas – termogrammās parādās divi kristalizācijas un kušanas signāli, ko var skaidrot ar to, ka PP nespēj kristalizēties ar PE atšķirīgu kristalītu struktūru rezultātā. Morfoloģijas izpēte parādīja, ka pie maza polietilēna komponenta ieslēgumu satura PP fāzē, samazinās PP sferolītu izmēri (PP sferolītu diametrs samazinās no 20 līdz 5 μm), ar ko skaidrojama mehānisko īpašību uzlabošanās. Palielinoties polietilēna fāzes saturam maisījumā, pieaug strukturālā nesavietojamība, pie 10 m.% PP satura patiesā sagraušanas deformācija samazinās līdz 0,1% [52].

No iepriekš minētā var secināt, ka komponentu struktūra un fāzu sastāvs būtiski ietekmē maisījuma īpašības. Komponentu viskozitātes ietekmi uz fāzu mijiedarbību raksturo 1.5. vienādojums [47, 707. lpp]:

$$\frac{\Phi_A \cdot \eta_B}{\Phi_B \cdot \eta_A} = X, \text{ kur} \quad (1.5)$$

Φ_A, Φ_B – komponenta A un B tilpumdaļa maisījumā;

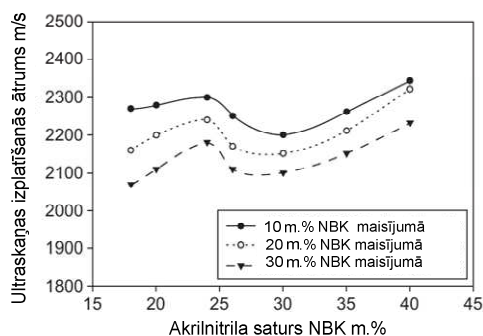
η_A, η_B – komponenta A, B viskozitāte;

X – fāzu inversijas faktors.

Komponentu sastāva izmaiņas divfāzu maisījumam ir būtiski atkarīgas no komponentu sastāva, pie noteiktām attiecībām, kur $X = 1$, izpaužas komponentu fāzu inversija, bet ja inversijas faktors ir robežās $1 > X < 1$, kompozīta īpašības nosaka matricas vai dispersās fāzes raksturs [47, 708.lpp]. Komponentu savietojamību uzlabo polaritāšu līdzība. Polimēru maisījumi ar atšķirīgu funkcionālo grupu polaritāti veido savstarpēji slikti savietojamus komponentus, kur $\Delta G_{\text{mais}} > 0$.

Pēdējos gados aktuāli pētīti termoplastisko elastomēru kompozīti uz poliolefīnu (PE, PP) bāzes ar NBK un citiem akrilnitrila grupu saturošiem polimēriem. Neskatoties uz samērā sliktu fāzu savietojamību, NBK uzlabo dažas īpašības kā termoplastu termisko izturību, palielina triecienizturību [53, 54].

J. Hao ar kolēģiem [60] pētījuši ultraskaņas izplatīšanās ātruma un triecienizturības izmaiņas ABPE maisījumos ar NBK atkarībā no nitrilgrupas satura NBK un komponenta satura maisījumā (sk. 1.9. attēlu). Ultraskaņas izplatīšanās ātrumu ietekmē struktūras sakārtotība (iekšējo spriegumu u.c. defektu saturs). Pētījumā noteikts, ka ABPE un NBK komponentiem raksturīga starpfāžu savietošanās, ja akrilnitrila grupas saturs NBK ir mazāks nekā 24 m.%, pie šāda akrilnitrila grupas satura komponentam ir pietiekami liels nepolārās butadiēngrupas saturs, tādēļ fāžu mijiedarbību starp NBK un ABPE būtiski nepasliktinās [53-54]. Kompozītiem raksturīga „trauslās” fāzes veidošanās pie akrilnitrila satura 24-30 masas %, uz ko norāda triecienizturības un ultraskaņas izplatīšanās ātruma pazemināšanās, kas liecina par iekšēju spriegumu, mikroplaisu esamību, kas deformācijas brīdī izsauc tā sagraušanu.



1.9. att. Akrilnitrila satura ietekme uz skaņas izplatīšanās ātrumu PE/NBK maisījumā [53]

Polimēru komponenti tiek samaisīti kausējumā, to samaisīšanās entalpiju un komponentu savietojamību nosaka komponentu savstarpēja šķīdība [48, 319.-320.lpp]: ja polimēru komponentu šķīdības parametri ir samērā līdzīgi, samaisīšanās entalpija $\Delta H_{mais} \approx 0$ un $\Delta G_{mais} < 0$, no tā seko, ka starpība starp šķīdības parametriem nevar būt lielāka par 1 [48, 319.lpp].

Tehnoloģisko savietojamību uzlabo arī starpkomponentu struktūras mijiedarbības efekti kā ūdeņraža saišu, dipolu-dipolu, skābes-bāzes, jonu vai donorā-akceptorā mijiedarbība [48, 321.lpp]. Parasti kā komponentus izvēlas materiālus ar līdzīgiem termo-fizikālo īpašību raksturlielumiem, ne vienmēr tas ir iespējams, tad pievieno papildus modifikatorus, kā termostabilizatorus, antioksidantus, kas galvenokārt bāzēti uz fenolu tipa savienojumiem, sēra un fosfora organiskiem savienojumiem un trešējiem amīniem, lai aizsargātu zemtemperatūras komponentu [55, 419.-422.lpp].

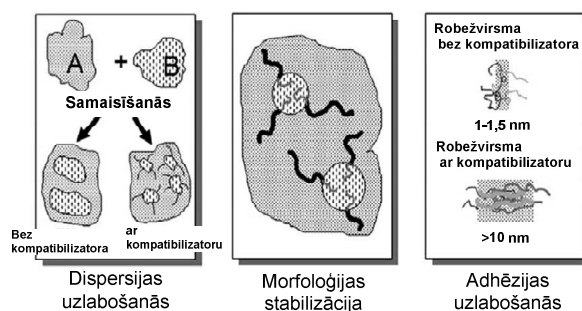
Komponentu modificēšana. Lielākā daļa mehānisko polimēru maisījumu, kas tiek iegūti tehnoloģiski samaisot termoplastus, elastomērus, veidojot to savstarpējus maisījumus, tiek izgatavoti ar mērķi tos ekspluatēt ilgākā laika periodā. Šādu materiālu fāzu morfoloģija un fizikāli mehānisko īpašību (triecienizturības, deformatīvo un termisko īpašību) uzlabošanai nepieciešams maisījumā ievadīt kompatibilizatorus¹ vai arī to specifiski modificēt. Kā galvenās pielietotās modificēšanas metodes ir šādas [48, 322.-325.lpp]:

- piepotētu polimēru veidošana vai blokkopolimēru pievienošana;
- radiācijķīmiskā vai ķīmiska modificēšana (makromolekulu šķērssaistīšana);
- lielmolekulāra komponenta ievadīšana;
- specifisku neorganisku un organisku kompatibilizējošu pildvielu ievadīšana.

¹ funkcionāli monomēri, kas uzlabo slikti savietojamu polimēru komponentu starpfāžu mijiedarbību, uzlabo polimērmaisījuma īpašības

Par blokkopolimēriem bieži izmanto attiecīgā maisījuma komponenta/u analogus, kas satur piepotētu noteiktu blokkopolimēru. Pat neliela (0,5-3 m.%) blokkopolimēra ievadīšana būtiski uzlabo savietojamību, lai gan būtiska ietekme ir dispersās fāzes saturam un komponenta īpašībām [49]. Poliolefīnu maisījumos visbiežāk tiek lietota akrilskābe, akrilgrupu saturoši funkcionālie savienojumi, kā arī maleīnskābes anhidrīds (MA) [63-64]. Pēdējos gados tiek lietoti komerciāli pieejami PE un PP un citu termoplastu blokkopolimēri ar jau noteiktu šo blokgrupu saturu, kas atvieglo maisījumu izgatavošanas procesu.

Piepotēšanās aģentu un kompatibilizatoru darbības mehānisms ir saistīts ar fāzu mijiedarbības palielināšanu starp maisījuma komponentiem, ko panāk aktīvam centram migrējot uz komponentu fāzu robežvirsmu, kā rezultātā palielinās fāžu adhēzija starp modificēto matricas polimēru un disperso fāzi (sk. 1.10. attēlu) [55, 185.lpp]. Komponentu savietošanos tilpumā var panākt, veicot ķīmisku vai radiācijas iniciēto makromolekulu šķērssaistīšanu (palielina starpfāžu robežvirsmu) [56-58], vai arī, izmantojot dažādus modifikatorus (kompatibilizatorus), kas uzlabo tehnoloģisko vai pat termodinamisko savietojamību.



1.10. att. Kompatibilizatoru efektu shematisks attēlojums [55, 185. lpp]

Dažādu EPDM kopolimēru (norbornēna saturs: 6,6–2,2 m.%) kompatibilizējošā ietekme uz PP maisījumu ar ZBPE pie PP/ZBPE attiecības 30/70 m.% pētīta darbā [59]. Pētījuma autori noteikuši, ka EPDM kopolimēri uzlabo PP/ZBPE maisījuma savietojamību, pieaugot diēna saturam EPDM līdz 6,6 m.% – sagraušanas deformācija palielinājās 3 reizes (no 7% līdz 21%), palielinājās arī bīdes modulis, tajā pašā laikā nedaudz samazinājās elastības modulis un sagraušanas spriegums, ko noteica EPDM elastomēra raksturs, līdzīgu uzlabojumu autori panāca lietojot EPDM ar 2 m.% diēnu, kas saturēja piepotētu 1 m.% MA [59].

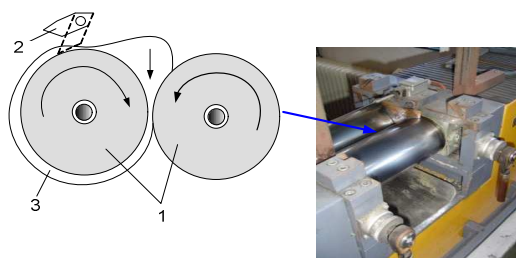
Līdzīgi pētījumi veikti darbā [60], kur autori salīdzinājuši 4 dažādu kompatibilizatoru (ar 5 m.% MA modificētu polimēru un hlorētais polietilēns: PP-MA, PE-MA, EPDM-MA, HPE) un 2 MeV elektronu JS starojuma ietekmi (apstarošana līdz $D_{abs} = 200$ kGy) uz ABPE/EPDM maisījuma mehāniskām un reoloģiskām īpašībām.

Noteikts, ka īpašības būtiski uzlabojās tikai modificējot radiācijķīmiskā ceļā, ķīmisko kompatibilizatoru ietekme bija izteikta tikai ar 5 m.% MA modificēta EPDM kompatibilizatora klātienē, kā rezultātā palielinājās trūkšanas pagarinājums, taču pazeminājās stiprības parametri, kas nebija novērojams radiācijķīmiski modificētam maisījumam, kas norāda uz šīs metodes būtiskām priekšrocībām, salīdzinot ar citām metodēm.

Komponentu sajaukšanas tehnoloģija. Optimizējot iepriekš minētos komponentu samaisīšanas faktorus, tiek piemeklēta tehnoloģiskā komponentu pārstrādes metode.

Poliolefinu, elastomēru maisījumus galvenokārt iegūst kausējumā izmantojot valčus, samaisot Bempera tipa divrotoru maisītājā vai veicot ekstrūziju [61-62]. Pirmās divas metodes pieder pie diskrētas darbības maisītājiem, kur polimēru masa viskozi tekošā stāvoklī vai izkausētā stāvoklī divrotoru maisītājā tiek pakļauta bīdes spriegumam starp veltniem vai diviem rotoriem.

Valcēšanas metode shematiski parādīta 1.11. attēlā. Valču darbības pamatā ir divi paralēli novietoti apsildāmi nerūsējoša tērauda veltni, kas rotē paralēli viens pret otru, starp veltniem veidojas sprauga, caur kuru mazās porcijās ievada vēlamo materiālu. Veltņu apsildei cilindros cirkulē cauri eļļa, maisīšanas temperatūru izvēlas tādu, lai polimērs pārietu viskozi tekošā stāvoklī un pēc tam veidotu kārtu apkārt vienam no veltniem. Kad visa porcija ir izvadīta cauri veltniem, sašaurinās sprauga starp veltniem, ko nosaka polimēra vai polimēru maisījuma slāņa palielināšanās uz veltņa. Mīkstā polimēru maisījuma masa berzes rezultātā tiek samaisīta starp veltniem un, pēc tam atdzesējot, tiek noplēsta ar asmens palīdzību no veltņa un tālāk pārstrādāta vai presēta [61-62].



1.11. att. Polimēru valcēšanas shēma: 1 – apsildāmi veltņi, 2 – asmens savalcētā materiāla atdalīšanai, 3 – polimēru maisījums viskozi tekošā stāvoklī

Bempera divrotoru maisītājs un vienšneka vai divšneku ekstrūderi nodrošina augstāku homogenizācijas pakāpi, ko nosaka tehnoloģiskās atšķirības, kā arī tas, ka samaisīšana notiek kausējumā, bet valčos polimēri atrodas tikai viskozi tekošā stāvoklī. Mūsdienās heterogēno kompozītu izveidē galvenokārt tiek lietoti divšneku ekstrūderi, kuru izmantošana nodrošina nepārtrauktu pārstrādes procesu, tiem ir temperatūras kontrole, kas nodrošina daudzpakāpju

pārstrādes cikla īstenošanu, kā arī atvieglo kompatibilizatora un ķīmiskās vulkanizēšanas aģenta ievadīšanu maisījumā, blokgrupu piepotēšanu *in situ* (tieši maisīšanas procesā), vai arī pildvielu ievadīšanu noteiktās stadijās [61-63].

1.4. Polimēru un to kompozītu mehāniskās un termiskās īpašības

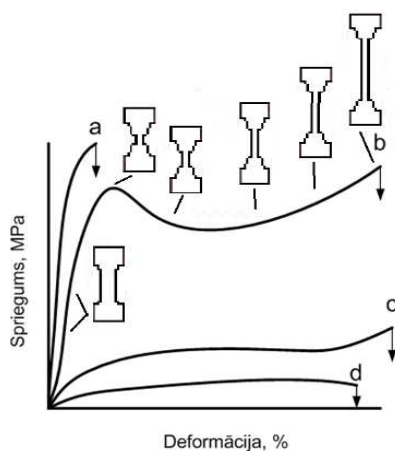
Polimēru un to kompozītmateriālu pielietojumu dažādu konstrukcijas materiālu izveidē un to ekspluatējamību ierobežo fizikāli-mehāniskās un termiskās īpašības. Polimēru materiāli mehāniskā sprieguma vai fizikālo lauku ietekmē deformējas, ko nosaka iekšējo spēku rašanās materiālā ārējās slodzes (P) ietekmē. Parasti sprieguma radītās izmaiņas attiecina uz sākotnējo šķērsriezuma laukumu ($\sigma = P/S_0$), kas dod relatīvu novērtējumu, patiesībā deformācijas procesā mainās šķērsriezuma laukums (S). Dažās laboratorijās, kur materiālu testēšanas gaitā paralēli ar lāzera ekstensiometru seko līdzīgi materiāla dimensionālo raksturu izmaiņām, patiesās sprieguma vērtības parasti ir augstākas, nekā relatīvās ($\sigma = P/S$). Šādi mērījumi ne vienmēr ir realizējami, tādēļ polimēru izpētē galvenokārt operē ar relatīvā sprieguma σ un ar to saistītās relatīvās deformācijas ε parametru vērtībām [64, 118. lpp].

Deformāciju definē kā garuma (attāluma) maiņu pret sākotnējo (garenvirziena gadījumā deformāciju izsaka $\varepsilon = \Delta l/l_0$) un tās raksturu (stiepe, liece, spiede, cikliskais slogojums, triecienizturība, šļūde) nosaka materiāla dimensionālais raksturs, forma, materiāla sastāvs, pieliktā spēka un materiāla orientācijas virziens [64, 118.-119.lpp, 65, 163.-164.lpp].

Polimēru termiskās un mehāniskās īpašības lielā mērā nosaka fāzu morfoloģija un makromolekulu konformācija (*starpmolekulārās saites, Van der Waalsa spēki, amorfās un kristāliskās struktūras sakārtojuma pakāpe, kristālitu izmēri, kristāliskuma pakāpe*). Šīs īpašības būtiski ietekmē materiāla izgatavošanas metode, apstākļi (mehāniskā un termiskā priekšvēsture), kā arī eksperimenta apstākļi (deformēšanas ātrums, pieliktā slodze, mitrums, temperatūra) [65, 165.-166.lpp].

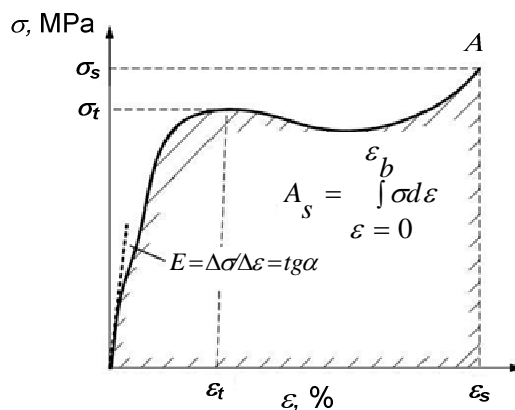
Deformējamības un stiprības parametri stiepē. Lineārām makromolekulām, kādas veido poliolefīni un citi termoplasti, piemīt samērā lieli blīvumi, augsta viskozitāte, relatīvi augsts kristāliskums, kas nosaka augstas elastības moduļa vērtības, dažos gadījumos materiāliem (PP, PVH u.c.) raksturīgs trauslums, zema nodilumizturība un triecienizturība (1.12. a att.). Poliolefīnu matricā ievadot elastomērus (HPE, EPDM u.c.), uzlabojas materiāla deformatīvā izturība, palielinās stigrība, triecienizturība, pieaug šļūdes deformācija, taču samazinās materiāla

stingums u.c. parametri [59-67]. Kompozīciju sprieguma-deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ raksturu būtiski ietekmē elastomēra fāzes satura pieaugums. 1.12. attēlā parādītas tipiskas vidēji kristālisku polimēru kā PE, PP (b) un elastomēru (c, d) $\sigma(\varepsilon)$ līknes raksturs. Elastomēri var deformēties elastīgi līdz pat trūkšanai, noņemot pielikto spriegumu iespējama deformācijas relaksācija (sk. 1.12. c un d attēlus) [64, 140.lpp]. Pus-kristāliskiem termoplastiskiem polimēriem raksturīga deformācijas maiņa parādīta 1.12. b attēlā. Sākotnējo elastiskās atgriezeniskās deformācijas apgabalu raksturo ļoti mazas elastīgas deformācijas ($\varepsilon_e < 1\%$) izmaiņas pieliekot spriegumu, kas atbilst Huka likumam ($\sigma = E_e \cdot \varepsilon_e$) [64, 141.lpp].



1.12. att. Sprieguma-deformācijas līknes raksturs kristāliskam trauslam (a), pus-kristāliskam (b), amorfam polimēram ar nelielu kristāliskās fāzes saturu (c), amorfam polimēra (d); (b) – deformēšanās stadijas

Polimēru stiepes sprieguma-deformācijas līknes raksturlielumi shematiski parādīti 1.13. attēlā.



1.13. att. Stiprības un deformatīvo īpašību sakarības sprieguma-deformācijas līknē līdz parauga sagrūšanai: E – elastības modulis; σ_s – relatīvais sagrūšanas spriegums; σ_t – tecēšanas spriegums; ε_t , ε_s – tecēšanas un relatīvā sagraušanas deformācijas; A_s –sagraušanas darbs

Palielinoties spriegumam, makromolekulu fragmenti iztaisnojas, šo daļu raksturo viskoelastīgās deformācijas pāreja tecēšanas deformācijā līdz pārliekuma punktam (maksimālais tecēšanas spriegums σ_t), šis apgabals, kas raksturo „kakliņa” veidošanos, būtiski nosaka sprieguma vērtību, līdz kurai materiāls var atgriezeniski deformēties (maksimālā slodze, ko materiāls var izturēt). Attīstoties „kakliņam”, notiek makromolekulu konformācijas maiņa, ko raksturo tecēšanas apgabals, kuru raksturo deformācija pie gandrīz nemainīga sprieguma, spēku pieaugums, nostiprinoties deformācijai, noved pie maksimālā pagarinājuma, pie kura makromolekulas sagrūst [71, 142.lpp].

Elastības modulis stiepē (E) raksturo polimēru materiālu stingumu – spēju izturēt pielikto slodzi. Bināras kompozīcijas elastības moduli ietekmē matricas un dispersās fāzes saturs un struktūras īpašības – šķiedras, neregulāras vai regulāras formas (plāksņveida, sfēriskas u.c.) mikro, nano- daļiņas, orientācijas efekti [47, 698.-706.lpp]. kompozītu materiālu elastības moduļa raksturošanai izveidoti vairāki matemātiskie modeļi. Plaši pielietots tiek Hašina-Štrihmana modelis [75-76], kas apraksta divkomponenta maisījumu no nepārtrauktas matricas ar tajā disperģētu pildvielu, kas sastāv no sfēriskām daļiņām. Izmantojot modeli, iespējams aprēķināt elastības moduļa augšējo un apakšējo robežu atkarību no komponentu sastāva (1.6. vienādojums).

$$K_1 + \frac{(K_2 - K_1)\Phi_2}{1 + \Phi_1 R_1 (K_2 - K_1)} \leq K \leq K_2 + \frac{(K_1 - K_2)\Phi_1}{1 + \Phi_2 R_2 (K_1 - K_2)};$$

$$G_1 + \frac{(G_2 - G_1)\phi_2}{1 + \Phi_1 Q_1 (G_2 - G_1)} \leq G \leq G_2 + \frac{(G_1 - G_2)\phi_1}{1 + \Phi_2 Q_2 (G_1 - G_2)},$$

kur :

$$R_i + \frac{3}{3K_i + 4G_i}; Q_i + \frac{6(K_i + 2G_i)}{1 + 5G_i(3K_i + 4G_i)};$$
(1.6)

i – zemākā (1), augstākā (2) moduļa komponenta fāze;

Φ_1 – zemākā moduļa komponenta tilpumdaļa;

Φ_2 – augstākā moduļa komponenta tilpumdaļa;

K – kompresijas modulis;

G – bīdes modulis.

Ievietojot R un Q vērtības vienādojumos, iegūst Kerneru vienādojumu, no kura var aprēķināt bināro maisījumu teorētisko kompresijas (K) un bīdes (G) moduļa vērtības pie nepārtrauktas polimēra matricas (m) un pildvielas (f) (1.7. vienādojumi) [47, 701.lpp, 70]. Kerneru vienādojumi raksturo bināra maisījuma elastības moduļa vērtības atkarībā no pildvielas (zemākā vai augstākā moduļa vērtības) komponenta tilpumdaļas Φ_f maisījumā.

Nepieciešamās maisījuma komponentu K un G moduļu vērtības var aprēķināt eksperimentāli vai iegūt no teorētiski noteiktām maisījumu bāzes komponentu elastības moduļu vērtībām un to Puassona koeficientiem ν (1.8. vienādojums) [70, 8. lpp, 71-72]:

$$K = K_m + \frac{(K_f - K_m)\Phi_f}{1 + (1 - \Phi_f)\frac{K_f - K_m}{K_m + \frac{4}{3}G_m}}; G = G_m + \frac{(G_f - G_m)\Phi_f}{1 + (1 - \Phi_f)(G_f - G_m)\frac{6(K_m + 2G_m)}{5G_m(3K_m + 4G_m)}}, \text{ kur:}$$

indeksi m, f – matricas, pildvielas (filler) komponenta fāze; (1.7)

K_m, K_f – matricas, pildvielas kompresijas modulis;

G_m, G_f – matricas, pildvielas bīdes modulis;

Φ_f – pildvielas, komponenta tilpumdaļa.

$$K = \frac{E}{3(1 - 2\nu)}; G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad (1.8)$$

Puassona koeficients (ν) nosaka izotropā materiāla aksiālās un šķērseniskās deformācijas attiecību; ja sprieguma iedarbība ir tikai vienas (z) ass virzienā, tad $\varepsilon_x = \varepsilon_y$ un Puassona koeficientu izsaka izteiksme $\nu = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} = -\frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}$ [70, 8.-9.lpp].

Bināro ABPE kompozīciju elastības moduļu augšējās un apakšējās robežas var aprēķināt iekļaujot no Kernerā vienādojuma aprēķinātās kompozīciju K un G moduļu vērtības 1.9. vienādojumā:

$$E = 9KG / (3K + G) \quad (1.9)$$

Hašina-Štrikmana modelis ļauj samērā precīzi paredzēt kompozīcijas elastības moduli, ja dispersās fāzes saturs ir robežās 0–20 masas %, pie lielāka komponenta satura novērojamas novirzes no Hašina-Štrikmana robežām, ko nosaka fāžu pārklāšanas, veidojoties dispersās fāzes ieslēgumiem matricā, kas parasti raksturīgi maisījumiem ar izteiktu abu komponentu saturu, šādām kompozīcijām eksperimentālo E vērtību atkarība no dispersās fāzes satura veido S veida līkni [69, 71-72].

Termoplastu maisījumu ar elastomēriem E vērtību atkarībā no elastomēra tilpuma satura var raksturot ar Deiva (*Daives*) vienādojumu (1.10. vienādojums), kas ļauj paredzēt E vērtības bināram maisījumam, kur starp komponentiem ir slikta fāzu mijiedarbība [74, 702. lpp.].

$$G = (\Phi_m G_m^{1/5} + \Phi_f G_f^{1/5})^5; E = 3G, \text{ kur:} \\ G, G_m, G_f - \text{kompozīta, matricas un elastomēra bīdes modulis;} \\ \Phi_m, \Phi_f - \text{matricas, elastomēra tilpuma daļa;} \\ E - \text{kompozīta elastības modulis.} \quad (1.10)$$

Tecēšanas spriegums σ_t ir tieši saistīts ar kristāliskuma pakāpi un paraugu blīvumu – lineāram polimēram tecēšanas spriegums ir augstāks nekā sazarotam. Tecēšanas sprieguma atkarību no dispersās fāzes tilpuma satura var izteikt ar 1.11. vienādojumu [66]. Zinātnieku kolektīvs [72] pierādījuši labu atbilstību eksperimentāli noteiktām tecēšanas sprieguma vērtībām ZBPE kompozīcijām ar HPE saskaņā ar 1.11. vienādojumu pie koeficienta $K = 1$. Palielinoties fāzu adhēzijai starp komponentiem, koeficientam K jātiecas uz zemākām vērtībām. Pigots un Leigners piedāvājuši vienādojumā dispersās fāzes tilpumu izteikt pirmajā pakāpē [73].

$$\sigma_t = \sigma_m (1 - K \Phi_f^{2/3}), \text{ kur :} \quad (1.11)$$

σ_t, σ_m – kompozīta, matricas tecēšanas robežspriegums;
 Φ_f , – dispersās fāzes, pildvielas tilpums daļa kompozītā;
 K – raksturo dispersās fāzes un matricas adhēziju; $K = 1,21$ - slikta fāzu adhēzija.

Sagraušanas spriegums σ_s ir svarīgs stiepes izturības raksturlielums - paraugam pievadītais spēks, lai sagrautu tā struktūru. Tas lielā mērā ir atkarīgs no pagarinājuma materiāla sagraušanas momentā. Eksperimentālo σ_s vērtību novērtēšanā var lietot 1.11. vienādojumu [72].

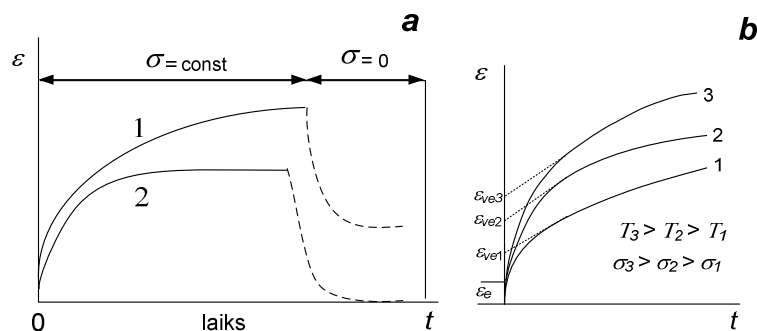
Sagraušanas deformācija ϵ_s raksturo maksimālo parauga pagarinājumu līdz trūkšanai, tas ir atkarīgs no parauga deformēšanas ātruma, temperatūras, polimēru materiāla struktūras īpašībām, kompozītmateriāla sastāva, radiācijķīmiskās modificēšanas un citiem faktoriem.

Relatīvais sagraušanas darbs A_s raksturo materiāla stiprību (stigrību) [74, 281.lpp]. Laukums, ko ierobežo $\sigma(\epsilon)$ līkne līdz materiāla sagraušanas punktam, raksturo pilno mehānisko enerģiju, ko materiāls var uzņemt līdz tā sagraušanai. A_s vērtību būtiski ietekmē sagraušanas sprieguma un deformācijas attiecības, kas nosaka, ka atšķirīgiem paraugiem var būt vienādās laukuma integrāļa vērtības [63, 120.lpp]. Biežāk novērtē materiāla īpatnējo sagraušanas darbu, materiālu pakļaujot straujai triecienveida slodzei (Šarpī vai Izoda tests), kur A_s stigrības izmaiņas liecina par materiāla triecienizturību [75, 283.lpp].

Laukuma integrāli no $\sigma(\epsilon)$ stiepes līknes definē kā stigrības moduli (E_s) – mērvienība ir tāda kā stiepes modulim E . Stigrības izmaiņas ir saistītas ar materiāla deformējamību (ϵ_s) un struktūras izmaiņām. Statistiskas slodzes gadījumā ir iespējams novērtēt materiāla stigrības izmaiņas heterogēniem kompozītiem, īpaši šķērssaistītiem radiācijas vai ķīmiskā ceļā – starpmolekulāro saišu veidošanās režģveida struktūrās nosaka šādas stigrības izmaiņas – šķērssaistītiem trausliem materiāliem stigrība samazinās (A_s vērtība samazinās), turpretī vulkanizētiem elastomēriem novērojams stigrības pieaugums, ko nosaka sašūtās struktūras spēja absorbēt lielāku enerģijas daudzumu līdz sagraušanai [74, 75, 282.-283.lpp].

Šļūde un šļūdes relaksācija. Īslaicīgas vai ilglaicīgas slodzes iedarbības rezultātā materiāliem palielinās deformācija. Šo procesu raksturo šļūde jeb deformācijas atkarība no laika pie konstanta sprieguma – $\varepsilon(t)$, $\sigma = \text{const}$. Tas ir nevēlams process konstrukcijas materiāliem. Stiklveida amorfi polimēri un kristāliski polimēri ar lielu kristāliskuma pakāpi šļūdes procesā savus izmērus maina maz, bez papildus spēka (vai ārēja lauka) iedarbības šī procesa laikā ir pavājināti polimēru orientācijas procesi, kas nosaka to, ka procesa laikā nav iespējama konformāciju maiņa polimērā [64, 125.-129.lpp]. Pieaugot materiālu elastībai (palielināts amorfā komponenta saturs kompozītā) novērojama šļūdes palielināšanās. Pēc paraugu atslogošanas, makromolekulas relaksējas līdz konstantai deformācijai. Amorfiem elastomēriem, atšķirībā no kristāliskiem relaksācija ir gandrīz pilnīga, taču kristāliskiem polimēriem raksturīga paliekošā deformācija.

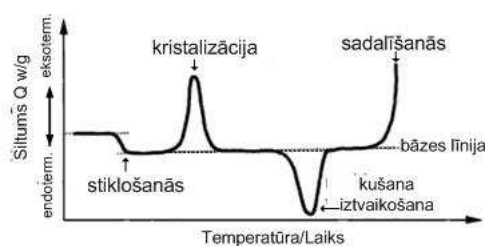
Noslogojot materiālu ar konstantu slodzi (σ_0) uz ļoti īsu laika posmu ($t_0 = 1-3$ s) materiāls deformējas elastiski ($\varepsilon_e = E \cdot \sigma_0$). Pilno šļūdes izmaiņu laikā līdz atslogošanai apraksta sakarība: $\varepsilon(t) = \varepsilon_e + (\varepsilon_{ve} + \varepsilon_t)t$, kur ε_e , ε_{ve} , ε_t – elastiskā, viskoelastiskā un tecēšanas deformācija, pieņemot, ka $\sigma_0 = \text{const}$. Deformācijas izmaiņas būtiski ietekmē pieliktā slodze, temperatūra, polimēru struktūra, šļūde samazinās palielinoties makromolekulu stingumam un virkņu garumam, turklāt temperatūras izmaiņa ietekmē praktiski neietekmē stinguma izmaiņas (sk. 1.14. attēlu) [64, 126.-129.lpp].



1.14. att. Viskoelastīga (1) un šķērssaistīta viskoelastīga (2) polimēra šļūdes liknes – a, temperatūras un sprieguma ietekme uz šļūdes kinētikas maiņu - b [64, 129. lpp]

Šļūdes mērvienību bieži aizstāj ar šļūdes padevīgumu, ko izsaka, deformāciju dalot ar pielikto spriegumu: $D = \varepsilon/\sigma_0$, kur D – šļūdes padevīgums (MPa^{-1}). Tas dod priekšrocību salīdzināt heterogēnu maisījumu šļūdes izmaiņas atkarībā no komponentu sastāva, kur pieliktās sprieguma vērtības tiek metodiski pazeminātas, palielinoties elastomēru saturošas dispersās fāzes saturam kompozītā, lai deformācijas izmaiņas iekļautos elastiskajā apgabalā.

Termiskā analīze. Informāciju par polimēru materiālu struktūras īpašībām, kompozīciju fāžu mijiedarbību, termisko un mehānisko priekšvēsturi, jonizējošā starojuma iedarbību (šķērssaistīšanos, destrukciju) u.c. raksturojumu sniedz termiskā analīze [76-77]. Plašāk pielietotās metodes ir diferenciāli skenējošā kalorimetrija (DSK), diferenciāli termiskā analīze (DTA) un termogravimetriskā analīze (TGA) [76-78]. Modernās iekārtas satur DTA/TGA vai DSK/TGA funkcijas, kas ļauj paralēli iegūt gan informāciju par parauga termisko sadalīšanos $m(T^{\circ}C)$, gan arī sniegt kvalitatīvu (DTA, metodi var lietot kvantitatīviem mērījumiem, ja tiek veikti kalibrēšanas mērījumi un lietotas pārejas formulas) vai kvantitatīvu (DSK) informāciju par pētāmā materiāla fizikāli-ķīmiskajām fāžu pārejām: stiklošanos, kušanu, kristalizāciju u.c. procesiem (1.15. att.) [76-78]. DTA metode, kur tiek mērītas temperatūras izmaiņas $\Delta T(T)$ un nav iespējams iegūt informāciju par entalpijas izmaiņām, samērā reti tiek izmantota polimēru analīzei.



1.15. att. Tipiska diferenciāli skenējošās kalorimetrijas termogramma, kur parādīti iespējamie eksotermiskie, endotermiskie procesi, kas raksturo materiāla fāžu pārejas [83, 2.lpp]

DSK tiek mērīta siltumplūsma (parauga uzņemtais siltuma daudzums atkarībā no temperatūras izmaiņām) $Q(dT)$, kas dod iespēju kvalitatīvi un kvantitatīvi raksturot polimēru kušanu un kristalizāciju sildot paraugus kalorimetrā, var piemērot vienādojumu, kas izsaka entalpijas izmaiņas (1.13. vienādojums) [76, 2.lpp]:

$$\Delta H = \int c_p dT, \quad c_p = \frac{Q}{v \cdot m}, \quad v = \frac{\Delta T}{\Delta t} \text{ kur:} \quad (1.13)$$

ΔH – entalpijas izmaiņa ;

v – sildīšanas/dzesēšanas ātrums ($\frac{\Delta T}{\Delta t}$), kas programmā uzstādīts konstants;

c_p - siltumietilpība pie $p = \text{const}$ (Enerģijas daudzums lai 1 g vielas uzsildītu par 1 °C);

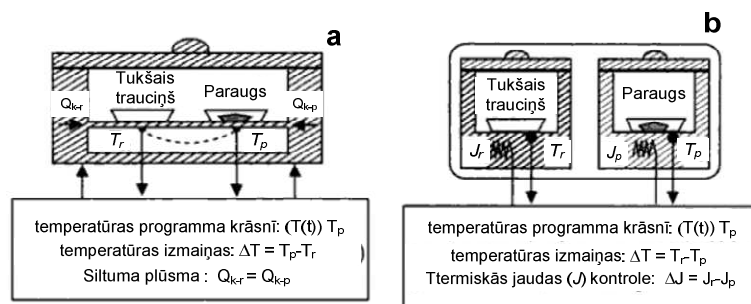
dT - mazas temperatūras izmaiņas;

Q - siltums.

Sildīšanas ātrums parasti tiek izvēlēts robežās 5-20°C/min (parasti–10°C/min). Pie lielāka ātruma termogrammas pārāk paplašinās, taču pie ļoti maza ātruma novērojams pretējais – signāli var saplūst (tas īpaši attiecināms uz dažādu kristālisko fāžu pārejām) [77, 39.-40.lpp].

Būtisks ir parauga daudzums – lieli paraugu daudzumi ietekmē temperatūras gradientu, parasti izvēlas izmantot paraugu daudzumus 5-10 mg robežās, pie ļoti maziem paraugu daudzumiem var izpausties defektu ietekme un materiāls netikt pilnībā raksturots (šādi dati nav reprezentabli) [77, 37.lpp]. izmantojot paraugus no polimēru plēvēm, izmanto tādus, kas nesatur iegriezumus, būtiski ir, lai paraugs pārklātu trauciņa virsmu [77, 39.lpp]. Parasti polimēru paraugu DSK mērījumiem izmanto alumīnija trauciņus, kurus var lietot līdz 600°C, pie augstākām temperatūrām lieto sudraba vai platīna trauciņus, kurus var lietot līdz 1100°C un 1900°C temperatūrām [77, 31.lpp].

Izšķir divu veidu DSK iekārtas: termiskās jaudas kompensētā un siltumplūsmas DSK. Metožu salīdzinājums dots 1.16. attēlā.

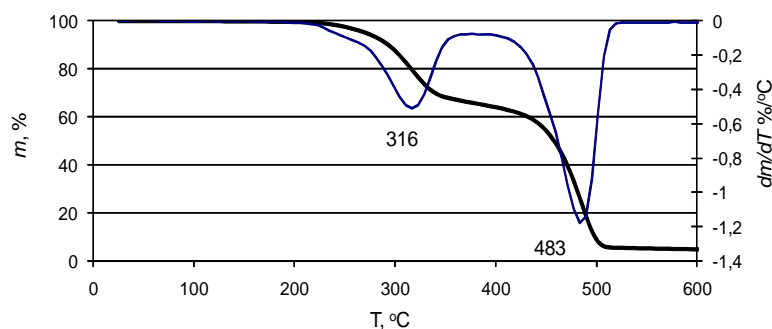


1.16. att. Diferenciāli skanējošā kalorimetra iekārtu shēmas: siltumplūsmas (a) un termiskās jaudas kompensētā (b) DSK [77, 28.lpp]

Mehāniskiem polimēru maisījumiem parasti uzņem sildīšanas līknes divos ciklos. Pirmā sildīšanas līkne raksturo termisko un mehānisko priekšvēsturi un to var pielietot mehānisko īpašību raksturojumam. Pēc paraugu dzesēšanas (kristalizācijas) un atkārtotas sildīšanas tiek izdzēsta iepriekšējā priekšvēsture un var spriest par polimēru struktūras izmaiņām [76, 69.lpp].

Termogravimetriskā analīze sniedz informāciju par materiāla termisko stabilitāti. Lai novērtētu oksidēšanās procesu lomu šajos procesos vai kādas pildvielas ietekmi uz šiem procesiem, eksperimentu veic gaisa atmosfērā, parasti gan termogravimetrisko stabilitāti novērtē inertā atmosfērā.

1.17. attēlā parādīta RTU PMI uzņemta TGA līkne HDPE/HPE kompozītam ar komponentu saturu 20/80 m.%, TGA līknē redzama divu stadiju destrukcija, ko nosaka HCl atšķelšanās līdz temperatūrai 316°C un tālāka ogļūdeņražu saišu šķelšanās [79]. 1.17. attēlā parādīts arī līknes atvasinājums dm/dT , kura maksimumu parasti uzskata par sadalīšanās beigu temperatūru T_d . Tas faktiski parāda temperatūru, pie kuras vismaz 80% materiāla ir sadalījies, parasti materiāla īpašību raksturošanai izvēlas temperatūras pie masas zudumiem $m = 10, 50, 90$ un 100% [80].

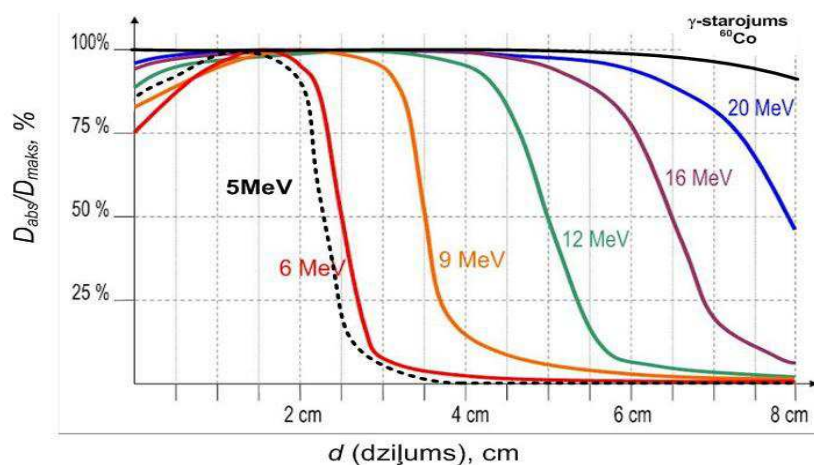


1.17. att. TGA līknes $m(T)$ un tās atvasinājuma dm/dT piemērs ABPE/HPE (20/80 m.%) kompozīta paraugam sildot no 25-600°C pie sildīšanas ātruma 10°C/min N₂ atmosfērā.

1.5. Jonizējošā starojuma pielietojums polimēru modificēšanā

Jonizējošais starojums (paātrināti elektroni, protoni, neitroni, γ -starojums u.c.) jau vairāk kā 50 gadus tiek pielietots polimēru fizikāli ķīmisko un mehānisko īpašību modificēšanā, polimēru sintēzē, radiācijas polimerizācijā, radiācijķīmiskā piepotēšanā, radiācijas sterilizācijā [81-82].

Polimēru materiālu apstarošanu veic, izmantojot γ -starotāju iekārtas (⁶⁰Co, ¹³⁷Cs izotopu avotus, kur starojuma enerģijas ir attiecīgi 1,3 MeV un 0,99 MeV) vai elektronu paātrinātājus. γ -starojuma priekšrocība ir augstā caurspiešanās spēja, salīdzinot ar elektronu starojumu (ES), tādēļ to lieto biezu materiālu apstarošanai. ES efektivitāti būtiski ietekmē apstarojamā materiāla biezums un citi izrietoši faktori (starojuma enerģija, materiāla blīvums, apstarojamā parauga laukums). Dozas-dziļuma līknes γ -starojumam un elektronu starojumam ar enerģiju 5-20 megaelektronvolti (MeV) salīdzinātas 1.18. attēlā [83-86].



1.18. att. Dozas – dziļuma līknes γ - (⁶⁰Co) un elektronu starojumam atkarībā no starojuma enerģijas (MeV) [83, 84, 85, 292.lpp]

Efektīvo elektronu starojuma iespēšanās dziļumu d_{ef} (cm), kur doza sasniedz >90% no maksimālās absorbētā starojuma dozas izsaka sakarība $d_{ef} = E_0/3\rho$, kur maksimālā elektronu enerģija $E_0 > 1$ MeV, ρ – apstarojamā parauga blīvums (apstarojot materiālu no divām pusēm, d_{ef} pieaug 2,4 reizes) [87, 290.-292.lpp].

γ -starojums izplatās vienmērīgi plašā apgabalā, kur ES gadījumā novērojama daudz mazāka izkliede, kas nosaka augstāku efektivitāti. Pasaulē tiek lietoti vairāk kā 800 elektronu paātrinātāji (pārsvarā lineārie e-paātrinātāji, LINAC), galvenokārt ar enerģijām 2-10 MeV [82, 85-87]. Elektronu starojuma priekšrocība ir relatīvi īss starošanas laiks, ko nosaka lielas starojuma absorbētās dozas jaudas vērtības, kas pie enerģijas 5 MeV ir 1,2 MGy/h jeb $1,2 \cdot 10^3$ kGy/h (kilogreji stundā), salīdzinot ar γ -starojuma dozas jaudu, kas ir tikai 24 kGy/h (salīdzinātas dozas jaudas Latvijā izmantajos lieljaudas starojuma avotos – esošajā elektronu paātrinātājā LINAC LU-4 un γ -starojuma iekārtā „Pētnieks”, kas 2004. gadā demontēta tehnoloģiskas novecošanās dēļ).

Modificējot radiācijķīmiski materiāla virsmu ar γ -starojumu vai paātrinātiem elektroniem, tie no vielas atomiem izsit elektronus (otrējie elektroni), kas materiālā veido jonizācijas trekus (iespiežas vielā noteiktos apgabalos, kur notiek jonizācija – tiek izsisti jauni elektroni, kas tālāk veido savus trekus). 80% jonizācijas treku veidojas kā monojonizācijas treki [85-87], bet 20% veido multijonizētus apgabalus, kas lokalizējas, un var tikt pārnesti pa makromolekulu saitēm [85, 146.-154.lpp., 87, 88].

Radiolīzes procesā veidojas brīvie radikāļi, sabrūkot ierosinātām makromolekulām, daudzatomu jonu reakcijās un elektroniem, šo procesu rezultātā notiek polimēru ķīmiskās pārvērtības [85, 150.-166.lpp, 87]:

- ūdeņraža un citu gāzveida molekulāru produktu izdalīšanās;
- makromolekulu starpmolekulāra šķērssaistīšanās;
- iekšmolekulāra šķērssaistīšanās (ciklizācija, izomerizācija u.c.);
- struktūras sazarošanās vai blokgrupu piepotēšanās;
- nepiesātinātu saišu, t. sk. terminālo dubultsaišu veidošanās/izzušana;
- saišu šķelšanās un makromolekulu sagrūšana (multijonizācijas treki);
- oksidēšanās procesi veidojoties peroksīdu un hidroperoksīdu radikāļiem.

Galvenokārt radiācijas iniciētās izmaiņas notiek amorfajā fāzē, kur makromolekulas ir haotiski orientētas un attālumi starp tām ir samērā mazi.

Palielinoties starojuma dozai ($D_{abs} > 200$ kGy), var norisināties struktūras izmaiņas kristalītu blokos, kas atrodas tuvu amorfās fāzes robežvirsmi, kā rezultātā samazinās sferolītu izmēri, pazeminās kristalizācijas temperatūra, kristāliskuma pakāpe var pieaugt, vai arī palikt neizmainīta [89-91].

Apstarošanas un pēc apstarošanas periodā materiāli ir pakļauti iespējamam oksidēšanas procesam riskam, ko nosaka skābekļa iesaistīšanās radikāļu rekombinācijas procesos [85, 181.-185.lpp]. Makromolekulu šķelšanās un oksidēšanās, kas vairāk ir izteikti, apstarojot ar γ -starojumu, ir nevēlami procesi tehnoloģiskos materiālos, kas noved pie molekulmasas samazināšanās, kristāliskuma pakāpes pieauguma, pasliktinās materiālu deformējamība (materiāli var kļūt trausli) [92-96].

Radiācijas destrukcijas izpēte devusi iespēju regulēti pielietot šos procesus polimēru, īpaši šķerssaistītu polimēru otrreizējā pārstrādē (šādi materiāli nekūst, kas ierobežo to pārstrādi ar tradicionālām metodēm), tāpat var uzlabot teflona pārstrādājamību un savietojamību ar citiem polimēriem [96], biopolimēru destrukcijas produkti tiek pētīti kā sorbcijas materiāli higiēnas precēs u.c. materiālos [97].

Galvenais polimeru un to kompozīciju radiācijķīmiskās modificēšanas mērķis ir izveidot trīsdimensionāli šķerssasistītas polimēru struktūras ar uzlabotām fizikāli mehāniskajām īpašībām (šķerssaistītiem polimēriem palielinās stingums un stiprības spriegums, triecienizturība, palielinās izturība pret šļūdi, tajā pašā laikā var pazemināties trūkšanas pagarinājums), pieaug termiskā un ķīmiskā izturība (samazinās šķīdība un uzbriešana organiskajos šķīdinātājos, [94-97, 99].

Radiācijas modificēšana var veicināt gan makromolekulu šķerssaistīšanos, gan saišu trūkšanu – viena vai otra procesa pārkumu nosaka vairāki faktori, no kuriem galvenie ir starojuma doza, dozas jauda, starošanas ilgums, apstarošanas vide (gaiss, vakuums, inertas gāzes atmosfēra, acetilēna atmosfēra), tāpat nozīme ir izvēlētajā polimēra struktūras īpašības (kristāliskums, molekulmasa u.c.) un radiācijas stabilitāte [81, 870.-881.lpp., 98-99].

JS iedarbību var raksturot ar saišu vai daļiņu rašanos/izzušanu pie absorbētās starojuma enerģijas 100 eV (elektronvolti), ko vispārīgi sauc par attiecīgā procesa radiācijas ķīmisko iznākumu G (SI mērvienībās – moli uz džoulu (mol/J)). Galvenie parametri, kas raksturo sašūšanās efektivitāti ir $G(X)$ (šķerssaistīto fragmentu daudzums pie absorbētās starojuma enerģijas) un destrukcijas iznākums $G(S)$ (sagrauto fragmentu daudzums) [88, 871.-870.lpp]. Polimēriem, kuriem galvenokārt notiek šķerssaistīšanās, raksturīga attiecība $G(X)/G(S) \geq 1$ (1.7. tabula) [81, 804.-878.lpp].

Polimēru saūšanās un saišu trūkšanas efektivitātes raksturojums [81, 874.-878.lpp]

Polimērs	$G(X)$, $\mu\text{mol/J}\cdot 10$	$G(S)$, $\mu\text{mol/J}\cdot 10$	$G(X)/G(S)$
augsta blīvuma PE	0,3-1,34	0,4-0,5	<1 (2-3)
zema blīvuma PE	0,8-1,25		
ataktiskais PP	0,27	0,22	1,23
izotaktiskais PP	0,16-0,3	0,24	0,7-1,23
poliizobutilēns PiB	-	2,8-5,0	

PP saišu trūkšanas iespēja ir apmēram 2-3 reizes lielāka nekā polietilēna gadījumā, to nosaka PE nepiesātināto grupu skaits (palielinoties nepiesātināto saišu skaitam, pieaug šķērssaistīšanās iespējamība), PP gadījumā būtiska ietekme ir metilgrupai – veidojoties radikāļiem, pieaug iespēja notikt trūkšanas procesiem caur trešējo radikāli, šķeloties C–C saitei, tāpat pieaug iespējamība piesaistīties skābekļa radikāļiem, kas arī veicina struktūras šķelšanos oksidēšanās procesos. Minētās sakarības izpaužas gandrīz visiem polimēriem [81, 871.lpp].

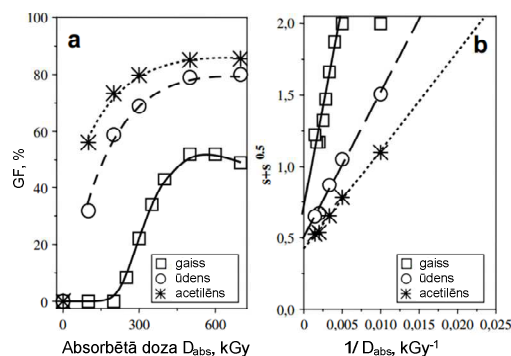
Ar JS vai ķīmiski sašūtu polimērmateriālu šķērssaistīšanās efektivitāti raksturo gelfrakcija (GF) – šķērssaistītu struktūru spēja, atbilstošos organiskajos šķīdinātājos un pie noteiktas temperatūras, veidot nešķīstošu frakciju – *gelu*. Nesašūtā polimērā difūzijas ietekmē notiek starpmolekulāro saišu pārkārtošanās, kā rezultātā polimēra makromolekula pāriet šķīdumā (solvatējas). Šķērssaistītos polimēros makromolekulas savā starpā ir sašūtas ar spēcīgām ķīmiskajām saitēm, kas ievērojami apgrūtinā makromolekulu pāreju šķīdumā [85, 162.-167.lpp.].

Makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāti un līdz ar to GF saturu ietekmē starošanas vide un starošanas temperatūra. Polietilēnu (ZBPE, ABPE) GF saturs pieaug palielinoties starošanas temperatūrai vidēji līdz 150°C, kas ir polietilēna līdzsvara kušanas temperatūra (pie augstākas temperatūras GF saturs vairs būtiski nemainās) [98-100]. Istabas temperatūrā ABPE GF saturs ir 1,3% (PE gela veidošanās diapazons), pēc apstarošanas gaisa atmosfērā ar γ -kvantiem līdz JS absorbētai dozi $D_{\text{abs}} = 17,6$ kGy, kur, apstarojot vakuumā ar γ -starojumu 90°C temperatūrā, ABPE GF saturs sasniedz 9%, bet pie šādas temperatūras un starojuma dozas acetilēna vidē GF saturs sasniedz vidējo maksimālo vērtību 75% [99].

Straujais radiācijķīmiskā iznākuma $G(X)$ pieaugšanas ātrums acetilēna vidē starotiem paraugiem ir skaidrojams ar acetilēna piesaistīšanos makromolekulu ķēdei un iesaistīšanos radikāļu reakcijās kā nepiesātinātās grupas pārnese aģents (piesaistoties tas izveido nepiesātinātu grupu radikāļus, kas būtiski paātrina saūšanās procesa kinētiku). Polietilēna GF saturs 20°C

temperatūrā starotiem paraugiem parasti palielinās līdz 70–75%, pieaugot JS dozai līdz 200–300 kGy un tālāk būtiski nemainās [98, 100].

E. Suljovrujics pētījis JS iedarbību uz PP dažādās starojuma vidēs pie $D_{abs} = 0 - 700$ kGy (1.19. att.).



1.19. att. Gelfrakcijas un šķērssaistīšanās efektivitātes raksturojums Čarlesbi-Pinera skalā PP pie starojuma dozām 0-700 kGy [101]

Atšķirīgās GF vērtības ir saistītas ar oksidēšanās procesiem, kas nosaka zemākas vērtības gaisā apstarotiem paraugiem. $G(S)/G(X)$ attiecība noteikta, ekstrapolējot uz nulli taisnes vienādojumu Čarlesbi-Pinera skalā, kur uz ordinātu ass atlikts $S+S^{0.5}$, kur S – sola frakcija $(1-GF)$, un uz abscisu ass ir apgrieztais lielums JS absorbētai dozai $(1/D_{abs})$. Gaisā starotam PP $G(S)/G(X)$ attiecība bija 1,41, kur acetilēnā starotam PP tā bija 0,85 [101].

W. L. Oliani ar kolēģiem noteikuši, ka PP veido mikrogelu ar gelfrakcijas saturu 2,3 un 16% pēc apstarošanas ar γ -kvantiem acetilēna atmosfērā līdz $D_{abs} = 12,5$ un 20 kGy, kur nestarotam un līdz 5 kGy apstarotam PP GF saturs ir tikai 1–1,2% (veidojas nanogels, ko nosaka defektu veidošanās). Pētījumā konstatēts, ka mikrogelu veidošanās ir saistīta ar šķērssaišu un radiācijas defektu veidošanos amorfās-kristāliskās fāzes robežā, ko nosaka kristālītu augšana, uz ko norāda kristāliskuma pakāpes palielināšanās [102].

Elastomēru un to kompozīciju modificēšana. Elastomēri var kalpot kā radiācijķīmiskās šķērssaistīšanās veicinātāji poliolefīnu (PE, PP) u.c. termoplastu kompozīcijās.

To nosaka radiācijas modificētu elastomēru augstais gelfrakcijas saturs jau pie relatīvi zemām starojuma dozām (elastomēriem $G(X)$ vērtības ir līdzīgas vai ievērojami lielākas (nepiesātinātās grupas saturošiem elastomēriem) kā poliolefīniem) [81, 873. lpp., 87]. Ir vairāki limitējoši faktori, kā matricas īpašības, radiācijas stabilitāte (īpaši maisījumiem ar PP), kompozīcijas fāzu morfoloģija, apstarošanas vide, doza u.c. faktori. Bieži nepieciešams pievienot papildus šķērssaistīšanās modifikatorus, antioksidantus u.c. stabilizatorus [103, 85.-94.lpp].

Elastomēra struktūras pamatā ir haotiski sakārtota amorfā struktūra, kas nosaka labas viskoelastiskās īpašības, augstu tecēšanas deformāciju. Nevulkanizētiem (nesašūtiem) materiāliem pārsvarā piemīt ļoti zemas stiprības īpašības (zemi sagraušanas spriegumi un relatīvi ātra paraugu trūkšana), zema šķīdinātāju izturība u.c. Tādēļ praktiski gandrīz visi elastomēri tiek ķīmiski vai radiācijķīmiski šķērssaistīti [104-105].

Plašāk pielietotās ķīmiskās modificēšanas metodes ir vulkanizēšana ar sēru un tā organisko savienojumu maisījumiem, vai arī organiskajiem peroksīdiem. Sēra saturošo savienojumus var pielietot tikai nepiesātinātas grupas saturošiem elastomēriem (veidojas C–S un polisulfīdu saites), metodes trūkums ir kaitīgu blakus produktu uzkrāšanās, iespējami destrukcijas procesi un nevienmērīga sašūšanās, kas ietekmē zemākas mehāniskās īpašības, salīdzinot ar radiācijķīmisko šķērssaistīšanu [105, 107]. Ķīmiskā šķērssaistīšana ar organiskiem peroksīdiem un to maisījumiem ar šķērssaistīšanās aģentiem ir konkurējoša metode radiācijķīmiskajai modificēšanai, šīs metodes efektivitāti būtiski ietekmē peroksīdu saturs.

Metodes trūkums ir blakus reakciju risks ar antioksidantiem, kas var deaktivizēt peroksīdu veidotos radikāļus, kā arī augstās temperatūras, kas var izraisīt polimēra termodestrukciju.

Jonizējošā starojuma iedarbības procesiem ir savas priekšrocības, ja tos salīdzina ar ķīmiskajiem polimēru modifikācijas paņēmieniem. Radiācijas modificēšanas gadījumā nav nepieciešamas augstas temperatūras, ne vienmēr nepieciešama katalizatoru vai aktīvu piedevu pievienošana, turklāt jau pie salīdzinoši nelielām starojuma dozām tiek novērotas struktūras, ķīmisko, fizikālo un mehānisko īpašību izmaiņas [105-107].

EPDM saturošiem kopolimēriem $G(X)$ vērtības ir robežās 2–0,4 un palielinās, pieaugot etilēna saturam, kas norāda uz to, ka daļēji sašūšanās notiek makromolekulu galvenajā ķēdē, diēnu saturošiem EPDM kopolimēriem šķērssaistīšanās efektivitāti nosaka struktūras faktori (diciklopentadiēna gadījumā sašūšanās notiek sliktāk, jo nepiesātinātā grupa ir iekļauta ciklā, kur norbornēna gadījumā sašūšanās notiek daudz efektīvāk; palielinoties diēna saturam, pieaug gan šķērssaistīšanās, gan saišu trūkšanas iespēja, kur $G(S)$ vērtības ir vidēji 3 reizes zemākas kā $G(X)$ vērtības [81, 873. lpp, 104-105].

Pēdējos gados plaši tiek pētīts JS pielietojums akrilnitrila-butadiēna kopolimēru (NBK) modificēšanā – NBK pēc īpašībām, izņemot to augstāku polaritāti, līdzinās EPDM kopolimēriem, kas nosaka NBK kā perspektīvu izolācijas materiālu kodolreaktoru nozarē [106-107]. Uz to norāda pētījums darbā [106], kur noteikts, ka NBK saglabā labas mehāniskās un termiskās īpašības pat līdz 1-2 MGy starojuma dozām, kur pie augstākām dozām pasliktinās materiāla

īpašības, ko var novērst, piemērojot optimālu antioksidantu (īpašību pasliktināšanās ir saistīta ar oksidēšanās procesu radītu saišu destrukciju).

Uz to norāda arī Ungārijas zinātnieku grupas pētījums ABPE kompozīcijām ar NBK, kur noteikts, ka līdz 250 kGy apstarotām ABPE/NBK kompozīcijām būtiski uzlabojās stiprības robežspriegums un termiskā izturība, no Čarlesbi-Pinera koordinātam noteiktas relatīvās $G(S)/2(G(X))$ vērtības tīram NBK un kompozīcijai ar ABPE saturu 80 m.%, kas bija 0,74 un 0,63, kas liecina par šķērssaistīšanās procesu īpatsvaru pār saišu destrukciju [108] Trūkst pētījumu par NBK un tā kompozīciju radiācijas modificēšanu ar elektronu starojumu, kas samazinātu oksidēšanas iespējamību. NBK saturošā butadiēna daļa nosaka labu šķērssaistīšanos, butadiēna grupu šķērssaistīšanās radiācijķīmiskais iznākums $G(X) \approx 5-10$, kas ir viens no augstākajiem rādītājiem, salīdzinot ar citiem kaučukiem [81, 873.lpp].

Šķērssaistīšanās promotori (veicinātāji). Šķērssaistīšanās promotori ir ķīmiski savienojumi (šķērssaistīšanās aģenti, sensibilizatori, kas paātrina makromolekulu šķērssaistīšanos, tādejādi samazinās nepieciešamais starošanas ilgums un attiecīgi starojuma doza). Promotorus var iedalīt divās grupās [103]: savienojumi, kas tieši nepiedalās radikāļu reakcijā, bet veicina reaģēt spējīgo grupu izveidošanos, kas veicina šķērssaistīšanos, kā sekundāro reakciju. Otrā grupā ietilpst promotori, kas iesaistās radikāļu reakcijās un piepotējas makromolekulu ķēdei.

Pie pirmās grupas pieder tādi savienojumi, kā alifātiskie un aromātiskie halogēnorganiskie savienojumi (radiācijas sensibilizatori); slāpekļa oksīdu grupas saturoši organiskie savienojumi.

Pie otrās grupas pieder maleīnskābes un dimaleīnskābes imīdi (uzlabo ķīmisko sašūšanos ar organiskajiem peroksīdiem, retāk tiek lietoti radiācijķīmiskā šķērssaistīšanās); polifunkcionālu tiolu savienojumi; akril- un alil- funkcionālo grupu saturoši savienojumi.

Akril- un alil- funkcionālās grupas saturoši savienojumi ir zinātniskā literatūrā plašāk aprakstītie promotori, kas pielietoti poliolfēnu un elastomēru šķērssaistīšanās efektivitātes uzlabošanai, piemēram, triilcilcianurāts, (TAC), trimetilolpropāna triakrilāts (TMPTA).

Krievijas zinātnieku grupa novērtējuši TAC un dažādu akrilātu (alilmetakrilāta, etilēnglikola dimetakrilāta ētera) radiācijas sensibilizatoru ietekmi uz PE un PP šķērssaistīšanās uzlabošanu, salīdzinot gelfrakcijas saturu [109]. Pētījumā konstatēts, ka ABPE, kam pie $D_{abs} = 25$ kGy nebija novērojama gelfrakcija, maisījumā ar 0,5 mol.% TAC gelfrakcija sasniedz 48% (akrilātu gadījumā GF bija vidēji 29%). PE gelfrakcija pieauga no 41% līdz 90%, palielinoties JS dozai līdz 100 kGy, salīdzinot maisījumu ar 0,5 mol.% TAC un tīru PE (akrilātu gadījumā GF pieauga vidēji līdz 60%). Autori norāda, ka TAC efektivitāte ir saistīta ar lielāku

nepiesātināto grupu saturu molekulā (trīs alil funkcionālās grupas), kā arī zemāku gaistamību, salīdzinot ar akrilātu monomēriem [109].

Zinātnieku grupa no Dienvidkorejas salīdzinājuši TAC un TMPTA funkcionālo modifikatoru ietekmi uz ar elektroniem apstarotu PP (homopolimēra un kopolimēru) īpašībām un to šķērssaistīšanās efektivitāti [110]. Pētījumā noteikts, ka radiācijķīmiski modificēta PP homopolimēra maisījuma ar 1 m.% TMPTA GF sasniedz maksimālo vērtību (67%) pie 5 kGy absorbētas dozas, kur maisījumā ar 1 m.% TAC maksimālā vērtība parādās tikai pie 20 kGy. Zinātnieki konstatējuši, ka, neskatoties uz to, ka TMPTA gadījumā GF veidojas pie zemākas absorbētas starojuma dozas, makromolekulu šķērssaistīšanos pavada saišu trūkšana, uz ko norāda GF samazināšanas, palielinoties absorbētajai dozai. Pie 240 kGy absorbētas dozas ar TMPTA modificēta PP gelfrakcija samazinās 1,7 reizes (samazinās no 67% pie 5 kGy līdz 39% pie 240 kGy), kur ar TAC modificēta PP gelfrakcija praktiski nesamazinās [110]. Autori to saista ar TMPTA un TAC struktūras atšķirībām.

TAC struktūrā ir aromātiskais gredzens, bet TMPTA struktūra ir alifātiska. TAC aromātiskais triazīna gredzens darbojas kā enerģijas pārnese aģents (radiācijas sensibilizators) – pārnese enerģiju caur molekulu un pasarga to no degradācijas, tādējādi darbojoties arī kā stabilizators un antioksidants, uz ko norāda strukturāla līdzība ar amīnu antioksidantiem. TAC uzlabo mehānisko izturību un termisko stabilitāti [117].

To apstiprina arī novērotās izmaiņas ABPE kompozīcijām ar EPDM saturu 20 m.% un TAC piedevas saturu 1-5 m.%, kas apstaroti ar paātrinātiem elektroniem. Noteikts, ka pie TAC satura 3 m.% būtiski pieaug kompozīcijas stiprības raksturlielumi (stingums, stiepes spriegums), GF saturs pieaug līdz 90 %, palielinoties JS dozai līdz 300 kGy [111].

Par TAC un TMPTA aizvietošanu varētu izmantot bifenola-a-dimetilakrilātu (2,2-di[(2-metil-propēn-2-oloksi)-fenil]-propānu, BAD), kas ir cieta viela ar kušanas temp. 70-76°C [112].

Zinātnieki no Meksikas Universitātes parādījuši, ka BAD promotora efektivitāte, salīdzinot ar TAC, ir divas reizes augstāka, un uzlabo polikarbonāta šķērssaistīšanos, uz ko norāda GF pieaugums gandrīz divas reizes pie $D_{abs} = 100$ kGy un pie promotoru koncentrācijas 10 m.% (GF palielinās no 24% maisījumam ar TAC līdz 47% pie BAD piedevas) [112].

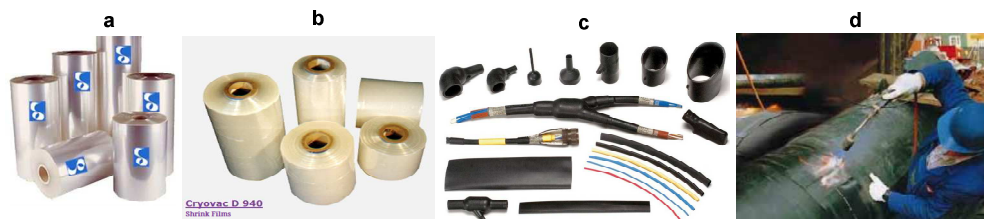
Literatūrā aprakstīti pētījumi arī par citu metakrilātu monomēru pielietojumu polipropilēna modificēšanā [113]. Zinātnieku grupa noskaidrojuši, ka ar γ -starojumu apstarotam PP, kam pievienoti metakrilskābes metilesteris un ar trešējo amīnu (2,2,6,6-tetrametilpiperidīnu)

stabilizēts metakrilskābes esteris, uzlabojas radiācijas izturība. Zinātnieki savā pētījumā parādījuši, ka pie absorbētās dozas 50 kGy sagraušanas deformācija nemodificētam PP samazinās gandrīz 14 reizes (ϵ_b vērtība mainās no 700% nestarotiem paraugiem, līdz 50% paraugam, kas apstaroti līdz $D_{abs} = 50$ kGy), kur modificētam PP ϵ_b vērtība ir 300% pie $D_{abs} = 50$ kGy [114].

Akrilātu ķīmiskās iedarbības mehānisms ir saistīts ar akrilātu dubultsaišu grupas piepotēšanos polipropilēna galvenajai ķēdei pēc radikāļu mehānisma [114]. Arī citi pētnieki norāda uz jonizējošā starojuma inducētu akril- un alil- grupas saturošo monomēru piepotēšanos poliolefīnu (PP, PE) galvenajai ķēdei un tālāku iesaistīšanos šķērssaišu veidošanā [115]. TPMTA un TAC tiešo iedarbību var pavadīt blakus reakcijas kā ciklizācija, izomerizācija, monomēru polimerizācija, par ko liecina izmaiņas FTIS spektros (TAC raksturīgi alilgrupu signāli pie 930 cm^{-1} , kas samazinās, tāpat parādās triazīna ārpusplaknes un plaknes svārstību signāli pie 822 cm^{-1} un 1566 cm^{-1} , kas nemainās apstarotiem paraugiem) [115].

1.6. Termonosēdmateriāli

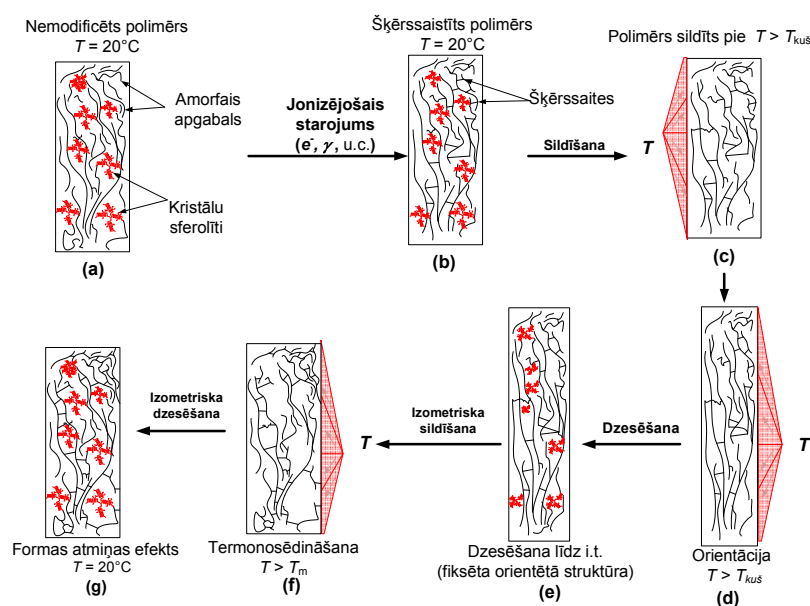
Pēdējos gados intensīvi tiek pētīti viedie jeb inteliģentie polimēri, kuriem piemīt „formas atmiņas efekts” – spēja mainīt formu orientācijas rezultātā un atgūt sākotnējo formu ārēju faktoru (elektriskā, magnētiskā lauka, temperatūras vai ķīmisku izmaiņu) rezultātā [116-119]. Termonosēdmateriāli (TNM), kas izveidoti no ķīmiski vai radiācijķīmiski šķērssaistītiem polimēriem pieskaitāmi pie viediem materiāliem. Pasaules valstīs ir samērā plašs patentētu un komerciāli ražotu TNM klāsts, kā piemērus minot ASV uzņēmumu *Cryovac*, *Sytec*, *Raychem* kompāniju produktus (1.20. att.) [126, 127-130].



1.20. att. Termonosēdmateriālu piemēri: a, b – iesaiņošanas materiāli (*Cryovac*, *Sytec*); c, d - ventilācijas cauruļvadu, elektrokabeļu u.c. konstrukciju elementi (*Raychem*) [120-123]

Tie ir vienā, vai vairākos virzienos orientēti izstrādājumi, ko izmanto materiālu iesaiņošanai, ventilācijas cauruļvadu, elektrokabeļu u.c. konstrukciju elementu savienošanai un hermetizācijai (plēves, lentes, caurules, manšetes u.c.) [117, 118].

Telpiski sašūts un strukturēts polimērs paaugstinātā temperatūrā viegli padodas superelastīgajām deformācijām, turklāt pat pēc kristāliskās fāzes kušanas tas nepāriet viskozi tekošā deformatīvajā stāvoklī [118, 119]. Lai iegūtu formas atmiņas efektu, polimērs pēc orientēšanas paaugstinātā temperatūrā ir jāatdzesē noteiktos apstākļos, lai veidotos kristāliskā fāze; kristalīti sakārtojas orientētajā materiālā tā, ka materiāls saglabā jaunizveidoto formu un izmērus. TNM pamatā veido no sašūtiem kristalizētiem spējīgiem polimēriem – galvenokārt poliolefīniem (ABPE, ZBPE, poli(etilēna-1-oktēns)), elastomēriem vai to maisījumiem [117-119, 124]. Principiālā shēma, kas raksturo sašūto polimēru deformatīvās īpašības un kuras izmanto TNM veidošanā, attēlota 1.21. attēlā.



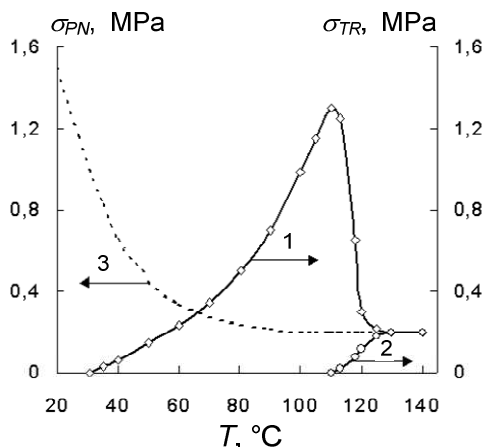
1.21. att. a – izstrādājums TNM izveides sākuma stadijā; b – apstarojot ar JS, veidojas telpiski šķērssaistīta struktūra; c, d – pēc kristāliskās fāzes izkuššanas izstrādājums tiek orientēts; e – izstrādājuma jaunā forma tiek fiksēta orientācijas kristalizācijas rezultātā; f – pēc atkārtotas karsēšanas kristāliskā fāze izzūd un tiek realizēts TNM atmiņas efekts (izstrādājums atgūst iepriekšējo formu); g – no jauna izveidojušās kristāliskās fāzes rezultātā, tiek fiksēti TNM izstrādājuma forma un izmēri.

TNM radiācijas modificēšanas parametrus nosaka absorbētā starojuma doza un orientācijas pakāpe, turklāt orientācijai jābūt maksimāli atgriezeniskai atkārtotas karsēšanas laikā. To nosaka sākotnējā polimēra molekulmasa, kristalizācijas pakāpe. Par optimālo starojuma dozu var uzskatīt tādu, pie kuras vairākums sašūto makromolekulu (80–90%) piedalās atgriezeniskajā superelastīgajā deformācijā, tādēļ ir mērķtiecīgi palielināt gelfrakcijas saturu, veidojot kompozīcijas ar elastomēriem, vai pielietojot radiācijas sensibilizatorus. Parasti TNM izveidei optimālā D_{abs} ir 100–300 kGy robežās [118].

TNM īpašību raksturlielumi. Kā vienu no galvenajiem parametriem, kas raksturo termonosēdmateriālu īpašības, var minēt termonosēdspēkus, kas nepieciešami, lai realizētos formas „atmiņas” efekts. Tos nosaka termorelaksācijas spriegumu (σ_{TR}) vērtības. 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. Termonosēdmateriālu pielietojuma nosacījums ir, lai termorelaksācijas spriegumu vērtība būtu vismaz 0,24 MPa, pie zemākas vērtības materiāliem ir nepietiekama stiprība, kā rezultātā tos nav iespējams orientēt un praktiski pielietot TNM izveidē [118].

Lielākas σ_{TR} vērtības var iegūt, palielinot absorbētā starojuma dozu līdz 300–500 kGy (šķērssaistot daļu pārejas molekulu amorfās un kristāliskās fāzes robežvirsmā), ievadot matricā strukturējošas pildvielas (šķidro kristālu polimērus, mikro- un nanopildvielas u.c.), vai arī ievadot šķērssaistītānās aģentus, kas būtiski ļauj palielināt šķērssaistītānās kvantitatīvo iznākumu [124-125].

Ja polimēru orientē pie temperatūras, kas zemāka par kristāliskās fāzes kušanas temperatūru ($T_{kuš}$), var parādīties lielas termorelaksācijas spriegumu vērtības (sk. 1.22. attēlu).



1.22 att. Iekšējo spriegumu veidošanās kinētika sašūtā ZBPE atkarībā no orientācijas temperatūras izometriskās karsēšanas (1 - orientācijas temperatūra 100 °C; 2 - orientācijas temperatūra 130 °C) un dzesēšanas (3 - orientācijas temperatūra 100 °C un 130 °C) laikā (JS absorbētā doza $D_{abs} = 150$ kGy, orientācijas pakāpe $\epsilon = 100$ %) [118]

Lielas σ_{TR} vērtības var radīt materiāla trūkšanu jau orientācijas procesā, bet nosēdinot – materiāla neviendabīgu saraušanos. Šādiem materiāliem var piemist zema termoizturība un tie laika gaitā var sākt deformēties (jau pie uzglabāšanas temperatūras) [125].

TNM pēc termonosēdināšanas atdziest un polimērā atkal izveidojas kristāliskā fāze. Orientācijas kristalizācijas rezultātā materiāls atrodas saspriegti-deformētā stāvoklī un, atdziestot materiālam līdz istabas temperatūrai, veidojas nosēdaspēki, kurus raksturo paliekošo nosēdspriegumu (σ_{PN}) vērtības (sk. 1.22. attēlu).

σ_{PN} veidošanā piedalās tikai tā kristāliskās fāzes daļa, kas veidojas orientācijas kristalizācijas rezultātā, nevis kristalīti, kas sākotnēji deformēti pie mazām temperatūrām orientācijas procesā [118]. Tādējādi var uzskatīt, ka orientācijas kristalizācijā izveidotie kristāliskie apgabali darbojas kā savdabīgi fiksatori (klemmes), un novērš orientētā materiāla makromolekulu (tās atrodas saspriegti-deformētā stāvoklī) relaksāciju, resp. materiāls saglabā savu jauno formu. Kūstot kristāliskai fāzei, makromolekulas strauji relaksē, un materiāls atgūst savu sākotnējo formu.

Poliiolefīnu kompozīciju radīšana, izmantojot šķērssaistīšanās promotorus un elastomērus, paver plašas iespējas jaunu TNM izveidei, un ļauj uzlabot stiprības parametrus. Elastomēru pievevas, piemēram, ļauj regulēt materiālu plastiskās īpašības un uzlabot adhēzijas spēju ar citiem materiāliem – metālu, keramiku, kas uzlabo šādu materiālu ekspluatējamību. Būtiska nozīme ekoloģiskā un ekonomiskā aspektā ir dažādās vidēs ekspluatējamu TNM izveidei uz otrreizēji pārstrādātu poliolefīnu bāzes [124-126].

Polipropilēna pielietojumu TNM izveidē ierobežo zemā šķērssaistīšanās efektivitāte, tādēļ ir jāizvēlas pēc iespējas optimālāki modifikatori, kas palielina gelfrakcijas (GF) saturu. Zinātnieki no *ShawCor* kompānijas (Kanāda) patentējuši metodi TNM izveidei no radiācijķīmiski modificētām (D_{abs} līdz 50 kGy) polipropilēna kompozīcijām ar EPDM [127]. Noteikts, ka kompozīcijas ar PP/EPDM saturu 60/40 m.% modificēšana ar 4 m.% TMPTA (ABPE/TMPTA maisījums ar saturu 50/50 m.%) un 3 m.% fenolu antioksidantu ļauj izveidot TNM ar gelfrakcijas saturu 67%, kur ar promotoru nemodificētai kompozīcijai GF saturs sasniedz tikai 50% [127].

Pensilvānijas Valsts Universitātes zinātnieki (ASV) pētījuši PP blokkopolimēra sintēzi, tam piepotējot p-(3-butenil-stirolu) (pBS) MAO katalizatoru klātbūtnē [128]. Noteikts, ka radikāļu reakcijās veidojās 3-dimensionāla struktūra ar pBS tiltiņveida šķērssaitēm starp PP makromolekulām, uzlabojas PP plastiskums, bet gelfrakcijas saturs (kopolimēram ar stirola grupu skaitu 0,42 mol.%) sasniedz 95%. No iepriekš minētā var paredzēt, ka līdzīgu efektu varētu uzrādīt iepriekš pieminētais bisfenola-a-dimetakrilāta monomērs (BAD), kas varētu piepotēt termiskās apstrādes procesā tehnoloģiskās samaisīšanas laikā ar polimēru matricu.

1.7. Magnētiskā lauka ietekme uz polimēru fizikāli-mehāniskajām īpašībām

Vielas magnētiskās īpašības. Magnētisko lauku (ML) ap sevi rada kustībā esošas lādētas daļiņas un to elektromagnētiskā mijiedarbība ar apkārtējo telpu. ML raksturlielumi ir magnētiskā lauka intensitāte H (A/m) un indukcija B (T, teslas). Materiālu spēja magnetizēties M ir proporcionāla magnētiskā lauka intensitātes H_0 (ārēji pieliktais ML) reizinājumam ar materiāla magnētisko uzņēmību χ (bezdimensionāls lielums, kas raksturo magnētisko momentu mijiedarbību vielā magnētiskā lauka ietekmē, polimēriem kā diamagnētiķiem χ ir ar negatīvām vērtībām) [129, 2.-4.lpp, 130]. Magnētiskā lauka ietekmi uz vielu raksturo tās magnētiskā caurlaidība μ , ko izsaka formula $\mu = (\mu_0(1+\chi))$, kur μ_0 – caurlaidība vakuumā – $4\pi \cdot 10^{-7}$ H/m. Tā parāda, cik reižu magnētiskā lauka indukcija (B) homogēnā vielā atšķiras no lauka indukcijas vakuumā [129, 3.-10.lpp, 130]. Magnētiķus atkarībā no mijiedarbības ar magnētisko lauku iedala vairākās klasēs, no kurām galvenās ir diamagnētiķi ($\mu < 1$), paramagnētiķi ($\mu > 1$), ferromagnētiķi ($\mu \gg 1$) un ferrimagnētiķi ($\mu \gg 1$).

Diamagnētiķiem, pie kuriem pieskaitāmi arī polimēri, raksturīgas zemas magnētiskās īpašības, ko nosaka antiparalēli novietoti magnētiskie momenti, taču dažu magnētisku atomu (piemaisījumu) vai strukturālu izmaiņu gadījumā, spinu polarizācija ferromagnētisko atomu klātienē vai pie struktūras izmaiņām, kas rada paralēlu spinu pāru veidošanos, var izsaukt ferromagnētisku defektu veidošanos un magnetizāciju, kas tiek pielietots nanoelektronikā [129, 6.-7. lpp.].

Paramagnētiķiem relatīvā ML uzņēmība ir pozitīva (10^{-3} - 10^{-5}), atomos (molekulās) esošie orbitālie, spinu un kodola magnētiskie momenti viens otru nekompensē, tāpēc paramagnētiķiem vienmēr piemīt magnētiskais moments, tos var uzskatīt par elementāriem magnētiem, taču magnētiskie momenti izvietoti haotiski atšķirībā no ferromagnētiķiem) un tāpēc paramagnētiskai videi kopumā nepiemīt magnētiskas īpašības [129, 6.-7.lpp].

Ferromagnētiķos pastāv molekulāri lauki, kuri nodrošina to magnetizāciju bez ārējā lauka līdzdalības. Tie ir īpaši mikroskopiski apgabali – domēni, kuri spontāni magnetizējas līdz piesātinājumam, jo ap atomiem, kuru magnētiskais moments atšķiras no nulles, pastāv ML, atsevišķo domēnu magnētiskie momenti orientēti haotiski, tādēļ to kopējais magnētiskais moments vienāds ar nulli. Ārējais magnētiskais lauks ferromagnētiķu atomus pagriež tā, ka to magnētiskie momenti orientējas galvenokārt lauka virzienā, rezultātā magnetizējas un rada magnētisko pašlauku (inducēto magnētisko lauku), kas vienmēr vērsts ārējā lauka virzienā un

tāpēc to pastiprina. Šiem materiāliem piemīt visizteiktākās magnētiskās īpašības (Fe, Co, magnētiskie kausējumi)[129, 7.-10.lpp].

Polimēru īpašību pētījumi magnētiskā laukā aktualizējušies tieši pēdējos gados, ko nosaka polimēru pielietojums konstrukcijas materiālos enerģētikas un kodolsintēzes nozarēs kā kabeļu izolatori, savienojumu detaļas, pārklājumu materiāli, kas ir pakļauti mehāniskām slodzēm, un kuru izmaiņas elektriskā, magnētiskā lauka, termiskās un radiācijas iedarbībā nav pieļaujamas.

Ilggadēji eksperimentālo pētījumu rezultāti parādījuši, ka ilglaicīga un pat īslaicīga pastāvīga (PML) vai impulsa (IML) magnētiskā lauka iedarbība ietekmē polimēru fizikālās un struktūras īpašības, turklāt IML iedarbībā šīs izmaiņas ir daudz būtiskākas [131-142]. Bieži šīs izmaiņas var pasliktināt fizikālo īpašību raksturlielumus (šķūdes pieaugums, elastības moduļa, tecēšanas sprieguma, trūkšanas pagarinājuma, mikrociētības vērtību pazemināšanās) [132-137].

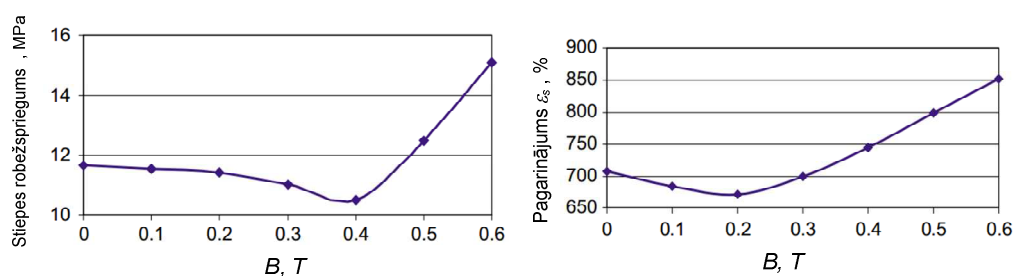
Saskaņā ar tradicionāliem priekšstatiem par ML iedarbību ar vielu, polimēru izmaiņas ML ir attiecināmas uz makromolekulu orientācijas efektiem, tai skaitā virsmolekulāro struktūru orientāciju, ko nosaka šādu lielmolekulāru struktūru relatīvi liela magnētiskās uzņēmības anizotropija (neviendabība), ko nosaka makromolekulu sazarotība, strukturālais fāžu sastāvs. Saskaņā ar teorētiskajiem aspektiem [138], polimēra, kas sastāv no noteikta skaita monomēru (ar magnētisko uzņēmību χ_m) magnētisko uzņēmību χ_p raksturo sakarība $\chi_p = n\chi_m + (n-1)\lambda$, kur: n – monomēru (noteiktu struktūras elementu skaits), λ – Paskāla koeficients, pieņemot, ka var veidoties jaunas saites ($n-1$). Līdz ar to būtu sagaidāms, ka, palielinoties molekulārai masai un pieaugot specifisku grupu saturam (ar lielāku χ_m vērtību), būtu sagaidāmi lielāki orientācijas efekti. Tāpat būtu sagaidāms, ka, pieaugot magnētiskā lauka indukcijai, pieaugtu ML efekts, turklāt ML iedarbībai vajadzētu izsaukt struktūras virsmolekulārās struktūras (kristāliskās fāzes) sakārtošanos [138]. Orientācijas rezultātā būtu sagaidāma arī makromolekulu sablīvēšanās amorfajā fāzē, kas izsauktu tās sakārtošanos un materiāla mehānisko īpašību uzlabošanos [138].

Marks N. Levins no Voronežas Universitātes pētījis kinētikas procesus lineārajos elastomēros kā poli(dimetilsiloksānā) un polietilēnoksīdā, pētot to kušanas un kristalizācijas izmaiņas pulsējošā magnētiskā laukā. Magnētiskā laukā polimēru materiāli laikā sāka dekrystalizēties, no kā var secināt, ka magnētiskā laukā var tikt ierosināti neķīmiski procesi, kas ir saistīti ar parauga fizikāliem deformāciju izsauktiem pārorientācijas procesiem, kā rezultātā zūd parauga kristāliskums, kā rezultātā paraugs sāk kust meta stabilā stāvoklī [131].

Literatūrā pētīti šķidro kristālu polimēri [139] un to strukturālie analogi, kas satur nematiskas un izotropiskas grupas ar augstu magnētisko uzņēmību kā epoksīdi [140-141], to

kompozīcijas ar armējošiem materiāliem [142], celulozes šķiedras [143], noteikts, ka šo materiālu fizikāli-mehāniskās īpašības (elastības modulis, sagraušanas spriegums u.c. īpašības) uzlabojas pēc orientācijas spēcīgos magnētiskos laukos (līdz pat 20 T), ko nosaka orientētas struktūras izveide.

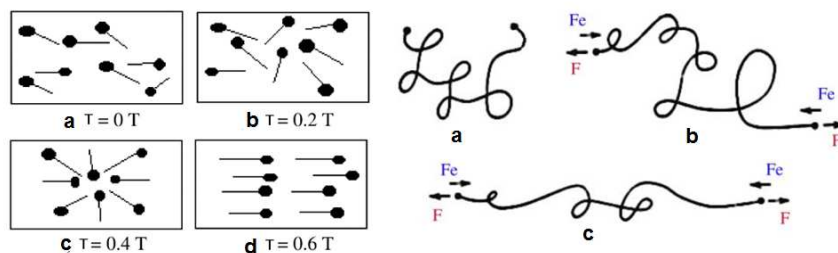
Bulgārijas Ķīmisko Tehnoloģiju un Metalurģijas Universitātes pētnieku grupa N. Dišovska vadībā pētījuši magnētiskā lauka ar ML indukciju 0–0,6 T ietekmi uz polihloroprēna (poli(2-hlor-1,3-butadiēna) struktūras izmaiņām un stiprības parametriem [144]. Plēvju izgatavošanas procesā paraugi tika modificēti ar 0,1–0,6 T ML. Deformatīvo īpašību raksturlielumi pakāpeniski samazinājās, materiāliem, kas tika pakļauti ML ar $B = 0,1–0,4$ T un tad sāka pieaugt (1.23. att.), ko ietekmēja struktūras (kristāliskuma pakāpes, blīvuma, struktūras morfoloģijas) izmaiņas, kas uzrādīja tādu pašu tendenci un liecināja par ML ietekmi uz virsmolekulārās struktūras izmaiņām, mainoties ML indukcijai [144].



1.23.att. Polihloroprēna stiepes robežsprieguma un sagraušanas deformācijas (trūkšanas pagarinājuma) izmaiņas atkarībā no magnētiskā lauka indukcijas [144]

N. Dišovskis iegūtos pētījumus skaidro ar ML inducētām izmaiņām polimēru struktūrā, orientējoties magnētiskiem momentiem, kā rezultātā magnētiskā uzņēmība kļūst pozitīva. Polimēriem, ar polārām funkcionālām grupām (halogēnu, nitrila u.c.) vai nepiesātinātām divkārsām/trīskārsām saitēm piemīt relatīvi augsta magnētiskā uzņēmība, kas nosaka orientācijas spēju ML ietekmē [144].

Orientācijas procesā makromolekulās rodas t.s. elastīgie spēki, kas cenšas makromolekulu galus satuvināt, tādejādi cenšoties palielināt līdzsvaru, darbojoties pretēji magnētiskā lauka indukcijai, kas darbojas pretēji, izsaucot dipolu veidošanos [144]. Shematiski tas redzams 1.24. attēlā, kur kreisajā attēla pusē parādīta makromolekulu orientācija pie dažādām magnētiskā lauka intensitātēm, bet labajā – spēku iedarbība uz elastomēra makromolekulu (F_e – polimēra elastības spēki, bet F (sarkanā krāsā)- magnētiskā lauka izraisītie deformatīvie spēki) [144].



1.24.att. Elastomēra makromolekulu domēnu orientācija magnētiskajā laukā [144]

Sākotnēji pirms magnētiskā lauka iedarbības kristāliskā un amorfā fāzē makromolekulu domēni ir haotiski orientēti (1.24. a att.). Parauga deformācijas gaitā saites izstiepjās un pieliekot magnētisko lauku 0,2 T novērojama orientācijas palielināšanās, bet elastiskie spēki ir lielāki par magnētiskā lauka indukcijas izraisītiem orientācijas spēkiem $F_e > B$ (1.24. b att.).

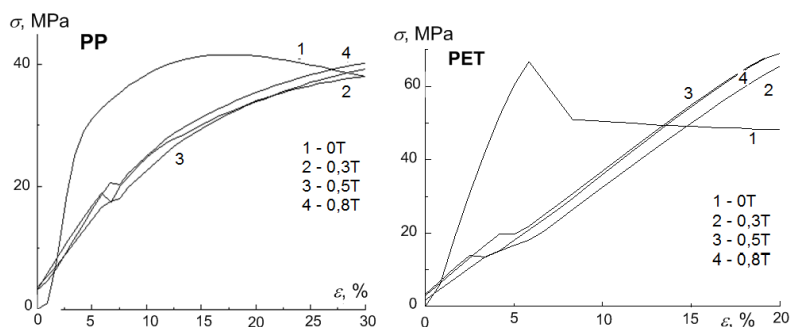
Palielinoties magnētiskā lauka intensitātei līdz 0,4 T, novērojama elastisko spēku palielināšanās un tie ir gandrīz vienādi ar magnētiskā lauka orientācijas spēkiem (1.24. c att.). Palielinoties magnētiskā lauka indukcijai $>0,4$ T, orientācijas spēki pārsniedz elastiskos spēkus molekulā $B > F_e$, kas izraisa kristāliskuma pieaugumu un izrietošu deformatīvo īpašību uzlabošanos [144]. Tāpat savā pētījumā zinātnieki noteikuši, ka poliakrilnitrila-butadiēna kaučukam palielinās sagraušanas deformācija un samazinās uzbriešanas pakāpe, ja tas ir vulkanizēts magnētiskā laukā [145].

Ukrainas zinātnieku grupa 1979. gadā veica pētījumus par magnētiskā lauka ietekmi uz fenola-furfarola kaučuka tipa kopolimēra sagraušanas sprieguma un mikrociētības izmaiņām magnētiskā laukā ar $B = 0,13$ T. Magnētiskā laukā stiepes sagraušanas spriegums un mikrociētība palielinājās 1,4 reizes. Autori to pamato ar magnētiskā lauka ietekmi uz kristālītu deformāciju, šie rezultāti apstiprina iepriekš minētos, iespējams fenola furfarola augstāka magnētiskā uzņēmība, ko ietekmē aromātisko grupu saturs un polaritāte [146].

Zinātnieki no Krievijas Zinātņu akadēmijas Fizikas tehniskā institūta vairākus gadus pētījuši dažādu kristālisku un amorfu polimēru šķīdes izmaiņas 0,2 T PML ietekmē [133-134, 136]. Izmantojot lāzera interferometru, bija iespējams noteikt deformācijas izmaiņas nanolīmenī. Iegūtie rezultāti saskan ar teorētiskiem uzskatiem, kas parāda, ka ML radītās izmaiņas ir izteiktākas polimēriem, kas satur grupas ar lielu magnētisko uzņēmību kā poloksimetilēns, polistirols, polikarbonāts, kuriem monomēra magnētiskā uzņēmība $\chi_m = -16 \cdot 10^{-6}$; $-130 \cdot 10^{-6}$ un $-164 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^3/\text{mol}$, salīdzinot ar $-11,5 \cdot 10^{-6} \text{ mg}^3/\text{mol}$ lineāram polietilēnam [133-134, 136].

Galvenie rezultāti liecina, ka ML paātrina nanolīmeņa deformācijas procesus, kā rezultātā ML palielinās šķūdes deformācija, turklāt šie efekti ir izteiktāki, palielinoties polimēra magnētiskai uzņēmībai. Pētnieki ML ietekmi uz šķūdes ātrumu skaidro ar dažādu magnētiskās un mehāniskās relaksācijas ātrumu dažādās šķūdes deformācijas mikro stadijās, ko ietekmē gan polimēra struktūras īpašības (fāžu sakārtotība), makromolekulu kustīgums, kas nosaka relaksācijas ātrumu un ietekmē orientācijas īpašības mehāniskā un magnētiskā lauka iedarbībā.

Kurčatova institūta zinātnieku grupa pētījuši PML ietekmi uz izotropa izotaktiska kristāliskā PP un divos virzienos orientēta polietilēntereftalāta (PET) sprieguma-deformācijas un sprieguma relaksācijas īpašībām pie ML indukcijas 0,3; 0,5 un 0,8 T. Pētījumā novērota $\sigma(\varepsilon)$ līknes elastiskā apgabala noliece zemāku leņķu virzienā, salīdzinot ar paraugiem, kas tika deformēti bez ML, kas liecināja par izmaiņām elastiskā un viskoelastīgā apgabalā (1.25. att.) [135].



1.25.att. PP un PET sprieguma-deformācijas līknes (izvērsti elastīgais-viskoelastīgais apgabals), deformējot bez ML un ML ar indukciju $B = 0,3T; 0,5T$ un $0,8 T$ [135]

Stiepes elastības modulis PP pie $B = 0,8 T$ samazinājās 2–2,5 reizes (no 860 MPa uz vidēji 300 MPa), bet PET gadījumā pat 3 reizes (E vērtība pazeminājās no 1115 MPa paraugam pie $B = 0 T$ līdz vidēji 450 MPa, paraugam, kas deformēts 0,8 T ML).

PET gadījumā tika novērota arī sagraušanas deformācijas samazināšanās no 355% līdz 20 % pie ML indukcijas $B = 0,3–0,8 T$, salīdzinot ar paraugu, kas deformēts bez ML ietekmes ($B = 0 T$) [135].

Novērtējot sprieguma relaksācijas izmaiņas orientētiem (PET gadījumā par 1,5% bet PP gadījumā par 10%) paraugiem, PET gadījumā sprieguma relaksācija būtiski samazinājās, pieaugot ML indukcijai. Arī polipropilēna gadījumā magnētiskajā laukā samazinājās sprieguma relaksācijas ātrums, taču šajā gadījumā nebija novērojama atkarība no ML indukcijas lieluma [135].

Zinātnieki izvirzījuši hipotēzi, ka deformācijas laikā saišu spriegšanās un saraušanās vātajos makromolekulas posmos veidojas nanoplaisas struktūras defektu tuvumā, kurās inducējas magnētiskie momenti, kas ir orientēti ML virzienā. Pamatojoties uz Regela veiktu kondensētu vielu izpēti ML [147], izmantojot paramagnētisko rezonansi, kur konstatēta radikāļu veidošanās, polimēra deformācijas procesā, pētnieki centušies skaidrot iegūtos rezultātus ar brīvo radikāļu centru veidošanos deformācijas momentā, kas vērsti paralēli viens pret otru, kā rezultātā magnētiskie momenti atgrūžas viens no otra, kas izsauc nanoplaisu paplašināšanos, un tādejādi paātrina deformatīvos procesus [135]. Deformējoties bez magnētiskā lauka ietekmes, magnētiskie momenti (iekšējie lādiņi, kas veidojas struktūras deformācijas procesā pārvietojoties struktūras defektiem), kas veidojas makromolekulu deformācijas procesā var relaksēties, ko nosaka vājas mehāniskās komponentes ietekme, kur magnētiskā lauka var palēnināties relaksācija, ko nosaka to iespējama orientācija magnētiskā lauka virzienā, kā to paredz pētnieki [135].

R. Margunovs un J. Golovins [137] pētījuši PMMA un polistirola mikrociētības izmaiņas, deformējot paraugus IML (0,4 T) klātbūtnē istabas temperatūrā. Pētnieki secinājuši, ka deformācijas pieaugumu („pseudoplasticitātes”) efektu nevar skaidrot, izmantojot iepriekš aprakstītās teorētiskās atziņas par magnētiskās anizotropijas ietekmi uz makromolekulu vienību orientāciju magnētiskā laukā. Pētnieki sliecas vairāk uz līdzīgām atziņām, kā Kurčatova institūta pētnieki, ka magnētiskā laukā izmainās spinu-atkarīgie neķīmiskie struktūras izmaiņu procesi, ko nosaka struktūras defektu reorganizācija deformācijas procesos. Pētījumā noskaidrots, ka būtiska loma ir polimēru grupu ietekmei, kas nosaka materiāla relaksācijas īpašības.

Jāatzīmē, ka nav vienotas atziņas par magnētiskā lauka ietekmi uz polimēru materiāliem, ko nosaka polimēru materiālu sarežģītā struktūra, kā arī dažādu magnētisko lauku (IML, PML) specifiskā ietekme. Var paredzēt, ka šīs teorētiskās atziņas, lai gan nav pilnīgas, tomēr ļauj vismaz daļēji paredzēt dažādu polimēru (šķidro kristālu, termoplastu, elastomēru) īpašības magnētiskā lauka ietekmē, kā arī spriest par materiālu pielietojumu dažādās nozarēs.

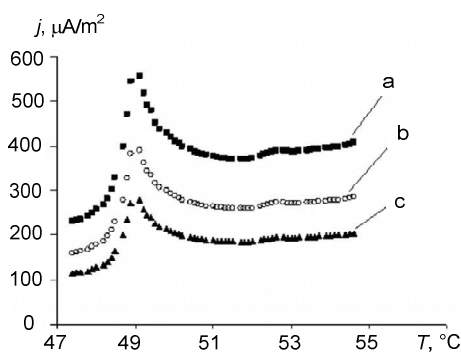
Pēdējos gados aktualizējušies pētījumi par elektromagnētiskā lauka ietekmi uz radiācijķīmiski modificētu polimērmateriālu fizikāli-mehāniskajām, dielektriskajām īpašībām [148, 149].

Polimetilmetakrilāta (PMMA) šķūdes izpēte pie ilgstošas (1,5 mēnešu) 0,16 T PML iedarbības nestarotiem un līdz 350 kGy apstarotiem paraugiem parādīja, ka, pieaugot starojuma dozai, tiek samazināta ML ietekme – šķūdes deformācija ML laukā līdz 350 kGy dozai apstarotam PMMA bija tāds pats kā bez ML slogotam paraugam [148].

Tā kā pētījumā netika detalizēti aprakstīta starojuma ietekme (saišu trūkšana, šķērssaistīšanās), būtu nepieciešams veikt pētījumus par starojuma ietekmi. Varētu sagaidīt, ka makromolekulu šķērssaistīšanās veicinātu materiāla „izturību” pret ML ietekmi, ko nosaka amorfās un kristāliskās fāzes „sakārtošanās”.

Magnētiskā lauka un jonizējošā starojuma mijiedarbība. Maz pētīti ML un JS kopējas ietekmes (mijiedarbības) efekti uz radiācijķīmiskajām izmaiņām (šķērssaistīšanās efektivitāti, saišu trūkšanas procesiem un inducētām īpašību izmaiņām) polimēru materiālos.

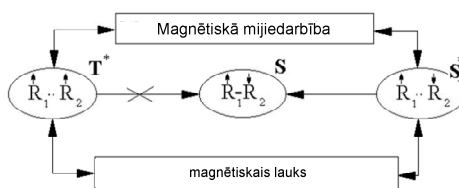
Zinātnieku grupa no Voronežas Universitātes pētījusi γ -starojuma un impulsu magnētiskā lauka mijiedarbības efektus uz poli(etilēnokside) (PEO) kristalizāciju [150]. PEO praktisko pielietojumu ierobežo augstā kristāliskuma pakāpe (90–95%), ir izdevīgi kontrolēti samazināt materiāla kristāliskumu. Sākotnēji JS ietekmē notiek PEO ķīmisko saišu trūkšana veidojoties brīvajiem radikāļiem, kuru rekombinācijas reakcijās var veidoties telpiski šķērssaistīta struktūra, ko nosaka C-C saišu esamība makromolekulu ķēdē, kā rezultātā samazinās saišu kustīgums. Izmantojot skenējošo elektronu mikroskopu, tika mērīta PEO polarizācijas strāva. Metodes būtība bija dielektrisko īpašību izmaiņu mērīšana kristalizācijas-kušanas un kušanas-kristalizācijas fāzu pāreju apgabalos; makromolekulu šķērssaistīšanās procesā samazinājās PEO kristāliskuma pakāpe, līdz ar to samazinājās polarizācija (dipolu momentu daudzums polimēra tilpumā), turklāt šis efekts pastiprinājās pēc JS un 0,8 T impulsu ML (50 impulsi sekundē) ietekmes, kā rezultātā samazinājās depolarizācijas strāvas blīvums (sk. 1.26. attēlu) [150]. Pētījumu rezultāti netieši norāda uz ML un JS mijiedarbības ietekmi uz polimēra šķērssaistīšanās efektivitātes pieaugumu.



1.26.att. Polarizācijas strāvas blīvuma (j) izmaiņas PEO kristalizācijas procesā kā funkcija no temperatūras (T) $j(T)$: a – neapstarotam PEO; b – pēc radiācijķīmiskās modificēšanas ar γ -starojumu ($E = 1,2$ MeV); c – pēc modificēšanas ar γ -starojumu un impulsu magnētisko lauku [150]

Veidojoties ierosinātām daļiņām radiolīzes procesā, daļiņās veidojas nesapāroti elektroni dažādās orbitālēs. Pastāv dažādas iespējas spinu novietojumam – tie var būt vienādi orientēti (paralēli) vai arī pretēji orientēti (antiparalēli): veidojas tripleti un singleti stāvokļi [151].

Ja ierosinājuma enerģija ir lielāka nekā sistēmas disociācijas enerģija, disociācijas procesā veidojas atsevišķas molekulas. Enerģijas starpība starp ierosinājuma un saišu disociācijas enerģiju pāriet ierosināto daļiņu (jonu, molekulu, atomu) kinētiskajā enerģijā E_k . Atkarībā no apstarotā materiāla īpašībām, enerģija var sasniegt lielumu no 5–80 eV [151]. Šādas daļiņas sauc par „karstajām” daļiņām, kam ir ļoti augsta reaģētspēja. Ierosināto molekulu disociācijas spēja ir atkarīga no sistēmas multiplēta. Singletām molekulām veidojoties, rodas molekulāri radiolīzes produkti, bet tripletu gadījumā brīvi radikāļi [152]. Pētījumi olefinu radiolīzes procesos parādījuši, ka magnētiskā laukā samazinās tripleto stāvokļu pārejas, pieaug rekombinācijas procesi – ML samazinās iespējamās pārejas no singleta stāvokļa [153]. Shematiski elektronu pāru transformācijas magnētiskā laukā parādītas 1.27. attēlā [153].



1.27. att. Shēma, kas raksturo daļiņu spinu pāru transformācijas magnētiskā lauka ietekmē no nereaģēt spējīga tripleta stāvokļa (T^*) uz ierosinātu singletu stāvokli (S^*), no kura veidojas stabili reakcijas produkti (S) [153]

Var paredzēt, ka polimēru radiācijķīmiskās modificēšanas gaitā magnētiskā lauka ietekmē palielinās radikāļu rekombinācijas procesu intensitāte. Magnētiskā lauka un jonizējošā starojuma mijiedarbības efektu izpēte ir nozīmīga, saskaroties ar konstrukcijas, izolācijas u.c. materiāliem, t. sk. polimērmateriāliem, kuru ilgstošas ekspluatācijas laikā jāreķinās ar ML un JS mijiedarbības faktoru ietekmi uz materiālu īpašībām – ne visiem polimērmateriāliem piemīt augsta radiācijas izturība, un ilgstoša šo procesu ietekme var šādiem polimērmateriāliem samazināt ekspluatācijas īpašības (pieaug saišu destruktijas procesi, oksidēšanās un citi nevēlami faktori). Magnētiskais lauks ietekmē jonizējošā starojuma radiācijķīmisko (enerģētisko) iznākumu (G , šķērssaites/100 eV²), samazinot polimēru makromolekulu šķērssaistīšanai nepieciešamo JS absorbētās dozas lielumu. Tādejādi samazinās enerģētiskās izmaksas, ja polimērmateriālu radiācijķīmiskajā modificēšanā izmanto elektronu paātrinātājus.

² $G = \text{šķērssaites}/1,602 \cdot 10^{-15} \text{ J}$

2. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

2.1. Polimērkompozītu komponentu un modifikatoru raksturojums

Kompozīcijās izmantoto poliolefīnu galvenie īpašību rādītāji apkopoti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Kompozīcijās izmantoto poliolefīnu (polietilēna, polipropilēna) matricu raksturojums

Poliolefīna matrica	Marka	Ražotājs	Šifrs	Svarīgākie rādītāji					
				ρ , g/cm ³	T_{Vika} , °C	I_k , g/10min	E , MPa	σ_b , MPa	σ_s , MPa
Augsta blīvuma polietilēns	KS 10100 UE	DOW ķīm. komp. (ASV)	ABPE	0,955	128	4,0	995	25	27
Polipropilēna homopolimērs	Moplen HP456J	LyondellBasell Industries	PP	0,905	154	3,4*	1500	34	

(ρ – blīvums, T_{Vika} – mīkstapšanas temp. pēc Vika, I_k – kausējuma indekss (190°C vai 230°C*, 2,16 kg), E – elastības modulis stiepē, σ_b – tecēšanas spriegums, σ_s – sagraušanas spriegums)

Atsevišķos eksperimentos rezultātu salīdzināšanai izmantoti citi poliolefīnu polimērmateriāli, kas raksturoti 2.2. tabulā.

2.2. tabula

Citu pētījumos izmantoto poliolefīnu raksturojums

Poliolefīna matrica	Marka	Ražotājs	Šifrs	Svarīgākie rādītāji				
				ρ , g/cm ³	T_{Vika} , °C	I_k , g/10min	E , MPa	σ_t , MPa
Vidēja blīvuma polietilēns	Egyeurope MD 3804 U	Egyptian European Company	VBPE	0,938	128	4,0	750	18
Zema blīvuma polietilēns	15803-020	Novopolotskas Ķīm. ražotne (Krievija)	ZBPE	0,917	89	1,8	200	≥9,3
Etilēna-1-oktēna kopolimērs* (1-oktēna saturs: 17 m.%)	Engage 8540	DOW ķīm. komp. (ASV)	EOK	0,908	95	1,0	114	

(ρ – blīvums, T_{Vika} – mīkstapšanas temp. pēc Vika, I_k – kausējuma indekss (190°C, 2,16 kg), E – elastības modulis stiepē, σ_t – tecēšanas spriegums

* termoplastiskais elastomērs

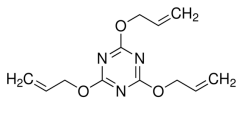
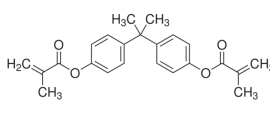
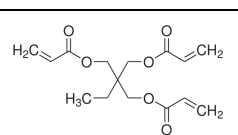
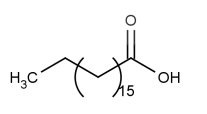
Kompozīcijās pielietotās elastomēru matricas raksturotas 2.3. tabulā.

Elastomēru matricu polimērmateriālu raksturojums

Elastomērs	Marka	Ražotājs	Raksturojums	Šifrs	ρ , g/cm ³
Etilēna-propilēna-diciklopentadiēna kopolimērs	СКЭПТ-40	Уфаоргсинтез (Krievija)	40 mol.% propilēna 0,9 mol.% diciklopentadiēna	EPDM	0,865
Hlorētais polietilēns	TYRIN 3611E	DOW ķīm. komp. (ASV)	hlorā saturs: 36 mol.%	HPE	1,17
Akrilnitrila-butadiēna kopolimērs	СКН-26	VF FGUP ИИКС (Krievija)	akrilnitrila saturs: 27-30 m.%	NBK	0,963

Kompozīcijās izmantotie modifikatori: stearīnskābe (1 m.% piedeva daļai PP-elastomēru kompozīciju), kā arī polifunkcionāli šķērssaistīšanās aģenti (promotori) raksturoti 2.4. tabulā.

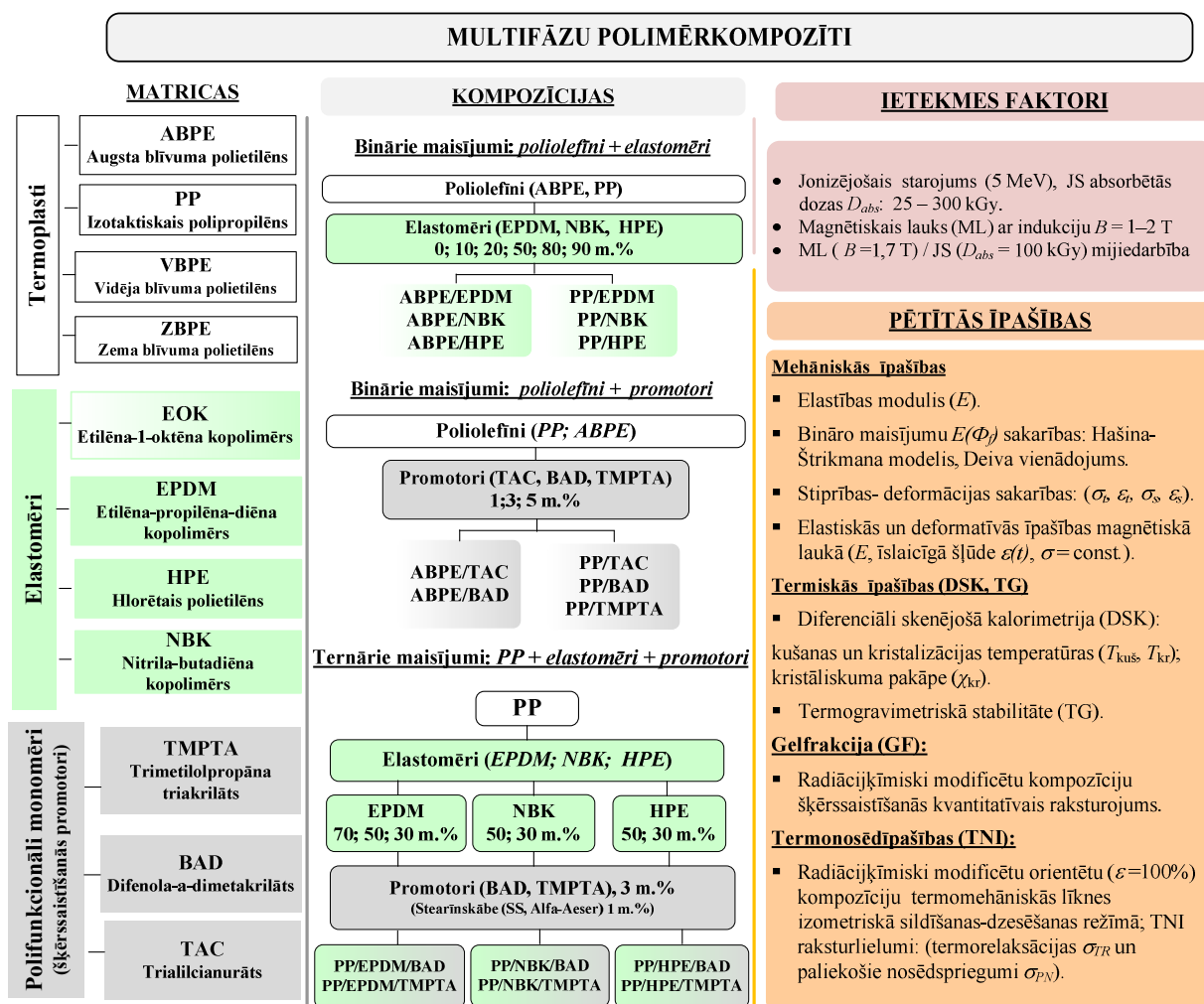
Pētīto multifāzu polimērkompozītu modifikatori

Ķīmiskais nosaukums IUPAC	Šifrs	Ražotājs Piezīmes	Pielietojums	Struktūrformula
Triiliclanurāts 2,4,6-Tri(aliloksi)-1,3,5-triazīns	TAC	Sigma-Aldrich $T_{kuš} = 27\text{ °C}$ Tīr. > 97%	Šķērssaistīšanās aģents, radiācijas sensibilizators	
Bifenola-a-dimetakrilāts 2,2-Di[(2-metil-propān-2-oloksi)-fenil]-propāns	BAD	Sigma-Aldrich $T_{kuš} = 75\text{ °C}$ Tīr. > 98%	Šķērssaistīšanās aģents	
Trimetilolpropāna triakrilāts 2,2-Di[(akriloksi)metil]butil akrilāts	TMPTA	Alfa Aeser $\rho = 1,1\text{ g/ml}$ $T_{virš} > 200\text{ °C}$ Tīr. > 98%	Šķērssaistīšanās aģents	
Stearīnskābe N-oktadekānskābe	SS	Alfa Aeser $T_{kuš} = 69-72\text{ °C}$ Tīr. > 90+%	Kompatibilizators	

2.2. Polimērkompozītu modificēšanas un izpētes metožu shēma

Darbā pētītas poliolefīnu (ABPE, PP) multifāzu kompozītsistēmas ar atšķirīgiem komponentiem: elastomēriem (EPDM, NBK, HPE), šķērssaistīšanās promotoriem (TAC, BAD, TMPTA). Novērtētas kompozīciju deformatīvās īpašības (sprieguma-deformācijas raksturlielumi stiepē, šļūde), kristāliskuma pakāpe (χ_c), kalorimetriskie raksturlielumi (kušanas ($T_{kuš}$), kristalizācijas (T_{kr}) temperatūra), termiskā stabilitāte.

Noteikta gelfrakcija – radiācijķīmiski modificētu kompozīciju telpiski šķērssaistīto makromolekulu kvantitatīvais saturs. Radiācijķīmiski modificētiem orientētiem ($\varepsilon = 100\%$) bāzes materiālu un to veidoto kompozītu paraugiem noteikti termonosēdīpašību parametri – termorelaksācijas (σ_{TR}) un paliekošo nosēdspriegumu (σ_{PN}) vērtības, uzņemot termomehāniskās līknes izometriskā sildīšanas-dzesēšanas režīmā. Pētīta lielas indukcijas magnētiskā lauka ($B = 1–1,7$ T) ietekme uz poliolefīnu un to kompozīciju, t.sk. radiācijķīmiski šķērssaistītu kompozīciju, deformatīvajām īpašībām, nosakot elastības moduli un īslaicīgo šļūdi. Dažādu marku poliolefīniem novērtēta magnētiskā lauka ietekme uz radiācijķīmiskās modificēšanas izmaiņām (ML un JS mijiedarbības efekti). No polimēru matricām veidoto kompozīciju sastāvi, ietekmes faktori un pētītās īpašības shematiski raksturotas 2.1. attēlā.



2.1. att. Polimērkompozītu matricu, komponentu sastāva, modificēšanas un izpētes shēma

2.3. Multifāzu polimērkompozītu iegūšanas metodes

Pētītie poliolefīni un to kompozītmateriāli tika izgatavoti Rīgas Tehniskās universitātes Polimērmateriālu institūtā (RTU PMI).

ABPE un PP heterogēnie kompozīti ar elastomēriem (EPDM, HPE, NBK) un šķērssaistīšanās aģentiem (TAC, BAD, TMPTA) un bāzes materiāli tika iegūti, izmantojot apsildāmus divrotoru valčus (sk. 2.2. attēlu). Komponenti tika valcēti virs poliolefīnu kušanas temperatūrām (ABPE, ZBPE, EOK – 150°C, PP kompozīcijām – 190°C), lai nodrošinātu komponentu sajaukšanos. Maisījumu izgatavošanas metodi limitēja kompozītu maisījumu mazās porcijas (kopējais komponentu svars vienai kompozīcijai nepārsniedza 50 g).

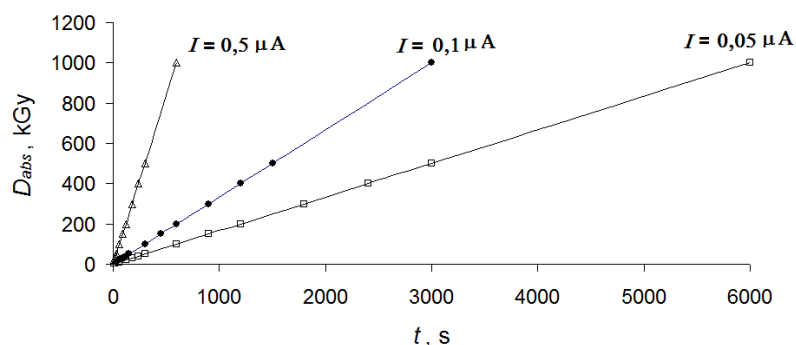
Valcētu kompozīciju plākšņuveida paraugi tika iegūti presējot izgatavotos maisījumus ar *Carver 3851-0* presi, 4 minūtes izturot paraugus temperatūrā bez spiediena un 1 min zem 30 kg/cm² (2,94 MPa) spiediena. ABPE kompozīcijas presētas 150°C temperatūrā. Visas PP kompozīcijas presētas 190°C temperatūrā. Izgatavoto plākšņuveida paraugu izmēri (garums × platums × biezums) atkarībā no kompozīcijas sastāva bija – 60 mm × 50 mm × 0,3–1,1 mm.



2.2. att. RTU PMI izmantotās iekārtas kompozīciju iegūšanai: a – valči polimēru kompozītu samaisīšanai; b – presēšanas iekārta valcēto kompozīciju plākšņuveida paraugu izgatavošanai

2.4. Polimērkompozītu modificēšana, izmantojot jonizējošo starojumu

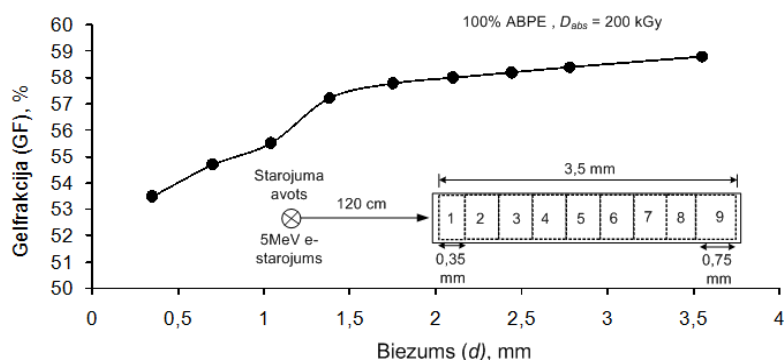
Bāzes polimēri un to heterogēnie kompozīti tika apstaroti ar ātrajiem elektroniem (e⁻) Salaspils lineārajā elektronu paātrinātājā (LEP) *ELU-4* (sk. 2.5. a att.) gaisa atmosfērā. Paātrinātāja parametri: elektronu enerģija 5 MeV, dozas jauda 1,2 MGy·h⁻¹, vidējā kūļa jauda 5 kW = 50 kGy (kilogreji), impulsa strāva 1 A, impulsa garums 5 ms, kūļa rādiuss – 0,01 m, staru diverģences leņķis 30°, ieslēdzējreleja strāva 48 A, magnetrona strāva 0,3 A, dzesēšana notiek ar gaisma plūsmu. Attālums no paātrinātāja starošanas avota līdz paraugiem – 120 cm, strāvas blīvums 0,1 μA/cm². Absorbētā starojuma doza kalibrēta pēc strāvas stipruma. JS absorbētās dozas / starošanas laika $D_{abs}(t)$ sakarība, mainoties strāvas stiprumam, parādīta 2.3. attēlā.



2.3. att. Starojuma absorbētās dozas /starošanas laika sakarība $D_{abs}(t)$ starojuma pie dažāda strāvas stipruma ($I, \mu A$)

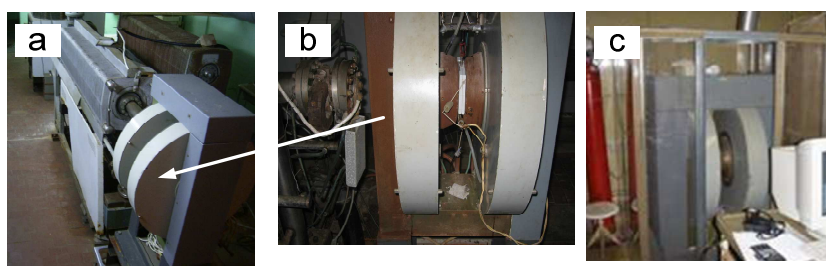
ABPE kompozīcijas tika apstarotas līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 50; 100; 150; 200$ un 300 kGy. PP kompozīcijas tika apstarotas līdz $D_{abs} = 25; 50; 100$ un 150 kGy. Paraugu apstarošana veikta no divām pusēm (katra puse starota $\frac{1}{2}$ periodu), lai nodrošinātu vienmērīgu starojuma absorbciju visā plāksnīšu tilpumā.

Elektronu starojuma gadījumā būtiska ietekme ir parauga biezumam, tādēļ tika novērtēta absorbētās dozas efektivitāte, mainoties paraugu biezumam. Salīdzināšanai tika sagatavoti 9 ABPE paraugi, kas tika novietoti savstarpēji paralēli (paraugu biezums – $0,35$ līdz $0,7$ mm). Paraugi tika apstaroti līdz JS absorbētajai dozai 200 kGy. Apstarotiem paraugiem tika noteikta gelfrakcijas saturs (GF), 48 h veicot ekstrakciju toluolā. Iegūtais grafiks un eksperimenta shematiskais attēls (ar relatīviem mērogiem) parādīts 2.4. attēlā.



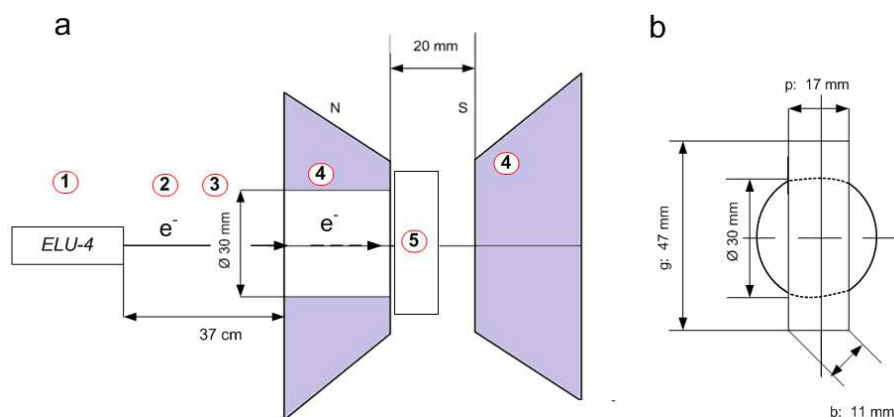
2.4. att. Grafiks starojuma efektivitātes novērtējumam – gelfrakcijas saturs ABPE paraugiem dažādā dziļumā pie JS starojuma dozas $D_{abs} = 200$ kGy

Pētījumā izmantotie jonizējošā starojuma (JS) un magnētiskā lauka (ML) avoti parādīti 2.5. attēlā.



2.5. att. JS un ML avoti, kas izmantoti pētījumos: (a) – lineārais elektronu paātrinātājs *ELU-4*; (b) – pārvietojams magnēta solenoīds ($B = 5,4$ T); elektromagnēts *TESLA BS 497* ($B = 0,6-2,5$ T)

Polimēru modificēšana ar JS magnētiskā laukā. Lai novērtētu ML un JS mijiedarbības efektu uz polimēru šķērssaistīšanās efektivitāti, ABPE un atšķirīgu poliolefīnu (raksturoti 2.2. tabulā) bāzes materiālu paraugi tika apstaroti LEP *ELU-4* magnēta solenoīdā (sk. 2.5. b att.). līdz JS absorbētajai dozai $D_{\text{abs}} = 100$ kGy pie ML indukcijas $B = 0$ T (kontroles paraugi) un $B = 1,7$ T. Paraugu apstarošanas shēma parādīta 2.6. attēlā.



2.6. att. Polimēru paraugu starošanas shēma magnētiskā laukā (a): 1 – starojuma avots (*ELU-4*); 2 – elektronu plūsma; 3 – starplika magnēta polā; 4 – magnēta poli; 5 – apstarojamais paraugs; (b) – izvērsta shēma starojumam pakļautajai parauga daļai starplikām – starplikas diametrs 30 mm, parauga parametri (garums \times platums \times biezums): 47 mm \times 17 mm \times 11 mm

Polimēru starošana magnētiskā laukā. Apstarošanas apstākļi kontroles paraugiem ($B = 0$ T) un ML ($B = 1,7$ T) starotiem paraugiem tika ievēroti identiski: polimēru paraugu paciņu (katra paciņa saturēja paralēlus ABPE, VBPE, ZBPE un EOK paraugus) ar parametriem (garums \times platums \times biezums) 47 mm \times 17 mm \times 11 mm ievietoja vertikāli starp magnēta poliēm un veica apstarošanu; starojuma avots atradās 37 cm attālumā no starplikas daļas magnēta polā, caur, kuru notika paraugu apstarošana. Paraugi tika apstaroti no divām pusēm (starošanas laiks $t = 26$ minūtes – 13 minūtes no katras puses) līdz JS absorbētai dozai 100 kGy.

2.5. Polimērkompozītu izpētes metodes

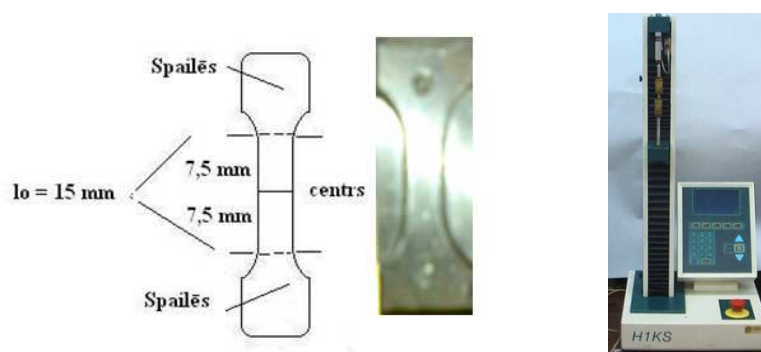
2.5.1. Stiprības – deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ īpašības

Stiprības–deformācijas īpašības (elastības modulis (E), tecēšanas spriegums maksimumā (σ_t), tam atbilstošā tecēšanas deformācija (ε_t), sagraušanas spriegums (σ_s), sagraušanas deformācija (ε_s)) tika noteiktas $23\pm 2^\circ\text{C}$ temperatūrā saskaņā ar LVS EN ISO 527-2 standartu, izmantojot universālo materiālu pārbaužu iekārtu *Tinius Olsen HIK-S* (2.7. b att.): deformēšanas ātrums, nosakot E – 1 mm/min, deformēšanas ātrums, nosakot pārējos stiprības parametrus – 50 mm/min. Novērtētas kompozīciju relatīvās stigrības moduļa izmaiņas integrējot laukumus zem sprieguma – deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ līknēm, izmantojot OriginPro 8.6 sv programmu.

Visiem paraugiem veikti 5-7 paralēli mērījumi, no kuriem aprēķināti vidējie lielumi un noteikti drošības intervāli pie nozīmības līmeņa 95%, statistisko apstrādi veicot MS Excel 2007 programmā.

Eksperimentāli noteiktās kompozīciju elastības moduļa vērtības novērtētas, pielietojot Hašina-Štrikmana teorētisko modeli (1.7.-1.9. vienādojumi) un Deiva vienādojumu (1.10. vienādojums), izmantojot eksperimentāli noteiktās bāzes komponentu un kompozīciju E vērtības un literatūrā atrastos Puasona koeficientus.

Fizikāli-mehānisko un deformatīvo īpašību pētījumos (sprieguma-deformācijas un šļūdes eksperimentos) lietoti izcirsti divpusēji lāpstiņveida paraugi pagatavoti pēc vienota standarta (ASTM) ar bāzes (deformējamās daļas) garumu $l_0 = 15$ mm. Paraugi izspiesti ar hidraulisko presi, šim mērķim izmantojot speciālu formu (2.7. a att.). Katram plēves paraugam pirms eksperimenta ar elektronisko bīdmēru (*TESA*, precizitāte $d = 0,01$ mm) un mikrometru (*TESA*, precizitāte $d = 0,001$ mm) izmērīja platumu un biezumu.



2.7. att. Lāpstiņveida paraugi stiprības un deformāciju pētījumiem, forma to sagatavošanai (a), izmantotā iekārta – *Tinius Olsen HIK-S* (b)

2.5.2. Kompozīciju deformatīvās īpašības magnētiskā laukā

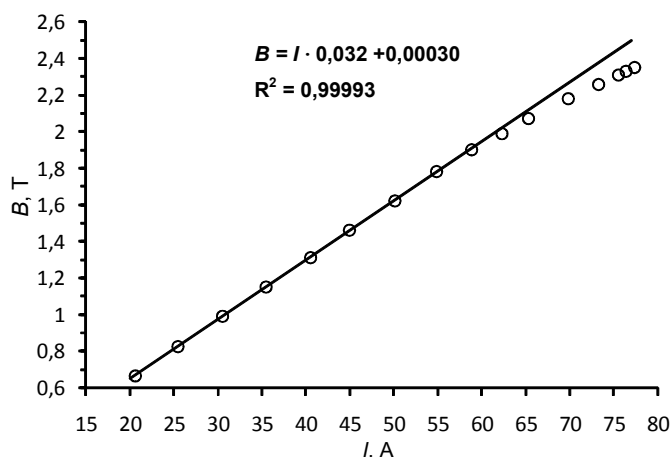
ABPE kompozīciju deformatīvās īpašības (elastības modulis, īslaicīgā šļūde) pētītas pie ML indukcijas 0-1,7T. Paraugu šļūde stiepes režīmā novērtēta uz šļūdes stenda atbilstoši LVS EN 899-1. Stends izgatavots no nemagnētiska nerūsējošā tērauda (marka – 12X18H10T, Krievija). Paraugi ievietoti paralēli magnētiskā lauka vektoram starp elektromagnēta poliem, kas izveidots no kodolmagnētiskās rezonanses iekārtas magnēta TESLA BS 497 (Čehija) ar magnētiskās indukciju 0,6–2,5 T; magnētiskās spoles dzesētas ar ūdeni. Atsvāri izgatavoti no ķīmiski tīra katodu vara (MOOK, Krievija) ar piemaisījumu saturu ne lielāku par 0,001 %.

Šļūdes stends, ar tajā ievietotu paraugu shematiski parādīts 2.8. attēlā. Deformācijas mērītas ar digitālo indikatoru MarCator 1086 Z (Marh, Vācija), aparāta izšķirtspēja ir 0,001 mm. Mērījumi uzņemti programmā MarhCom-Software 2.0 un apstrādāti MS Excel 2007.



2.8. att. Elektromagnēts un iekārtas shēma īslaicīgās šļūdes mērījumiem magnētiskajā laukā: 1 - magnētu poli, 2 – paraugs, 3 – digitālais indikators deformācijas mērījumiem, 4 - atsvārs

Metodika deformācijas un elastības moduļa mērījumiem. Īslaicīgās šļūdes testi veikti noslogojot paraugus 10 minūtes ar konstantu slodzi $21 \pm 2^\circ\text{C}$ temperatūrā. Mērījumu gaitā temperatūras izmaiņas starp poliem nepārsniedza 2°C robežu. Eksperimentu laikā temperatūras izmaiņas tika noteiktas, lietojot digitālo multimetru ar precizitāti $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Termopāris bija nostiprināts tā, lai atrastos starp magnēta poliem, bet netraucētu ievietot un izņemt stendu no magnēta. Pie magnētiskā lauka indukcijas vērtībām lielākām par $B = 1,9 \text{ T}$ $B(I)$ sakarība mainās nelineāri (sk. 2.9. attēlu). Eksperimentiem izvēlēts ML indukcijas lineārais apgabals. Magnētiskā lauka indukcijas vērtības B tika mainītas, regulējot strāvas stiprumu (I , A). Indukcijas vērtības tika aprēķinātas pēc 2.9. attēlā parādītā $B(I)$ taisnes vienādojuma: $B = 0,032 \cdot I + 0,00030$.



2.9. att. **TESLA BS 497** elektromagnēta indukcijas – strāvas stipruma sakarība **B(I)** un magnēta kalibrēšanas grafiks, kas raksturo indukcijas (**B**) vērtības, mainoties strāvas stiprumam (**I**) lineārajā apgabalā, kurā veikti eksperimenti

Šļūdes mērījumus veica bez magnētiskā lauka iedarbības (pie izslēgta magnēta, $B = 0$ T) un pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 1,0; 1,5$ un $1,7$ T. Piekārto atsvaru (slodzes) masa tika izvēlēta ar tādu aprēķinu, lai lineāro izmēru izmaiņas notiktu ideāli elastīgās deformācijas apgabalā (sākuma deformācija $\varepsilon_0 \approx 0,5-2$ %), izvērtējot kompozīciju sprieguma-deformācijas līknes un aprēķinot sprieguma vērtību σ_0 , pie kuras momentānā deformācija $\varepsilon_0 \approx 0,5\%$. Sprieguma vērtības izvēlētas saskaņā ar iepriekš minēto nosacījumu, ko noteica dažādie paraugu biezumi un plašais komponentu sastāvs kompozīcijās. ABPE kompozīcijām ar elastomēriem pieliktais spriegums σ_0 (2.1. vienādojums) tika pakāpeniski samazināts no 5 MPa (tīram ABPE) līdz 0,5–1 MPa (kompozīcijām ar elastomēru saturu 80–90 m.%).

$$\sigma_0 = \frac{P}{(b \cdot p)/100} = \frac{P}{10S}, \text{ kur:}$$

P – slodze (kg);

S – parauga laukums (cm^2); (2.1)

b, p – biezums, platums (parauga dimensijas, mm);

σ_0 - spriegums (MPa).

Lai savstarpēji salīdzinātu dažādas kompozīcijas, visi dati izteikti kā padevīgums (deformāciju attiecinot pret pielikto spriegumu σ_0) – $D = \varepsilon/\sigma$, (MPa^{-1}).

Pilnais padevīgums, kas noteikts pēc 10 minūšu šļūdes deformācijas mērījumiem, aprēķināts pēc 2.2. vienādojuma. Katram paraugam veikti 5 paralēli mērījumi bez ML ietekmes ($B = 0$) un magnētiskā laukā ar indukciju $B = 1,0; 1,5$ un $1,7$ T.

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma_o}, \text{ kur :} \tag{2.2}$$

$D(t)$ – pilnais padevīgums (MPa⁻¹);
 $\varepsilon(t)$ – šļūdes deformācijas izmaiņa laikā;
 σ_o – pieliktais spriegums (MPa).

Elastības moduļa izmaiņas magnētiskā laukā. Novērtētas kompozīciju elastiskās īpašības bez magnētiskā lauka iedarbības un pie ML indukcijas $B = 1,0; 1,5$ un $1,7$ T. Elastības moduļa izmaiņas stiepē noteiktas veicot atsevišķu eksperimentu sēriju – paraugi uz īsu brīdi (1-3 sekundes) tika noslogoti ar atsvaru un tūlīt pat atslogoti. Katram kompozītu paraugam veikti 5 paralēli mērījumi, no kuriem noteiktas vidējās vērtības un aprēķināta standartkļūda. Elastības moduļa vērtības aprēķinātas, attiecinot σ_o pret momentāno deformāciju ε_o ($t = 2$ s): $E = \sigma_o / \varepsilon_o$.

No elastības moduļa vērtībām pētītajiem paraugiem pie $B = 0; 1,0; 1,5$ un $1,7$ T aprēķinātas elastiskā padevīguma D_o vērtības (2.3. vienādojums):

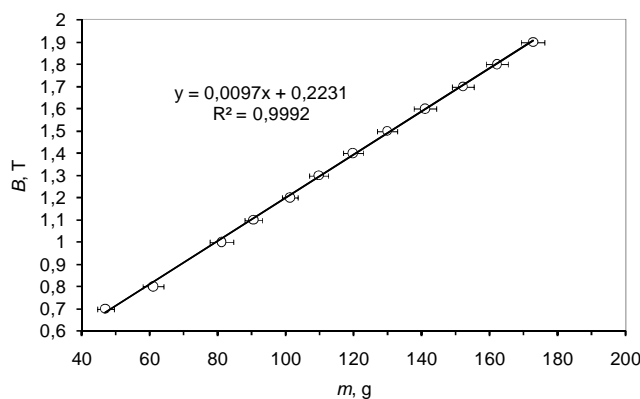
$$D_o = \frac{\varepsilon_o}{\sigma_o} = \frac{1}{E}, \text{ kur :} \tag{2.3}$$

D_o – elastiskais padevīgums (MPa⁻¹);
 ε_o – momentānā deformācija pie pielikā sprieguma σ_o (MPa);
 E – eksperimentālās elastības moduļa vērtības (MPa).

Kļūdu novēršana eksperimentiem magnētiskā laukā. Lai gan digitālais indikators neatrodas tieši magnētiskajā polā, bet zem tā, noskaidrots iekārtas testēšanas procesā magnētā, ka indikatora daļa (iekšējās detaļas), pie kuras piekarina atsvaru, pievelkas pie magnēta, turklāt šis defekts pastiprinās proporcionāli pieaugot magnētiskā lauka indukcijai. Izstrādāta masas kompensācijas shēma, lai novērstu šo defektu: šļūdes iekārtā bez parauga tika piekarināts alumīnija atsvars, kur abās pusēs noliktas vārglāzes, kurās pakāpeniski pilināja ūdeni, līdz atsvara masa kompensēja pievilkšanos. Pakāpeniski palielinot magnēta strāvas stiprumu, palielinoties magnētiskā lauka indukcijai, bija nepieciešams lielāks spēks (svars), lai kompensētu pievilkšanos. Pie katras indukcijas vērtības mērījumi tika atkārtoti trīs reizes, katru reizi atslogojot indikatoru un nomērot noteikto svaru atsvaram. Veicot mērījumus pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0,8 - 2,1$ T tika iegūts masas kompensācijas grafiks (sk. 2.10. attēlu).

Noteikts, ka kompensējamās masas kļūda 3 paralēliem mērījumiem ir vidēji 2-3 g, kas, pārrēķinot uz vidējo, parauga laukumu, sastāda 0,008-0,01 MPa izsakot sprieguma vērtībās, zinot, ka $1 \text{ MPa} = 10 \text{ kg/cm}^2$. Šāda kļūda ir relatīvi niecīga, nepārsniedz 1 % no paraugam pieliekamā sprieguma vērtības, taču tika ņemta vērā, veicot aprēķinus.

Testējot iekārtu pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0,7-2,0$ T, rezultāti apstiprināja, ka dotie atsvari kompensē spēka zudumus, ko ietekmē indikatora pievilkšanās magnētiskajā laukā, kas ļauj iegūt atkārtojamus eksperimentālos datus. Mērījumos lietoti šādi kompensējamie atsvari, kas papildus tika pielikti pie atsvara, ar kuru sloģoja paraugu, veicot mērījumus šļūdes standā: pie 1 T – 81 ± 3 g, pie 1,5 T – 128 ± 3 g, bet pie 1.7 T – 152 ± 3 g.



2.10. att. Masas kompensācijas shēma šļūdes mērījumiem magnētiskajā laukā

2.5.3. Diferenciāli skenējošā kalorimetrija (DSK)

RTU PMI noteiktas bāzes polimēru (ABPE, PP) un to kompozīciju termiskās īpašības (kušanas beigu temperatūra $T_{kuš}$, kristalizācijas temperatūra T_{kr} , kristalizācijas entalpija ΔH_{kr} , kušanas entalpija $\Delta H_{kuš}$, kristāliskuma pakāpe χ_{kr}) saskaņā ar EN ISO 11357, izmantojot diferenciāli skenējošās kalorimetrijas (DSK) iekārtu *METTLER DSC-30*. Testēšanas režīms: sildīšana-dzesēšana-sildīšana, nesējgāze – slāpekļis, sildīšanas ātrums: $10^{\circ}\text{C}/\text{minūtē}$, dzesēšanas ātrums: $10^{\circ}\text{C}/\text{minūtē}$ (lēnā dzesēšana). Paraugu masas diapazons: 10–15 mg. Siltuma plūsmas izmaiņas normētas uz 1 g parauga. Sildīšanas intervāls ABPE, PP kompozīcijām: $25-200^{\circ}\text{C}$. Dzesēšanas intervāls: $200-25^{\circ}\text{C}$. Otrās sildīšanas intervāls: $25-200^{\circ}\text{C}$. Pirmās sildīšanas dati izmantoti, lai novērtētu kompozīciju mehānisko un termisko priekšvēsturi, raksturotu kompozīciju samaisīšanos, mehāniskās īpašības. Dzesēšanas un otrās sildīšanas gaitā noteiktie parametri izmantoti, lai skaidrotu kompozīciju struktūras izmaiņas.

Salīdzinātas poliolefīnu kristāliskuma pakāpes izmaiņas, kas novērtētas pēc 1. un 2. sildīšanas ciklā uzņemtām DSK endotermiskām līknēm, nosakot atbilstošās kušanas entalpiju vērtības un attiecinot tās pret 100% kristālisku ABPE vai PP kušanas siltumiem (293 J/g – ABPE u.c. poliolefīni; 209 J/g – PP) [154], ņemot vērā ABPE un PP masas daļas saturu kompozīciju sastāvā (2.4. vienādojums).

$$\chi_c(P) = \frac{\Delta H_{kuš}}{\Delta H_{100\%}(w_p)}, \text{ kur :}$$

$\chi_c(P)$ – ABPE vai PP kristāliskuma pakāpe (%);
 $\Delta H_{kuš}$ – eksperimentāli noteiktais (1.,2. sildīšanas) kušanas siltums (J/g);
 $\Delta H_{100\%}$ – 100% kristāliska poliolefīna kušanas siltums (MPa);
 w_p – poliolefīna matricas masas daļa kompozīcijā;

(2.4)

2.5.4. Termogravimetriskā analīze (TGA1/SF)

Termogravimetriskā analīze tika izmantota, lai novērtētu neapstarotu un radiācijķīmiski modificētu poliolefīnu un to kompozīciju termiskās sadalīšanās raksturu. RTU PMI institūtā veikti termogravimetriskās analīzes (TGA1/SF) mērījumi ar *METTLER TG-50* iekārtu temperatūras diapazonā 30-600 C pie patstāvīga sildīšanas ātruma 10 C/min, kā nesējgāzi lietojot slāpekli. Paraugu masas diapazons: 10–15 mg. Termogravimetriskie raksturlielumi tika noteikti izmantojot programmu *METTLER Graph Ware TA72 PS. 5*.

Noteiktas sadalīšanās temperatūras pie 10%, 50% un maksimālā masas zuduma ($T_{10\%}$, $T_{50\%}$, T_{maks}). Dati tika iegūti interpolējot no $m(T)$ līknēm temperatūras vērtības $T_{10\%}$, $T_{50\%}$, izmantojot MS Excel interpolācijas makrosu [155].

Eksperimentālās $m(T)$ termogrammas tika diferencētas izmantojot OriginPro sv programmu – tika iegūti $m(T)$ līkņu pirmās kārtas atvasinājumi (dm/dT), no kuriem noteica maksimālas sadalīšanās temperatūru T_{maks} vērtības (skat. 1. nodaļas 40 lpp.). Tika arī salīdzinātas maksimālās masas zuduma procentuālās vērtības (m_{maks} , %), paraugus sildot līdz 600 C.

2.5.5. Gelfrakcija

Radiācijķīmiski šķērssaistītu ABPE, PP un to heterogēno maisījumu gelfrakcijas (GF) saturu noteica ar Soksleta ekstrakcijas metodi. Polimēru paraugus (150-250 mg) iepakotus filtrpapīra (dzeltenais) tūtiņās ievietoja Soksleta ekstrakcijas iekārtā un veica šķīstošās (nesašūtās daļas) daļas ekstrakciju.

Bāzes polimēriem un to kompozīcijām veica 48 h ekstrakciju virstošā šķīdinātājā: ABPE kompozīcijām – toluolā (anal. tīrs, $T_{virš} = 110^{\circ}\text{C}$), bet PP kompozīcijām – o-ksilolā (anal. tīrs, $T_{virš} = 145^{\circ}\text{C}$). Cirkulējot cauri šķīdinātājam, šķērssaistīto makromolekulu daļa veidoja nešķīstošu gelu, bet polimēra frakcija, kas saturēja ietekmē nemodificētu vai destrūģējušu makromolekulu fragmentus) ekstrahējās šķīdinātājā.

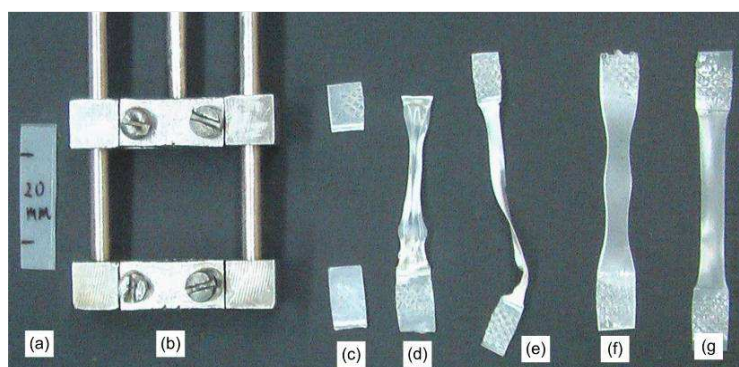
Pēc ekstrakcijas neizšķīdušo polimēra daļu žāvēja 80 °C temperatūrā līdz nemainīgai masai (24 h). Nešķīstošā parauga masa m_{GF} attiecināta pret sākotnējo masu m_o raksturo telpiski šķērssaistīto makromolekulu kvantitatīvo saturu (2.5. vienādojums):

$$GF = \frac{m_{GF}}{m_o} * 100\% \quad (2.5)$$

Katrai kompozīcijai uzņēma trīs paralēlus mērījumus. Paraugu masas pirms un pēc ekstrakcijas nosvēra uz analītiskiem svāriem (*Kern Als 220-4N*, precizitāte $d = 0,1$ mg).

2.5.6. Radiācijķīmiski modificētu kompozīciju termonosēdīpašības

Materiālu termonosēdīpašības (TNI) – termorelaksācijas spriegumi (σ_{TR}) un paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN}) – tika noteiktas radiācijas modificētām plēvēm, pēc to orientēšanas 150°C (ABPE kompozīcijas) un 165–170°C temperatūrā (PP kompozīcijas), un atdzesēšanas līdz istabas temperatūrai (stiepes orientācija $\varepsilon = 100\%$). Paraugi orientēti karstā glicerīnā un pēc tam atdzesēti zem aukstas ūdens strūkļas, lai fiksētu orientēto stāvokli (sk. 2.11. attēlu).



2.11. att. Polimēru orientācijas metode TNI izpētei: paraugs pirms orientācijas ar bāzes garumu $l_o = 20$ mm (a); orientācijas iekārtas spaiļu daļa, kur fiksē paraugu (b); izkusis neapstarots paraugs (c); nepilnīgi šķērssaistīti paraugi (d, e); nepilnīgi orientēts paraugs (orientācijas temperatūra zemākā, nekā kušanas temperatūra) (f); orientēts šķērssaistīts paraugs ($\varepsilon = 100\%$) (g)

Orientētiem paraugiem izmērīja biezumu un platumu, un pēc tam tos ievietoja starp spailēm ($l_o = 20$ mm) speciālā termostatējamā spriegumu mērīšanas iekārtā (sk. 2.12. attēlu), kas sastāv no divām metāla spailēm. Apakšējā spaiļe tiek darbināta ar motora palīdzību, augšējā spaiļe ir saslēgta spēka sensoru (*Micro Switch Force Sensor*, Honeywell, ASV). Iekārtai pievienots pastiprinātājs, kas transformē pieliktā spēka lielumu elektriskos signālos, pieliktā spēka un temperatūras izmaiņas reģistrētas ar datu nolasīšanas iekārtu (*PICO ADC-24*).



2.12. att. Iekārta termomehānisko līkņu uzņemšanai: 1 – termostats ar tajā ievietotu paraugu; 2 – tilts ar spēka sensoru; 3 – signāla pastiprinātājs; 4 – sildīšanas-dzesēšanas režīma kontrolierīce ar datu apstrādes ierīci (daudzfunkcionālu logeri – 5); 6 – dators, caur kuru tiek vadīts termiskais (sildīšanas-dzesēšanas) režīms un reģistrēti eksperimentālie dati

Paraugi tika sagatavoti ar šādiem parametriem: garums – 40 mm (20 mm – polimēra bāzes garums pirms orientācijas), platums – 2–5 mm. Paraugu sildīšanas-dzesēšanas režīms tika kontrolēts caur eksperimentālo interfeisu (*Velleman USB experiment board K8005*), izmantojot MS Excel makrosu; paraugu sildīšanas diapazons – 25–200°C, dzesēšanas diapazons – 200–25°C, sildīšanas ātrums – 7°C/ min, dzesēšanas ātrums – 7°C/ min, tenzodevēju jutība – 0,01 N.

Paraugiem tika uzņemtas termomehāniskās līknes $\sigma(T)$ – izometriskās karsēšanas un izometriskās dzesēšanas diagrammas (sk. 1.22. attēlu). Sildīšanas procesā iegūto līkņu plato rajons atbilst vērtībai, kas raksturo termorelaksācijas spriegumu σ_{TR} , savukārt dzesēšanas procesā (līdz 25±2°C) iegūtā gala vērtība raksturo paliekošo nosēdspriegumu σ_{PN} . Sprieguma vērtības aprēķinātas saskaņā ar 2.6. vienādojumu:

$$\sigma = \frac{P}{A}, \text{ kur} \quad (2.6)$$

σ – spriegums MPa (1MPa \approx 10 kg/cm²); P – spēks, kg; A – šķērsriezuma laukums, cm².

3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

Rezultātu daļā raksturota poliolefīnu (ABPE, PP) heterogēno kompozīciju ar elastomēriem (EPDM, NBK, HPE), šķērssaistīšanās promotoriem (TAC, BAD, TMPTA) komponentu satura un radiācijķīmiskās modificēšanas (apstarošanas līdz JS absorbētām dozām 25-300 kGy) ietekme uz stiprības-deformācijas īpašībām, kristāliskuma pakāpi (χ_c), kalorimetriskiem raksturlielumiem ($T_{kuš}$, T_{kr} u.c.), termisko stabilitāti. Noteikts telpiski šķērssaistīto makromolekulu kvantitatīvais saturs (gelfrakcija) un termonosēdīpašību (TNI) rādītāji – termorelaksācijas (σ_{TR}) un paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN}) orientētām ($\varepsilon = 100\%$) radiācijķīmiski modificētām kompozīcijām. Noteikta lielas indukcijas magnētisko lauku ($B = 1,0-1,7$ T) ietekme uz poliolefīnu kompozīciju ar elastomēriem, t.sk. radiācijķīmiski šķērssaistītu kompozīciju, deformatīvajām (elastiskajām un viskoelastiskajām) īpašībām.

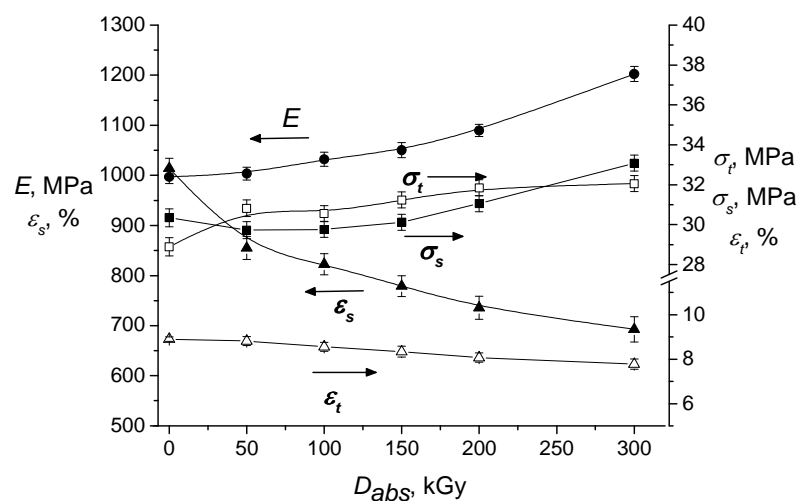
Pētījumu rezultātā iegūtas teorētiskas un praktiskas atziņas par radiācijķīmiskās modificēšanas un magnētiskā lauka ietekmi uz dažāda sastāva multifāzu poliolefīnu kompozīcijām, un to pielietojumu jaunu „viedo” materiālu – termonosēdmateriālu izveidē, izvērtējot poliolefīnu heterogēno kompozītmateriālu izmantošanas iespējas tautsaimniecības nozarēs, īpaši enerģētikas nozarē sakarā ar jaunu enerģijas avotu (kodoldalīšanās un kodolsintēzes reaktoru) radīšanu, kur nepieciešami izolācijas materiāli, kas nav pakļauti deformācijām magnētisko lauku un jonizējošā starojuma ietekmē.

3.1. Polimēru kompozīciju sprieguma – deformācijas īpašības

3.1.1. Polietilēna – elastomēru kompozīciju mehāniskās īpašības

Neapstarota un radiācijķīmiski modificēta ABPE bāzes materiāla sprieguma-deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ līknēm raksturīga pus-kristālisku polimēru forma ar pārlietuma maksimuma veidošanos, attīstoties „kakliņam” (tecēšanas spriegums σ_t) pārejas apgabalā no elastiskās deformācijas uz tecēšanu (skatīt 1. pielikuma 1.1. att.). ABPE raksturīga deformācijas nostiprināšanās, attīstoties tecēšanas deformācijai līdz stiepes apgabalam, pie kura notiek sagrūšana. ABPE $\sigma(\varepsilon)$ vidējie rādītāji atkarībā no JS absorbētās dozas ($D_{abs} = 50-300$ kGy) raksturoti 3.1. attēlā.

Visizteiktākās izmaiņas novērojamas līdz ar šķērssaistīto makromolekulu daļas kvantitatīvu pieaugumu pie $D_{abs} > 150$ kGy.



3.1. att. ABPE stiprības - deformācijas parametru izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas D_{abs} :
 ● – elastības modulis (E); ▲ – sagraušanas deformācija (ϵ_s); △ – tecēšanas deformācija (ϵ_t);
 □ – tecēšanas spriegums (σ_t); ■ – sagraušanas spriegums (σ_s)

ABPE novērojamas šādas īpašību izmaiņas, palielinoties JS absorbētai dozi no 0 līdz 300 kGy: elastības modulis palielinās par 20% (E palielinās no 997 ± 24 MPa līdz 1200 ± 42 MPa), par 11% palielinās tecēšanas spriegums (σ_t palielinās no $28,5 \pm 0,5$ MPa līdz $32,2 \pm 0,4$ MPa), sagraušanas stiprība palielinās par 13% (σ_s palielinās no $29,7 \pm 0,6$ MPa līdz $33,5 \pm 1$ MPa), bet sagraušanas deformācija jeb relatīvais trūkšanas pagarinājums samazinās par 30% (ϵ_s samazinās no $1000 \pm 20\%$ līdz $700 \pm 25\%$). Stiprības rādītāju pieaugums pēc apstarošanas ar relatīvi augstām dozām norāda uz makromolekulu kustīguma samazināšanos, veidojoties telpiski šķērssaistīta makromolekulu režģa struktūrai.

ABPE maisījumi ar elastomēriem. Komponentu sastāva ietekme uz ABPE/EPDM, ABPE/HPE un ABPE/NBK kompozīciju elastības moduļa izmaiņām aprakstīta, izmantojot Hašina-Štrikmana maisījuma likuma teorētisko modeli (skat. vienādojumus 1.6.–1.9.). Kompozīciju teorētiskās K un G moduļu vērtības aprēķinātas, izmantojot eksperimentāli noteiktās komponentu elastības moduļu vērtības ($E_{ABPE} = 997$ MPa; $E_{EPDM} = E_{NBK} = 2$ MPa, $E_{HPE} = 8,8$ MPa) un literatūrā atrastos Puasona koeficientus: $\nu_{ABPE} = 0,35$; $\nu_{EPDM} = \nu_{NBK} = \nu_{HPE} = 0,48$ [78, 80]. Bināro ABPE kompozīciju elastības moduļa augšējās un apakšējās robežas aprēķinātas, iekļaujot no Kernerā vienādojuma aprēķinātās kompozīciju K un G moduļu vērtības 1.7. vienādojumā. Novērtēta arī atbilstība Deiva teorētiskam modelim (1.10. vienādojums).

Koriģēts koeficients pārrēķinam no bīdes (G) uz stiepes elastības (E) moduļa vērtībām (3.1. vienādojums):

$$E = 2(1 + \nu)G = 2,7G, \text{ kur:}$$

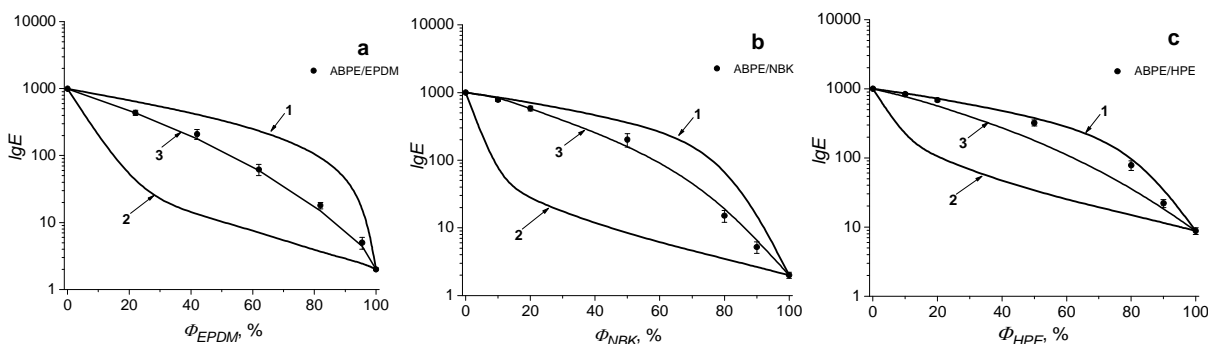
G – kompozīcijas bīdesmoduļavērtība;

ν – Puasonakoefficients (ABPE-0,35);

E – kompozīcijas elastībasmoduļavērtība.

(3.1.)

3.2. attēlā parādītas no Kernerā vienādojumiem aprēķinātās elastības moduļa robežas, kas raksturo augstākā komponenta – ABPE matricas (3.2. a, b un c att. līknes 1) un zemākā komponenta (EPDM, NBK, HPE) matricas – (3.2. a, b un c att. līknes 2) ietekmi uz kompozīcijas elastības moduli, kur E vērtības izteiktas logaritmiskajās koordinātēs, elastomēru saturs izteikts tilpumsdaļas (Φ) % vienībās (pārrēķinātas no masas daļas vienībām, ņemot vērā komponentu blīvuma vērtības).



3.2. att. Neapstarotu kompozīciju (ABPE/EPDM – a; ABPE/NBK – b; ABPE-HPE – c) eksperimentālās elastības moduļa vērtības kā funkcija $lgE(\Phi)$ no elastomēru tilpumsdaļas (Φ , %) maisījumā. Teorētiskās līknes – augstākā (1) un zemākā (2) elastības moduļa robežas, aprēķinātas no Kernerā vienādojumiem; teorētiskā līkne, aprēķināta no Deiva vienādojuma (3)

$lgE(\Phi)$ funkcija raksturo binārā maisījuma morfoloģijas maiņu un tās ietekmi uz fizikāli-mehāniskajām īpašībām, mainoties matricas un dispersās fāzes sastāvam. Heterogēniem polimēru maisījumiem nereti $lgE(\Phi)$ funkcija uzrāda S veida līkni. Šāda sakarība norāda uz abu komponentu ietekmi uz fāzu morfoloģijas mijiedarbību jeb fāzu inversiju pārejas apgabalā, kas var pakāpeniski veidoties visā komponentu diapazonā (piem., PVH/HPE kompozīcijām), vai arī pie noteikta komponentu satura (piem., ZBPE/HPE) [78-79].

ABPE/elastomēru eksperimentālo datu $lgE(\Phi)$ izmaiņas neuzrāda fāzu inversiju kādā no komponentu attiecību diapazoniem par ko liecinātu S veida līknes raksturs. ABPE/EPDM un ABPE/NBK kompozīcijām eksperimentālās lgE vērtības strauji samazinās, palielinoties elastomēra saturam kompozīcijā (to nosaka atšķirība starp ABPE matricas un elastomēru

komponentu E vērtībām, kas ir >330) – eksperimentālās lgE vērtības šīm kompozīcijām sakrīt ar līkni, kas atbilst Deiva teorētiskam modelim (3.2. **a-b** att. 3 līkne). Tā raksturo divfāzu (komponenti maisījumā pastāv atsevišķu fāžu veidā) maisījuma elastības moduļa izmaiņas. Iepriekš minētā sakarība tieši atspoguļojas uz stiprību raksturojošām īpašībām, palielinoties EPDM vai NBK saturam maisījumā (sk. 3.1. tabulu un 3.5. attēlu).

ABPE/EPDM kompozīcijām ar EPDM saturu 22 un 42 Φ .% (atbilst 20 un 40 m.%) eksperimentālās elastības moduļa vērtības ir 15 un 16 reizes lielākas nekā zemākās EPDM matricas robežas vērtības un tikai 1,5 un 2 reizes mazākas nekā augšējās (ABPE) robežas Hašina-Štrikmana modelī. Tas norāda, ka kompozīciju īpašības galvenokārt nosaka ABPE matrica.

Līdzīgi ABPE/NBK kompozīciju lgE izmaiņas liecina par divfāzu kompozītu sistēmu visā komponentu diapazonā. Kompozīcijām ar NBK saturu līdz 10-20 m.% eksperimentālās lgE vērtības tuvojas augstākā komponenta (ABPE) robežām, bet pie NBK satura ≥ 50 m.% dominējoša ir NBK amorfās fāzes ietekme. ABPE/NBK 50/50 m.% kompozīcijai eksperimentālā lgE ir 1,9 reizes mazāka nekā augstākā (ABPE matricas) un 25 reizes lielāka nekā zemākā (NBK matricas) robežvērtība Hašina-Štrikmana modelī. Tas apstiprinās arī, ja salīdzina eksperimentālās E vērtības ar noteiktajām pēc Deiva vienādojuma (3.2. **b** attēla 3 līkne).

Hlorētā polietilēna strukturālās atšķirības no EPDM un NBK (augstāka HPE kristāliskuma pakāpe, kas nosaka lielāku elastības moduli, kā arī strukturālā līdzība ar ABPE) nosaka salīdzinoši atšķirīgu deformatīvo īpašību raksturu ABPE/HPE kompozīcijām.

Elastības moduļa funkcija $lgE(\Phi)$ no HPE tilpuma satura samazinās gandrīz lineāri, pieaugot HPE komponenta saturam maisījumā līdz 50 m.%. ABPE/HPE eksperimentālās lgE vērtības tiecas uz augstākā komponenta (ABPE) robežvērtībām Hašina-Štrikmana modelī. Līdzīgi kā EPDM, NBK kaučuku gadījumā, arī ABPE/HPE maisījumu $lgE(\Phi)$ līkne neuzrāda izteiktu fāzu inversijas raksturu.

Salīdzināta ABPE/HPE kompozīciju atbilstība Deiva modeļa funkcijai – eksperimentālās lgE vērtības ir lielākas nekā teorētiski aprēķinātās (3.2. **c** att. 3 līkne). Piemēram: ABPE/HPE kompozīcijai ar elastomēra saturu 50 m.% lgE ir 1,4 reizes lielāka nekā aprēķinātā no Deiva vienādojuma. Tas varētu norādīt uz labāku segmentu saderību starp ABPE un HPE komponentiem, kas nosaka labāku starp-komponentu adhēziju, salīdzinot ar iepriekš apskatītajām kompozīcijām, kur dispersā fāze bija nevulkanizēti EPDM un NBK kopolimēri.

Radiācijķīmiski modificētu līdz JS absorbētām dozām 100-300 kGy ABPE – elastomēru kompozīciju sprieguma-deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ raksturlielumu izmaiņas parādītas 1. pielikumā (ABPE/EPDM – 1.2. attēls, ABPE/NBK – 1.3.-1.4. attēli, ABPE/HPE – 1.5.-1.6. attēli).

ABPE/EPDM kompozīcijas ar EPDM fāzes saturu līdz 40 % deformējas ar raksturīgu „kakliņa” veidošanos, kas raksturo tecēšanas spriegumu.

Neapstarotām kompozīcijām σ_t pie EPDM satura 40 m.% samazinās 2,8 reizes, turklāt tecēšanas deformācija palielinās gandrīz 3 reizes, salīdzinot ar 100% ABPE. To var saistīt ar EPDM ieslēgumu veidošanos ABPE amorfajā fāzē. Pēc apstarošanas līdz $D_{abs} = 150$ kGy, σ_t palielinās par 8%, līdzīgi kā ABPE, taču būtiski samazinās tecēšanas deformācija (kompozīcijām ar EPDM saturu 20–40 m.% pie $D_{abs} = 150$ kGy ε_t samazinās 1,7–1,3 reizes). Var secināt, ka ABPE/EPDM kompozīcijām JS ietekmē notiek gan makromolekulu šķērssaistīšanās, gan daļēja makromolekulu šķelšanās (skat. 3.1. tabulu).

3.1. tabula

Nemodificētu un radiācijķīmiski modificētu ABPE/EPDM kompozīciju elastības moduļa (E), sagraušanas sprieguma (σ_s) un deformācijas (ε_s) izmaiņas atkarībā no komponentu satura

ABPE/EPDM m.%	E , MPa			σ_s , MPa			ε_s , %		
	0 kGy	100 kGy	150 kGy	0kGy	100 kGy	150 kGy	0kGy	100 kGy	150 kGy
100/0	997±24	1010±25	1030±20	30±0,5	31±0,5	31±0,7	1010±20	810±20	775±25
80/20	437±20	480±25	530±20	15±0,5	17±0,5	19±0,5	970±30	1120±30	845,25
60/40	210±20	275±25	330±15	6,9±0,2	11±0,5	12±0,5	670±30	920±20	680±30
40/60	60±10	80±15	100±15	3,0±0,3	6,0±0,4	8,0±0,2	273±25	740±30	640±30
20/80	18±5	24±5	28±2	0,33±0,07	3,5±0,5	4,5±0,5	260±20	715±20	650±20
5/95	4±1	8±1	11±1	0,28±0,07	2,0±0,05	2,8±0,1	240±20	720±20	770±30

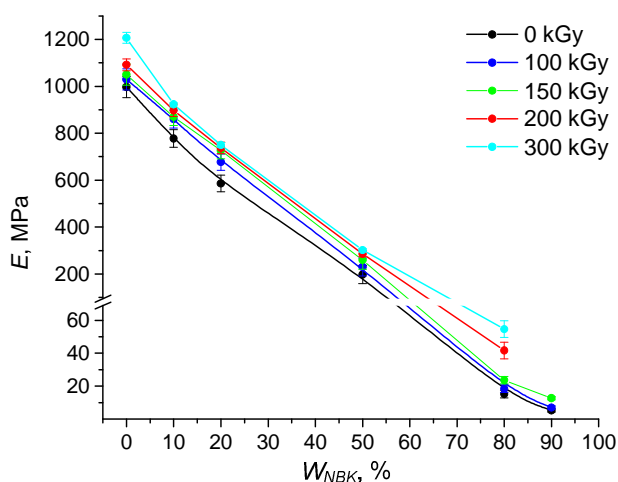
Tecēšanas deformācijas un stinguma moduļa izmaiņas apstarotām kompozīcijām norāda uz materiālu zemāku deformējamību tecēšanas apgabalā. Ar JS modificētiem kompozītiem ir zemākas laukuma vērtības zem $\sigma(\varepsilon)$ līknes daļas līdz tecēšanai, salīdzinot ar neapstarotu kompozīciju rādītājiem, kas liecina par zemāku sagrūšanas enerģiju tecēšanas apgabalā. Radiācijķīmiski nemodificētām ABPE/EPDM kompozīcijām ar EPDM saturu > 40 m.% raksturīgas zemas deformatīvās īpašības (strauji nokrītas sagraušanas deformācijas ε_s un sprieguma σ_s vērtības), palielinoties nevulkanizētā EPDM saturam kompozītā, kam raksturīga neelastīga deformējamība. To nosaka nesakārtota garo makromolekulu ķēžu izkliede amorfajā fāzē. ABPE/EPDM kompozīciju modificēšana ar JS līdz 150 kGy būtiski uzlabo mehāniskās īpašības.

Kompozīcijai ar EPDM saturu 80 m.% sagraušanas deformācija palielinās 2,5 reizes, bet sagraušanas spriegums palielinās vidēji 5 reizes (σ_s pieaug no $0,6\pm 0,2$ MPa līdz $3\pm 0,5$ MPa), palielinoties JS dozai no 0 līdz 100 kGy.

Neapstarotām ABPE/NBK kompozīcijām ar elastomēra saturu 10–50 m.% $\sigma(\varepsilon)$ līknes uzrāda ABPE raksturīgu pārliekuma maksimumu, kas apstarotām kompozīcijām saglabājas tikai pie NBK komponenta satura 10–20 m.% (sk. 1. pielikuma 1.3. un 1.4. attēlu). ABPE/NBK 50/50 kompozīcijai jau pie $D_{abs} = 100$ kGy raksturīga pārliekuma izzušana.

To var skaidrot ar šķērssienu veidošanos NBK amorfās fāzes un ABPE amorfās-kristāliskās fāzes robežvirsmā, tā kā abi komponenti ir līdzīgās komponentu attiecībās, kas ietekmē kopējo kompozīcijas fāzu morfoloģijas maiņu (sk. 1. pielikuma 1.4. attēla 1–5 līknes).

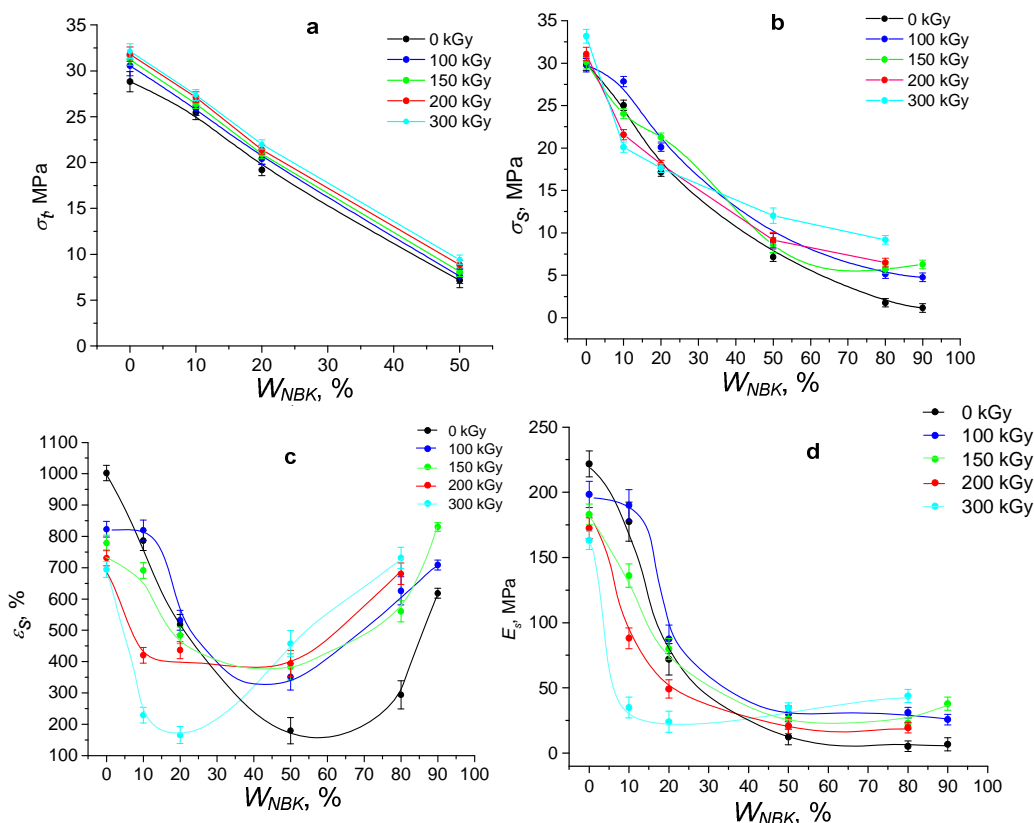
Radiācijķīmiski modificētas ABPE/NBK kompozīcijas elastības modulis pieaug, palielinoties NBK saturam kompozīcijā un palielinoties JS absorbētajai dozai līdz 300 kGy. Tas norāda uz starpmolekulāru šķērssienu veidošanos ABPE-NBK robežvirsmā. Kompozīcijām ar NBK saturu 10, 50 un 80 m.% E vērtības pie 300 kGy dozas pieaug 1,2; 1,3 un 3,7 reizes, salīdzinot ar neapstarotu kompozīciju radītājiem (sk. 3.3. attēlu).



3.3. att. ABPE/NBK kompozīcijas elastības modulis E atkarībā no W_{NBK} satura; JS absorbētā doza $D_{abs} = 0$ kGy (●); 100 kGy (●); 150 kGy (●); 200 kGy (●); 300 kGy (●)

Tecēšanas spriegums kompozīcijai ar NBK saturu 50% pie $D_{abs} = 150$ un 300 kGy palielinās par 12 un 30%. Tas liecina par stiprības palielināšanos, salīdzinot ar ABPE/EPDM 50/50 kompozīciju, kur σ_t pie $D_{abs} = 150$ kGy palielinājās tikai par 8%. Tecēšanas deformācija kompozīcijām ar NBK saturu 10-20 m.% ir līdzīga kā 100% ABPE ($\varepsilon_t = 8,5\pm 0,7\%$). Pie NBK satura 50 m.% ε_t palielinās līdz $11\pm 1\%$ un $20\pm 0,5\%$, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 150 un 300 kGy.

Neapstarotām ABPE/NBK kompozīcijām sagraušanas sprieguma un stigrības moduļa vērtības samazinās, palielinoties NBK saturam kompozītā (sk. attēlus 3.4. **b** un **d**). Sagraušanas spriegumi ABPE/NBK ar NBK saturu >50% uzrāda augstākas robežvērtības nekā ABPE/EPDM kompozīcijām. Piemēram: pie NBK satura 80 m.% σ_s vērtība ir 5 reizes lielāka nekā atbilstošai kompozīcijai ar EPDM komponentu. Tas ietekmē arī stigrības moduļa pieaugumu.



3.4. att. ABPE/NBK kompozīciju stiprības īpašības atkarībā no W_{NBK} % satura: tecēšanas spriegums σ_t (a); sagraušanas spriegums σ_s (b); sagraušanas deformācija ϵ_s (c), stigrības modulis E_s (d); JS absorbētās dozas $D_{abs} = 0$ kGy (●); 100 kGy (●); 150 kGy (●); 200 kGy (●); 300 kGy (●)

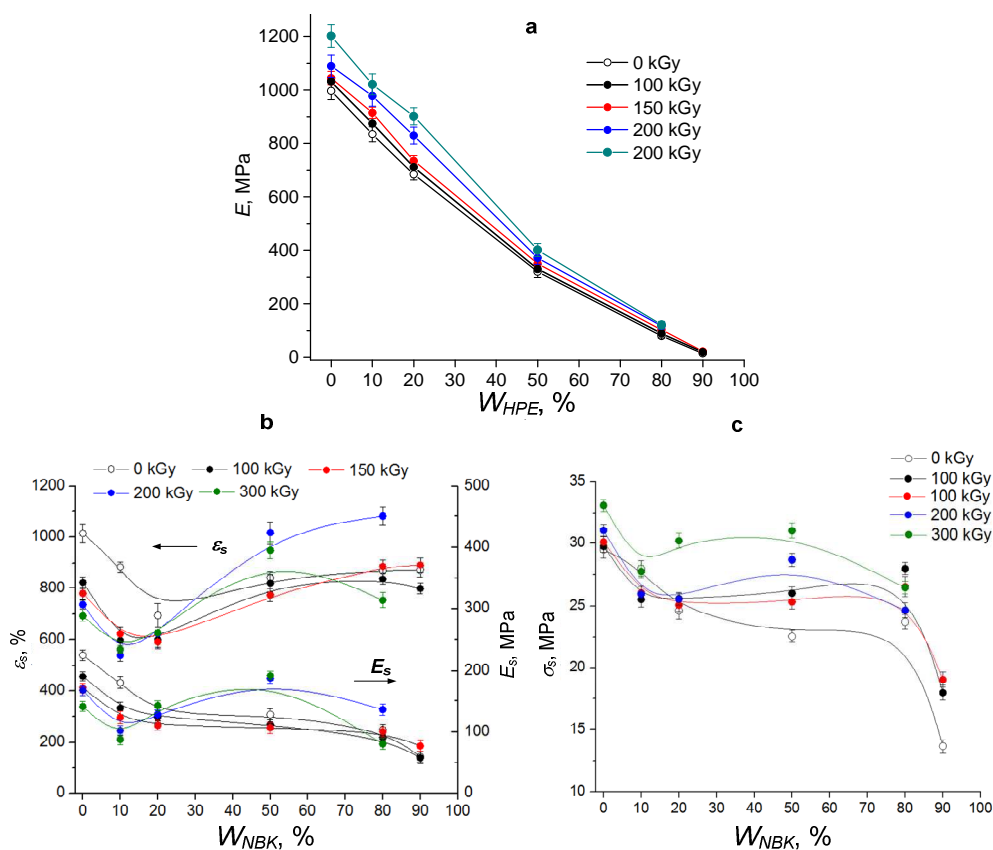
Apstarotām ABPE/NBK kompozīcijām ar NBK saturu 10-20 m.% raksturīgas proporcionāli augstas σ_s vērtības, salīdzinot ar neapstarotām kompozīcijām. Turklāt sagraušanas deformācijas vērtības saglabājas tādas pašas kā neapstarotām kompozīcijām – tas norāda uz kompozīciju stingrības palielināšanos. Jāpiebilst, ka ABPE/NBK kompozīcijām pie akrilnitrila satura 24–30 m.% raksturīga „trauslās” fāzes veidošanās ar mazu NBK fāzes saturu [60]. Tas ļauj skaidrot sagraušanas deformāciju ϵ_s krasu pazemināšanos pie NBK satura 10–20 m.%, palielinoties JS absorbētai dozi. It īpaši tas novērojams pie $D_{abs} = 300$ kGy, kur ϵ_s kompozīcijām ar NBK saturu 10–20 m.% ir 3,5–3,2 reizes zemākas, salīdzinot ar neapstarotām kompozīcijām.

To ietekmē ne tikai šķērssaistīšanās, par ko arī liecināja elastisko īpašību izmaiņas, bet sagrūšanas morfoloģija plastiskās deformācijas apgabalā. To var skaidrot ar daļēju makromolekulu trūkšanu JS ietekmē pie $D_{abs} > 150$ kGy.

Kompozīcijām ar NBK saturu >20 m.%, makromolekulu šķērssaistīšanās ietekmē būtisku ε_s , σ_s un E_s vērtību pieaugumu, palielinoties JS absorbētai dozi.

Sagraušanas deformācijas kompozīcijai ar NBK saturu 50 m.% palielinās 2-2,8 reizes, bet kompozīcijai ar NBK saturu 80 m.% ε_s palielinās 2,7- 4,4 reizes, palielinoties absorbētai dozi no 0 līdz 150-300 kGy.

Radiācijķīmiski modificētu ABPE/HPE kompozīciju raksturīgās sprieguma-deformācijas raksturlielumu izmaiņas apkopotas 3.5. attēlā.



3.5. att. ABPE/HPE kompozīcijas stiprības īpašības atkarībā no W_{HPE} % satura: elastības modulis E – a; sagrūšanas deformācija ε_s un stigrības modulis E_s – b; sagrūšanas robežspriegums σ_s – c; JS absorbētās dozas $D_{abs} = 0$ kGy (○); 100 kGy (●); 150 kGy (●); 200 kGy (●); 300 kGy (●)

ABPE/HPE kompozīcijām ar HPE saturu 50 un 80 m.% E vērtība ir 1,7 un 5 reizes lielākas, nekā ABPE/NBK kompozīcijām. E vērtības attiecīgi ABPE/HPE 50/50 un 20/80 kompozīcijām palielinās 1,2 un 1,5 reizes, palielinoties JS absorbētai dozi no 0 līdz 300 kGy (sk. 3.5. a attēlu).

ABPE/HPE kompozīcijām raksturīga izteiktāka pāreja no elastiskās uz tecēšanas deformāciju pie HPE satura 10-50 m.%, salīdzinot ar nevulkanizētus kaučukus (EPDM vai NBK) saturošām kompozīcijām. Tecēšanas spriegums σ_t samazinās 2,3 reizes, palielinoties HPE saturam kompozīcijā līdz 50 m.%, salīdzinot ar 100% ABPE. Kakliņa attīstīšanās tecēšanas apgabalā veicina deformācijas nostiprināšanos (makromolekulu orientāciju) līdz deformācijai $\varepsilon_s = 870 \pm 30$ %. Par to liecina sprieguma-deformācijas līkņu augšupejošais raksturs, kas ir daudz izteiktāks, nekā ABPE/NBK kompozīcijām. σ_t vērtības pie HPE satura 20 m.% un 50 m.% ir 1,2 un 1,7 reizes lielākas nekā NBK saturošām kompozīcijām. Tas norāda uz HPE saturošā kompozītmateriāla augstāku stiprību. ABPE/HPE kompozīcijām (līdzīgi kā 100% ABPE) σ_t vērtības pieaug par 7–15 %, palielinoties D_{abs} no 0 līdz 300 kGy (sk. 3.5. c attēlu).

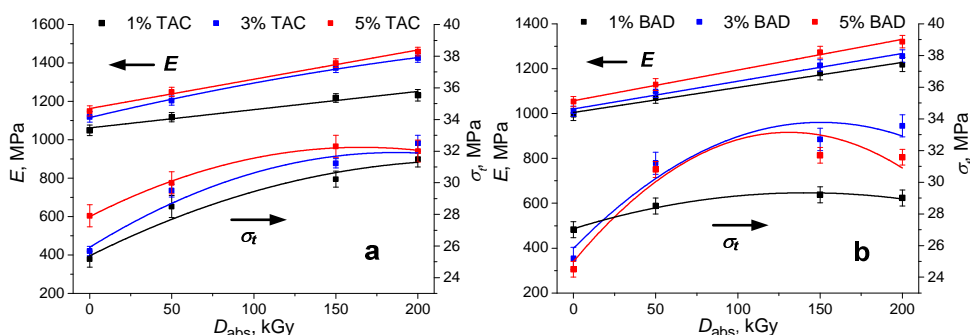
Salīdzinot stiprības parametrus ar tiem, kas noteikti nitrila-butadiēna kaučuku saturošām kompozīcijām, sagraušanas sprieguma (σ_s) pieaugums kompozīcijām ar HPE ir būtiski lielāks, nekā tecēšanas spriegumam. Turklāt šī tendence pastiprinās, pieaugot HPE saturam kompozītā. Piemēram: kompozīcijām ar HPE saturu 20; 50 un 80 m.% sagraušanas robežspriegums (σ_s) ir 1,4; 3 un 13 reizes lielāks nekā kompozīcijām, kur dispersās fāzes komponents ir nitrila-butadiēna kaučuks (sk. 3.5. c attēlu).

Jonizējošā starojuma ietekmē var novērot būtisku stiprības pieaugumu – sagraušanas robežsprieguma vērtības kompozīcijām ar HPE saturu 20 un 50 m.% palielinās 1,3 un 1,5 reizes, pieaugot JS absorbētai dozai no 0 līdz 300 kGy. Jāatzīmē, ka tas ir lielāks sagraušanas sprieguma pieaugums JS ietekmē nekā 100% ABPE. Tas norāda uz makromolekulu šķērssaistīšanos ABPE un HPE amorfo fāžu robežvirsmā. Par to arī liecina sagraušanas deformācijas samazināšanās šīm kompozīcijām, palielinoties JS absorbētai dozai no 0 līdz 300 kGy (sk. 3.5. c attēlu). Var novērot būtisku sagraušanas deformācijas pieaugumu, palielinoties starojuma dozai un pieaugot HPE saturam kompozīcijā.

Tas ir zināms fakts, ka jonizējošā starojuma iedarbībā elastomēru makromolekulas veido telpiski šķērssaistītu struktūru (to šķērssaistīšanās radiācijķīmiskais iznākums ir būtiski lielāks nekā saišu trūkšanas, salīdzinot ar poliolefīniem – $G(X)/G(S) > 1$), kas nosaka būtisku materiāla stiprības pieaugumu. No 3.5. b attēla var redzēt, ka būtiskākais stiprības pieaugums ir kompozīcijai ar HPE saturu 50 m.%. Palielinoties HPE saturam, pie starojuma dozām > 150 kGy var novērot trūkšanas samazināšanos, kas liecina par iespējamu pārnesei procesu esamību. Zināms, ka pie starojuma dozām līdz 150 kGy galvenie procesi ir saistīti ar radikāļu iniciētu C–H un Cl–C saišu trūkšanu un šķērssaišu izveidošanos, taču pie augstākām starojuma dozām var

notikt arī dehalogenēšanās procesi. Salīdzinot kompozīcijas pie $D_{abs} = 150$ kGy ar elastomēru kā dominējošo fāzi, visaugstākie rādītāji ir hlorēto polietilēnu un nitrila-butadiēnu saturošajām kompozīcijām. To nosaka butadiēna nepiesātināto grupu ietekme – nepiesātinātās grupas atvieglo makromolekulu šķērssaistīšanos jau pie relatīvi zemākām starojuma dozām. Turpretī HPE saturošo ABPE kompozīciju šķērssaistīšanos būtiski ierobežo ABPE/HPE fāzu morfoloģija, lai gan kompozīcijām piemīt augstāki stiprības rādītāji kā ABPE/NBK maisījumiem.

ABPE maisījumi ar šķērssaistīšanās promotoriem. ABPE matricā tika ievadīti divi strukturāli atšķirīgi polifunkcionāli šķērssaistīšanās promotori: trialilcianurāts (TAC) un bifenola-dimetakrilāts (BAD). Noteikts, ka šķērssaistīšanās promotoru (TAC, BAD) ievadīšana ABPE matricā būtiski uzlabo stiprības rādītājus, palielinoties promotoru koncentrācijai JS ietekmē. Uz to norāda būtisks stiprības parametru (E , σ_t un σ_s) pieaugums un sagraušanas deformācijas samazināšanās, palielinoties promotoru saturam no 0 līdz 5 m.%, un palielinoties JS absorbētai dozi no 0 līdz 200 kGy. (sk. 3.6. attēlu, 1. pielikuma 1.7. un 1.8. att.)



3.6. att. ABPE kompozīciju ar TAC (a) un BAD (b) elastības moduļa (E) un tecēšanas sprieguma (σ_t) vērtības kā funkcija no JS dozas un promotoru W , % satura kompozīcijā

ABPE/TAC kompozīcijām elastības modulis palielinās no 997 ± 30 MPa līdz 1450 ± 32 MPa (~1,5 reizes), palielinoties TAC saturam no 0 līdz 5 m.% un absorbētai dozi no 0 līdz 200 kGy. Kompozīcijai ar TAC saturu 3 un 5 m.% E vērtība palielinās attiecīgi līdz 1205 ± 30 MPa un 1222 ± 30 MPa jau pie JS absorbētās dozas 50 kGy. Šāds elastības moduļa pieaugums tīram ABPE bija novērojams tikai pēc apstarošanas līdz 300 kGy. Tas norāda uz to, ka TAC promotors darbojas kā efektīvs radiācijas sensibilizators (samazinās apstarošanai nepieciešamā doza, un samazinās arī elektronu paātrinātāja darbināšanai nepieciešamais elektriskās enerģijas patēriņš).

ABPE kompozīcijām ar BAD modifikatoru E vērtības ir nedaudz zemākas nekā kompozīcijām ar TAC – neapstarotām kompozīcijām ar BAD saturu 1, 3 un 5 m.% E ir attiecīgi 995 ± 27 MPa; 1100 ± 23 MPa un 1053 ± 25 MPa, tātad palielinās 1,2-1,3 reizes, pieaugot JS absorbētai dozi no 0 līdz 200 kGy.

Neapstarotām kompozīcijām ar promotoriem σ_f vērtības ir robežas no 24 līdz $28 \pm 0,5$ MPa un palielinās līdz $32-35 \pm 0,5$ MPa, pieaugot JS absorbētai dozai līdz 200 kGy. Pārlikuma maksimuma paplašināšanās tecēšanas apgabalā un tecēšanas deformācijas pieaugums, palielinoties promotoru saturam līdz 3 m.%, norāda uz funkcionālo monomēru iesaistīšanos makromolekulu ķēdē – struktūras sazarošanos, un tiltiņveida radiācijķīmiski iniciētu šķērssaišu veidošanos [118].

Sagraušanas stiprība samazinās, pieaugot JS dozai un promotoru koncentrācijai, kas ir saistīts ar sagraušanas deformācijas samazināšanos, ko ietekmē ABPE makromolekulu kustīguma samazināšanās, veidojoties šķērssaistītai struktūrai. ABPE struktūras sazarošanās, piesaistoties TAC un BAD grupām makromolekulu ķēdei, ietekmē sagraušanas deformācijas jeb trūkšanas pagarinājuma (ε_s) palielinājumu par 100-200%, salīdzinot ar nemodificētu ABPE (skatīt 1. pielikuma 1.7. un 1.8. attēlu).

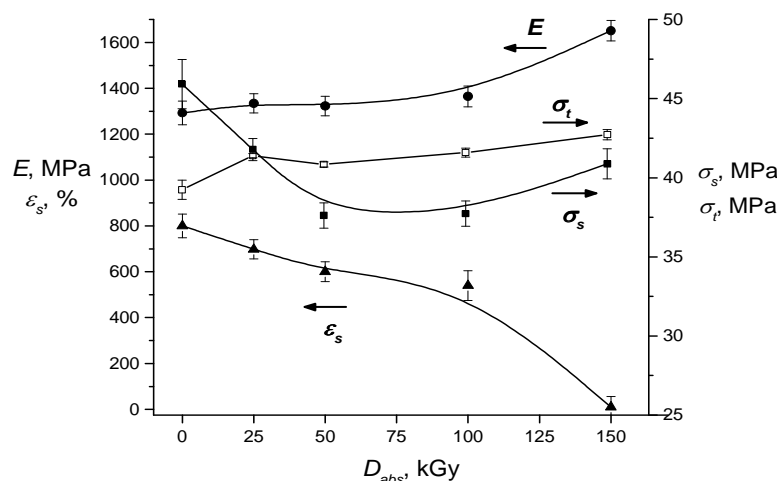
Radiācijķīmiski iniciētās makromolekulu šķērssaistīšanās ietekmē kompozīcijām samazinās sagraušanas deformācija jeb trūkšanas pagarinājums – kompozīcijām ar TAC saturu 1–5 m.% ε_s vērtība samazinās no 10 līdz 12 reizēm (no $1100-1200 \pm 35\%$ līdz vidēji $200-100 \pm 25\%$), bet kompozīcijām ar BAD modifikatoru saturu 1-3 m.% sagraušanas deformācija samazinās vidēji tikai 3 reizes (ε_s vērtība samazinās līdz $500-400 \pm 30\%$), palielinoties JS absorbētai dozai no 0 līdz 200 kGy.

ABPE/BAD kompozīciju ε_s augstākas vērtības skaidrojamas ar makromolekulu kustīguma palielināšanos, veidojoties BAD tiltiņveida grupām šķērssaistītajā ABPE telpiskajā režģī. Piemēram, kompozīcijām ar TAC saturu 3 m.% ε_s vērtība samazinās par 62; 80 un 91 %, palielinoties JS dozai no 0 līdz 50; 150 un 200 kGy, kur kompozīcijai ar 3 m.% BAD šis samazinājums sastāda 35; 57 un 62 m.%. Tātad var secināt, ka optimālā promotoru koncentrācija ir 3 m.%. TAC galvenā priekšrocība ir būtiska starošanas laika samazināšana. Ievadot, lielāku daudzumu BAD promotora, ir iespējama ABPE plasticitātes uzlabošana

3.1.2. Polipropilēna – elastomēru kompozīciju mehāniskās īpašības

Pētījumā izmantots izotaktiska polipropilēna (PP) homopolimērs ar vidējo kristāliskuma pakāpi $\chi_c = 44$ %. Nemodificēta 100% PP un apstarota līdz JS absorbētām dozām 25–150 kGy raksturīgās $\sigma(\varepsilon)$ līknes parādītas 2. pielikuma 2.1. attēlā, vidējie stiepes īpašību raksturlielumi apkopoti 3.7. attēlā.

Salīdzinot ar ABPE, PP uzrāda augstākus stiprības parametrus: tecēšanas spriegums $\sigma_t = 39 \pm 1$ MPa, kas ir 1,3 reizes lielāks, nekā ABPE, tecēšanas deformācija ir $9,5 \pm 0,5\%$ (būtiski neatšķiras no ABPE), sagraušanas sprieguma vērtība ir 1,6 reizes lielāka, nekā ABPE ($\sigma_s = 45 \pm 2$ MPa), bet sagraušanas deformācija ($\varepsilon_s = 800 \pm 30\%$) – 1,2 reizes mazāka, nekā ABPE.



3.7. att. PP bāzes materiāla stiprības-deformācijas parametri atkarībā no JS absorbētās dozas: ● – elastības modulis (E), ▲ – sagraušanas deformācija (ε_s), ■ – sagraušanas spriegums (σ_s), □ – tecēšanas spriegums (σ_t)

Ar elektroniem apstarotam PP pakāpeniski palielinās tecēšanas spriegums un elastības modulis, bet būtiski samazinās trūkšanas pagarinājums, palielinoties JS dozai no 0 līdz 150 kGy.

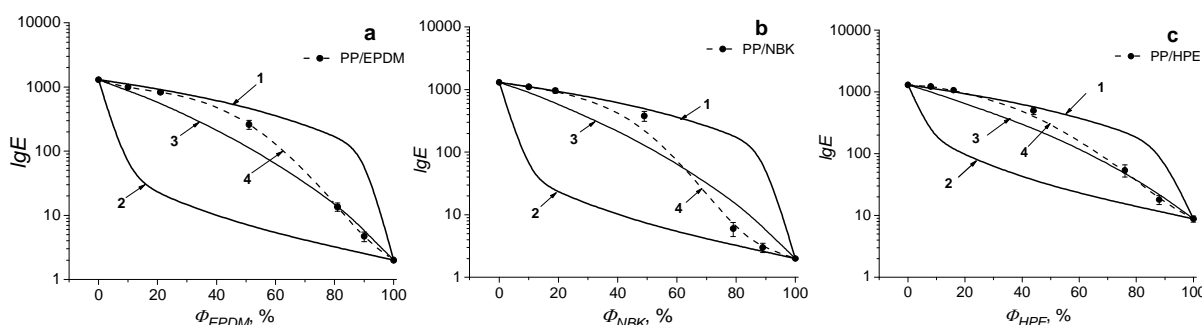
PP trūkšanas pagarinājums samazinās par vidēji 100% jau pēc apstarošanas līdz 25 kGy, bet pie starojuma dozas $D_{abs} = 100$ kGy – vidēji par 250%. Pēc apstarošanas līdz 150 kGy PP zaudē deformatīvo noturību uzreiz pēc kakliņa izveidošanās – tecēšanas spriegums palielinās par 7%, taču sagraušanas deformācija pazeminās līdz $10 \pm 2\%$. Tas atbilst deformācijas apgabalam pie maksimālās tecēšanas deformācijas, kas ir 1,5 reizes zemāka, nekā apakšējā deformācijas robeža pēc kakliņa attīstīšanās ($17 \pm 1\%$).

Līdz $D_{abs} = 150$ kGy apstarotam PP elastības modulis palielinās 1,3 reizes, salīdzinot ar neapstarotu PP (E pieaug līdz 1650 ± 50 MPa). Tas skaidrojams ar struktūras defektu veidošanos PP kristāliskajā fāzē, palielinoties JS absorbētai dozai > 50 kGy. Minēto iemesla dēļ nemodificētu PP līdz šim nevarēja izmantot kā viedo TNM.

Polipropilēna kompozīcijas ar elastomēriem. Neapstarotiem PP binārajiem maisījumiem PP/EPDM, PP/NBK un PP/HPE novērtētas elastības moduļa izmaiņas atkarībā no elastomēra dispersās fāzes tilpuma satura (Φ , %) maisījumā, izmantojot Hašīna-Štrikmana teorētisko modeli un Deiva vienādojumu (1.6-1.10. un 3.1. vienādojumi).

Kompozīciju teorētiskās K un G moduļu vērtības aprēķinātas, izmantojot eksperimentāli noteiktās E vērtības ($E_{ABPE} = 120$ MPa; $E_{EPDM} = E_{NBK} = 2$ MPa, $E_{HPE} = 8,8$ MPa) un Puasona koeficientus ($\nu_{PP} = 0,35$; $\nu_{EPDM} = \nu_{NBK} = \nu_{HPE} = 0,48$).

Rezultāti apkopoti 3.8. attēlā, kur logaritmiskajās koordinātēs augstākā līkne (1) attiecināta uz PP, kur E vērtība ir 136 reizes lielāka nekā HPE un 600 reizes lielāka nekā EPDM un NBK kopolimēriem; attiecīgi zemākā līkne (2) attiecināta uz elastomēru kā kompozīcijas matricu.



3.8. att. Neapstarotu kompozītu (PP/EPDM – a; PP/NBK – b; PP/HPE – c) eksperimentālās E vērtības kā funkcija $lgE(\Phi)$ no elastomēru tilpuma satura Φ , % maisījumā. Teorētiskās līknes – augstākā (1) un zemākā (2) elastības moduļa robežas, aprēķinātas no Kenera vienādojumiem; teorētiskā lgE līkne, aprēķināta no Deiva vienādojuma (3); eksperimentālā lgE līkne (4)

Kompozīcijām pie elastomēru tilpuma satura 8-21 %, kas atbilst 10-20 m.%, eksperimentāli noteiktās elastības moduļa vērtības gandrīz pilnībā sakrīt ar Hašina–Štrikmana augšējo robežu. Tas skaidrojams ar augsto PP komponenta fāzes saturu.

lgE vērtības kompozīcijām ar PP/EPDM, PP/NBK un PP/HPE komponentu attiecību 50/50 m.% ($\Phi = 49$; 50 un 44%) ir 4,3; 1,6 un 1,4 reišu zemākas, nekā augstākā komponenta (PP) matricas definētās lgE robežas (3.8. a-c attēla līknes 1) un 9,8; 9,8 un 9,3 reišu zemākas nekā elastomēra matricas definētās robežas (3.8. a-c attēla līknes 2). Tas norāda uz atšķirīgu fāzu morfoloģiju PP kompozīcijām, mainoties elastomēru sastāvam ar atšķirīgiem elastomēriem.

Eksperimentālās lgE vērtības uzrāda fāzu inversiju pie elastomēru satura ≥ 50 m.%, kas nebija raksturīgi maisījumiem ar ABPE. Šī tendence ir izteikta PP/NBK kompozīcijai, palielinoties NBK saturam no 50 līdz 10 m.%, un samazinās, mainoties dispersai fāzei no NBK uz HPE un EPDM. Par atšķirīgu fāzu morfoloģiju liecina arī eksperimentālo moduļa vērtību salīdzinājums ar līkni, kas aprēķināta no Deiva vienādojuma – lgE vērtības PP kompozīcijām ar EPDM, NBK un HPE saturu 50 m.% ir par 58; 67 un 50% augstākas nekā aprēķinātās no Deiva vienādojuma (sk. 3.8. attēla. a-c līknes 3).

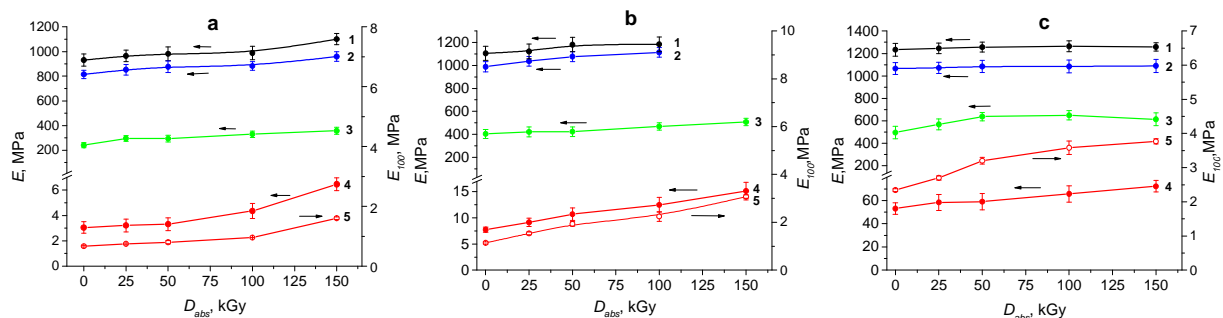
Ir novērojama sakarība starp kompozīciju elastības moduļa un spriegumu-deformācijas raksturlieluma izmaiņām kompozīcijām ar atšķirīgu elastomēru sastāvu. Neapstarotu PP elastomēru kompozīciju stiprības-deformācijas līknes raksturotas 2. pielikuma 2.1. attēlā (**a** – PP/NBK, **b** – PP/NBK, **c** – PP/HPE).

Kompozīciju īpašības pakāpeniski mainās no termoplastiskam polimēram raksturīgām pie elastomēru satura līdz 50 m.% uz daļēji kristāliskam elastomēram (PP/HPE) un nevulkanizētiem kaučukiem raksturīgām (PP/EPDM, PP/NBK), palielinoties elastomēru saturam līdz 80-90 m.%.

PP/HPE kompozīcijām deformācijas maiņa pie HPE satura 10-50 m.% ir līdzīga kā PP ar izteiktu pāreju uz tecēšanas apgabalu, un deformācijas nostiprināšanos līdz paraugu trūkšanai (sk. 2. pielikuma 2.2. **c** attēlu.). Tas skaidrojams ar būtisku PP matricas ietekmi uz kompozīciju stiprības īpašībām pie elastomēru satura 10-50 m.%. PP/EPDM kompozīcijām pārlikuma maksimums pie tecēšanas pakāpeniski samazinās un izzūd pie EPDM satura >20 m.%. PP/NBK kompozīcijām ar NBK saturu 10-50 m.% raksturīga sagrūšana tūlīt pēc kakliņa izveidošanās, kas liecina par zemu komponentu savietojamību (sk. 2. pielikuma 2.2. **b** attēlu). Var secināt, ka PP matricas ietekme uz fāzu morfoloģiju ir daudz lielāka PP/HPE kompozīcijām nekā kompozīcijām ar nevulkanizētiem kaučukiem. Tas liecina par palielinātu HPE un PP fāzu mijiedarbību, salīdzinot ar PP/EPDM un īpaši PP/NBK kompozīcijām.

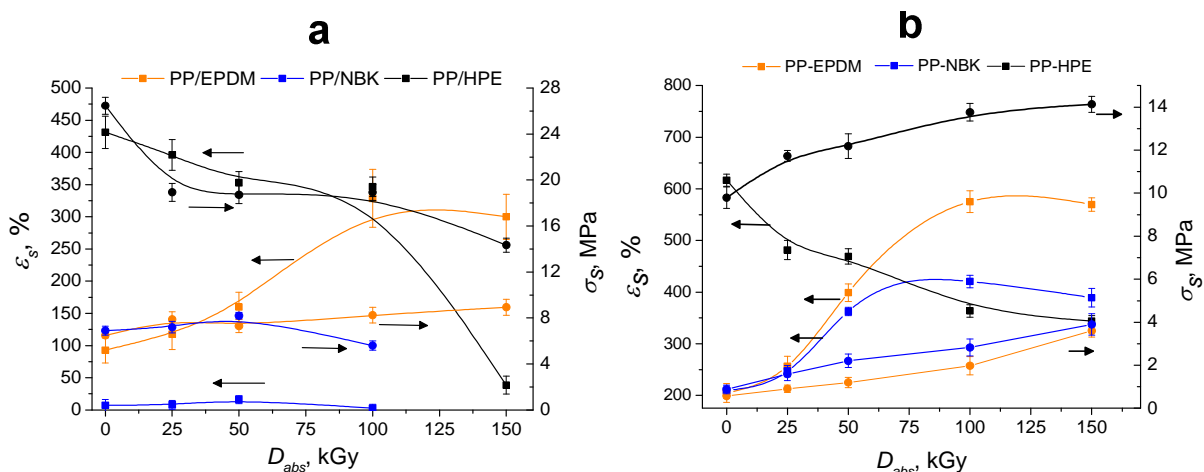
Jonizējošā starojuma inducētās izmaiņas PP-elastomēru kompozīcijās būtiski ietekmē kompozīciju fāzu morfoloģiju, mainoties elastomēra sastāvam un komponentu attiecībai maisījumā. Radiācijķīmiski modificētu PP/EPDM, PP/NBK un PP/HPE kompozīciju ar elastomēru saturu 10-80 m.% elastības moduļa izmaiņas pēc apstarošanas līdz 0-150 kGy, parādītas 3.9. **a-c** attēlos. Kompozīciju raksturīgās $\sigma(\varepsilon)$ līknes apkopotas 2. pielikuma attēlos 2.3.-2.5.

Radiācijķīmiski modificētu PP kompozīciju elastības moduļa pieaugums kļūst lielāks, palielinoties elastomēru saturam kompozīcijās. Apstarotām kompozīcijām ar elastomēru saturu 10-20 m.%, palielinoties JS absorbētajai dozai E , palielinājums sasniedz tikai 1-1,2 reizes, bet, palielinoties JS absorbētajai dozai no 0 līdz 150 kGy, pie elastomēru satura 80 m.% E vērtība palielinās 1,4-2,1 reizes.



3.9. att. Radiācijķīmiski modificētu kompozīciju (PP/EPDM – a; PP/NBK – b; PP/HPE – c) ar komponentu saturu m.%,: 10/90 (1), 20/80 (2), 50/50 (3), 20/80 (4); elastības moduļi E un kompozīciju ar komponentu saturu 20/80 m.% moduļi pie 100% deformācijas (E_{100}) atkarībā no JS absorbētās dozas

Jāatzīmē, ka par elastomēru makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāti liecina moduļa pie 100% deformācijas (E_{100} , MPa) pieaugums, kas kompozīcijām ar EPDM, NBK un HPE saturu 80 m.% palielinās 2,4; 3,1 un 1,6 reizes, palielinoties apstarošanas dozi līdz 150 kGy. No tā var secināt, ka makromolekulu šķērssaistīšanās elastomēru amorfajā fāzē palielinās, pieaugot nepiesātināto grupu saturam, kā tas ir NBK, salīdzinot ar PP/EPDM kompozīcijām. Uz to arī norāda stiprības rādītāju izmaiņas, kas kompozīcijām ar izteiktāko fāzu morfoloģijas maiņu (komponentu saturs 50/50 m.% un 20/80 m.%) salīdzinātas 3.10. att..



3.10. att. Radiācijķīmiski modificētu PP/EPDM, PP/NBK, PP/HPE kompozīciju (komponentu saturs: a – 50/50 m.%, b – 20/80 m.%) sagraušanas deformācijas (ϵ_s) un sagraušanas sprieguma (σ_s) izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas

PP kompozīcijām ar EPDM raksturīga pāreja no termoplasta uz šķērssaistītu kaučukveida elastomēru, palielinoties EPDM saturam kompozīcijā un palielinoties JS absorbētai dozi. PP/EPDM 50/50 kompozīcijai pie $D_{abs} > 50$ kGy izzūd pārlicums tecēšanas maksimumā, ko ietekmē EPDM makromolekulu šķērssaistīšanās intensitātes palielināšanās PP-EPDM robežfāzē.

PP/EPPDM pie komponentu satura 50/50 m.% sagraušanas spriegums σ_s palielinās 1,4 reizes, un sagraušanas deformācija ε_s palielinās 3 reizes, pieaugot JS absorbētai dozai no 0 līdz 150 kGy. Palielinoties EPDM saturam līdz 80 m.% un palielinoties JS absorbētai dozai līdz 150 kGy, kompozīcija uzrāda vulkanizēta kaučuka īpašības, – deformācijas spriegums palielinās 6,3 reizes, bet ε_s – palielinās 2,8 reizes, salīdzinot ar nevulkanizētas PP/EPDM 20/80 rādītājiem.

Tas ir vidēji 2 reizes mazāks pieaugums, salīdzinot ar ABPE/EPDM kompozīciju, kur apstarošana iniciē makromolekulu šķērssaistīšanos arī ABPE amorfajā fāzē pie $D_{abs} = 150$ kGy, kur PP matricā struktūras defekti kristālītu segmentos traucē PP makromolekulu šķērssaistīšanos amorfajā fāzē pie $D_{abs} > 50$ kGy.

PP/NBK stiprības-deformācijas līknes uzrāda divfāzu morfoloģiju kompozīciju diapazonā ar NBK saturu 10-50 m.%, turklāt radiācijas inducētās izmaiņas PP aglomerātu frakcijā pasliktina kompozīta kopējās īpašības. Uz to norāda paraugu sagrūšana pie spriegumiem zem tecēšanas apgabala, pie $D_{abs} > 50$ kGy. PP/NBK komponentu nesavietojamības dēļ pie NBK satura 50 m.% nav novērojams būtisks stiprības rādītāju pieaugums JS ietekmē – tā pie $D_{abs} = 100$ kGy ε_s palielinās tikai 2 reizes. PP/NBK 20/80 kompozīcijai σ_s pieaug 4 reizes, bet ε_s – 1,9 reizes, palielinoties JS dozai no 0 līdz 150 kGy. Tas ir 1,3 reizes lielāks stiprības pieaugums pie $D_{abs} = 150$ kGy, salīdzinot ar ABPE/NBK 20/80 kompozīcijas rādītājiem, kur sagraušanas deformācija arī palielinājās vidēji 2 reizes. Tas liecina par PP ieslēgumu „pastiprinošu” (strukturējošu) ietekmi uz PP/NBK 20/80 m.% kompozīcijas īpašībām (sk. 3.4. **b** attēlu un 3.10. attēlu).

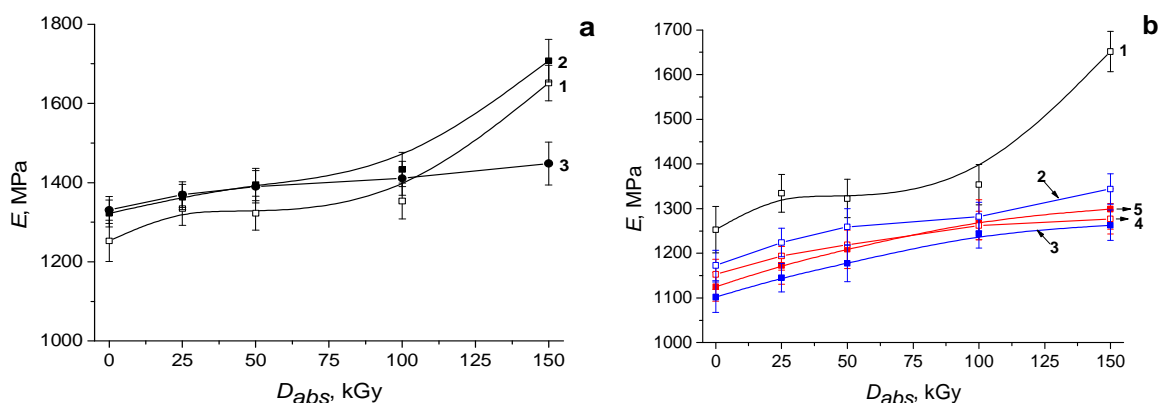
PP/HPE kompozīcijas uzrāda atšķirīgu deformācijas raksturu pēc apstarošanas ar JS starojumu, salīdzinot ar PP/EPDM un PP/NBK maisījumiem, ko nosaka atšķirīga PP un HPE amorfo un kristālisko segmentu starpfāzu morfoloģija. No PP/HPE $\sigma(\varepsilon)$ līknēm redzams, ka radiācijķīmiski modificētām kompozīcijām pie HPE satura 10-20 m.% elastomēra ieslēgumi PP matricā traucē makromolekulu orientāciju. Tas izpaužas kā materiāla sagrūšana pie tecēšanas sprieguma, kas skaidrojams ar HPE ieslēgumu traucējošu ietekmi uz PP makromolekulu konformācijas maiņu. Šīm kompozīcijām raksturīga sagrūšana tūlīt pēc kakliņa izveidošanās pie σ_t vērtībām, kas 1,3 reizes pārsniedz nestarotu kompozīciju rādītājus (skat. 2. pielikuma 2.5. **a-b** līknes).

Palielinoties HPE saturam līdz 50 m.%, JS inducētās izmaiņas PP/HPE amorfās-kristāliskās robežfāzēs ietekmē σ_t un σ_s vērtību samazināšanos, palielinoties JS absorbētai dozai.

Līdz $D_{abs} = 100$ kGy apstarotām kompozīcijām saglabājas relatīvi augstas sagraušanas deformācijas robežās no $430 \pm 25\%$ līdz $350 \pm 30\%$. Kompozīciju ar HPE saturu 20 m.% $\sigma(\varepsilon)$ izmaiņas norāda uz šķērssaistīto HPE makromolekulu stiprības pieaugumu – kompozīcijām palielinās deformācijas noturība (σ_s pieaug 1,4 reizes un ε_s samazinās 1,8 reizes), palielinoties JS absorbētajai dozai līdz 150 kGy (skatīt 3.10. attēlu). Jāatzīmē, ka sagraušanas sprieguma pieaugums apstarotai līdz 150 kGy PP/HPE 20/80 kompozīcijai ir 4,6 reizes mazāks, nekā tas noteikts PP/NBK kompozīcijai. Tas pamatojams ar NBK makromolekulu augsto šķērssaistīšanās efektivitāti.

Polipropilēna maisījumi ar šķērssaistīšanās modifikatoriem. Novērtēta polifunkcionālo šķērssaistīšanās promotoru (TAC, BAD un TMPTA) ietekme uz radiācijķīmiski modificēta PP stiprības-deformācijas $\sigma(\varepsilon)$ raksturlielumiem pie modifikatoru satura 1-3 m.% (sk. 2. pielikuma. 2.6.–2.8. attēlu).

Noteikts, ka TAC un akrilātu (BAD, TMPTA) monomēru ievadīšana atšķirīgi ietekmē PP matricas deformatīvās īpašības. Kompozīciju elastības moduļa un tecēšanas robežsprieguma izmaiņas pie $D_{abs} = 0-150$ kGy parādītas 3.11. un 3.12. att.



3.11. att. Radiācijķīmiski modificētu PP kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoriem elastības moduļa izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas; a – PP/TAC kompozīcijas (TAC saturs: 0 (1); 1 (2) un 3 (3) m.%), b – PP/BAD (BAD saturs 0 (1); 1(2); 3 (3) m.%) un PP/TMPTA kompozīcijas (BAD saturs 0 (1); 1(4); 3 (5) m.%)

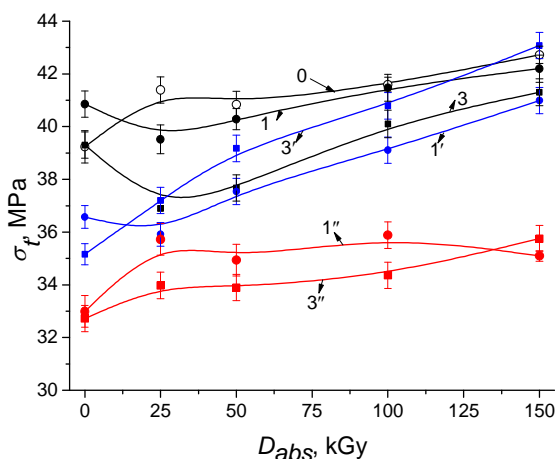
Nestartotām PP/TAC kompozīcijām elastības moduļa vērtības ir vidēji par 8% lielākas, nekā tīram PP un palielinās par 9,8 % (E mainās no 1330 ± 50 MPa līdz 1440 ± 60 MPa), palielinoties TAC saturam kompozīcijā no 0 līdz 3 m.% un pieaugot absorbētajai dozai no 0 kGy līdz 150 kGy. Pie TAC satura 1 m.% elastības modulis pieaug līdzīgi kā 100% PP līdz absorbētajai dozai 150 kGy, bet pie TAC koncentrācijas 3 m.% – E vērtība samazinās par 14%, salīdzinot ar 100% PP.

Elastības modulis pazeminās, ievadot PP matricā akrilātu monomērus (BAD un TMPTA) – nestarotām PP/BAD un PP/TMPTA kompozīcijām ar modifikatoru saturu 3 m.% E samazinās par 13% un 11%, – to nosaka struktūras sazarošanās, piepotējoties akrilātu monomēriem PP makromolekulu ķēdei. Pēc apstarošanas līdz 150 kGy, elastības modulis palielinās par 14% un 16 %, kas liecina par stiprības pieaugumu, salīdzinot ar nemodificētu 100% PP.

PP/TAC kompozīcijām tecēšanas spriegums samazinās no vidēji 39 ± 1 MPa līdz $36 \pm 0,5$ MPa, pēc apstarošanas līdz 25 kGy. Tas skaidrojams ar struktūras sazarošanās, makromolekulu ķēdē piepotēto TAC fragmentu ietekmē. Kompozīcijai ar TAC saturu 3 m.% σ_t vērtība palielinās līdz vidēji 42 ± 1 MPa, palielinoties JS dozai no 25–150 kGy (sk. 2. pielikuma 2.6. attēlu).

Neapstarotu PP/BAD un PP/TMPTA kompozīciju tecēšanas sprieguma vērtības samazinās par 8% un 21% (σ_t samazinās no 40 ± 1 MPa līdz 35 ± 1 MPa un 32 ± 1 MPa), palielinoties BAD un TMPTA saturam kompozīcijā līdz 3 m.%, salīdzinot ar nemodificētu 100% PP. Tas skaidrojams ar struktūras sazarošanos, piepotējoties monomēra grupām PP makromolekulu ķēdei in situ – termiskā piepotēšanās komponentu izgatavošanas procesā.

Zemākas σ_t vērtības TMPTA saturošām kompozīcijām skaidrojamas ar modifikatora sazaroto struktūru (trīs akrilāta grupas), salīdzinot ar BAD monomēru, kas satur ar divām metakrilāta grupām aizvietotu difenola (bisfenola) grupu (sk. 3.12. attēlu).



3.12. att. Tecēšanas sprieguma izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas radiācijķīmiski modificētam PP (0) un kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotoru saturu 1 (1, 1', 1'') m.% un 3 (3, 3', 3'') m.%. PP/TAC (1, 3), PP/BAD (1', 3'), PP/TMPTA (1'', 3'')

PP/BAD kompozīcijām tecēšanas spriegums pakāpeniski palielinās, palielinoties JS absorbētai dozai no 0 līdz 150 kGy. Kompozīcijām ar TMPTA tecēšanas spriegums palielinās, pieaugot JS absorbētajai dozai līdz 25 kGy un būtiski nemainās pie $D_{abs} = 50-100$ kGy. Tecēšanas

sprieguma pieaugums pie maksimālās JS absorbētās dozas (150 kGy) ir skaidrojams ar destrukcijas izmaiņām PP kristāliskajā fāzē, šķeloties piepotēto TMPTA fragmentiem, par ko liecina PP/TMPTA sagrūšana pēc kakliņa izveidošanās pie 150 kGy, kur līdz 100 kGy apstarotām kompozīcijām novērojama tecēšanas apgabala paplašināšanās. To var skaidrot ar šķērssaistīto grupu veidošanos starp PP makromolekulu fragmentiem un TMPTA grupām (skatīt 3.12. attēlu un 2. pielikuma 2.8. attēlu). Kompozīcijai ar 3 m.% BAD modifikatoru σ_r vērtība palielinās par 17%, pieaugot JS absorbētai dozei līdz 150 kGy, kas liecina par stiprības pieaugumu.

PP kompozīcijām ar TAC saturu 1 m.% sagraušanas deformācija (ε_s) samazinās 75 reizes, palielinoties JS dozei līdz 150 kGy. To ietekmē saišu trūkšanas un šķērssaistīšanās kvantitatīvais pieaugums, palielinoties JS dozei. Līdzīgi kā ABPE/TAC gadījumā, PP kompozīcijai ar 3 m.% TAC ε_s vērtības samazinās par 19; 24; 43 un 50 %, palielinoties absorbētai dozei no 0 līdz 25, 50, 100 un 150 kGy. Var secināt, ka šīm kompozīcijām šķērssaistīto makromolekulu īpatsvars pārsniedz makromolekulu segmentu trūkšanas īpatsvaru JS ietekmē.

PP kompozīcijām ar promotoriem sagraušanas sprieguma vērtības samazinās, palielinoties JS dozei, ko ietekmē deformācijas samazināšanās, kā arī struktūras sazarošanās, salīdzinot ar tīru PP. No datiem var secināt, ka TAC promotora mehānisms PP un ABPE šķērssaistīšanā ir līdzīgs un augstākā efektivitāte TAC 0-5 m.% diapazonā ir pie 3 m.% TAC.

PP kompozīcijām ar BAD saturu 1 un 3 m.% ε_s samazinās tikai līdz $552 \pm 30\%$ un $522 \pm 25\%$, palielinoties JS dozei līdz 150 kGy. PP kompozīcijai ar 3 m.% TAC sagraušanas deformācija samazinās līdz $430 \pm 250\%$, bet pie TAC satura 1 m.% un TMPTA saturošām kompozīcijām raksturīga sagrūšana tūlīt pēc kakliņa izveidošanās, kas ir lielākas vērtības kā PP/TAC kompozīcijām. To var skaidrot ar BAD plastificējošu ietekmi, kas tika konstatēta arī ABPE/BAD kompozīcijām.

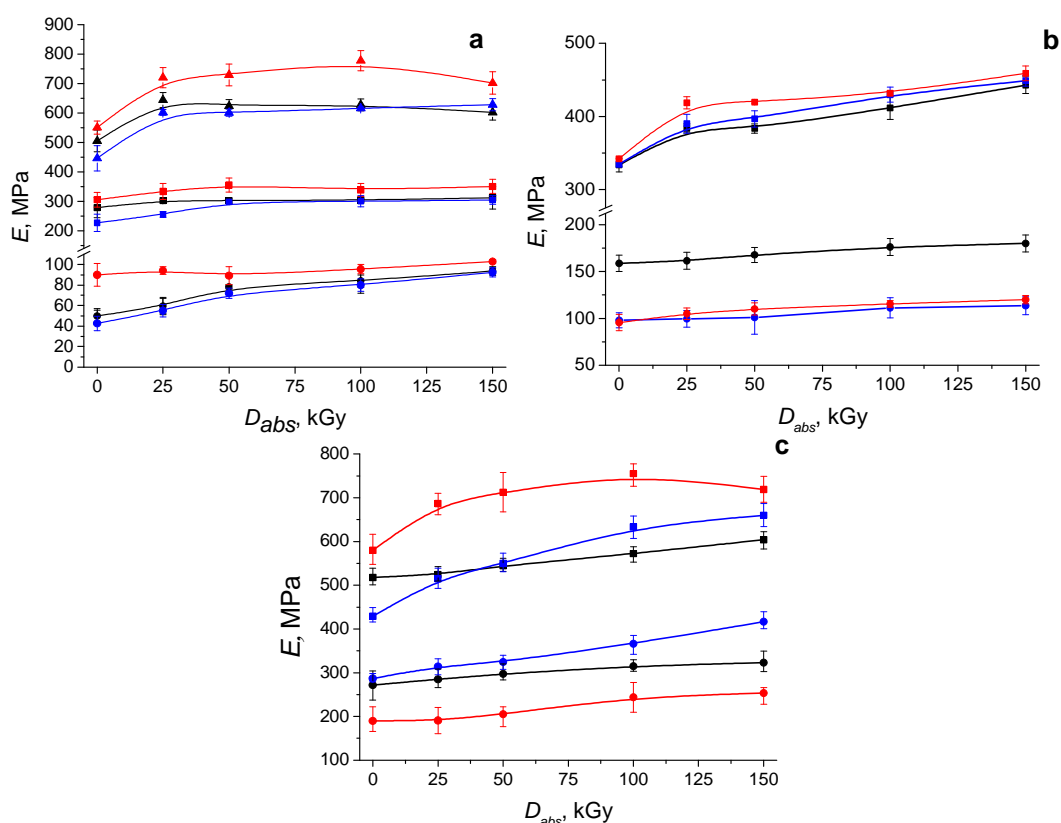
PP/BAD kompozīciju σ_s un ε_s vērtības palielinās, pieaugot BAD saturam un JS absorbētajai dozei no 0 līdz 150 kGy. Salīdzinot ar TAC promotoru, PP/BAD kompozīcijām uzlabojas šķērssaistīšanās efektivitāte jau pie BAD satura 1 m.%. To varētu skaidrot ar BAD piepotēto grupu labāku enerģijas pārnešiem caur aromātiskām grupām (piepotētās BAD grupas absorbē daļu starojuma enerģijas, tādejādi samazinot saišu šķelšanos) un to plastificējošu ietekmi, kas uzlabo kompozīcijas mehāniskās īpašības, īpaši pie JS dozām > 50 kGy.

Polipropilēna ternārie un multifāzu kompozīti veidoti, PP – elastomēru kompozīcijās ievadot akrilātu šķērssaistīšanās promotorus (3 m.% BAD vai 3 m.% TMPTA).

Kā PP-elastomēra matricas izvēlēti maisījumi ar elastomēru saturu 70 m.% (tikai EPDM saturošai kompozīcijai), 50 m.% (atbilst fāzu inversijas apgabalam), kā arī 30 m.%. Visām ternārajām kompozīcijām pievienota stearīnskābe (SS) ar koncentrāciju 1 m.%, rēķinot uz 100% PP/elastomēra matricu. Novērtētas kompozīciju stiprības-deformācijas īpašības bez un ar 3 m.% BAD vai 3 m.% TMPTA promotoru piedevām. Kompozīciju sprieguma-deformācijas līknes apkopotas

3. pielikuma 3.1. – 3.3. attēlā.

Ir novērojama būtiska PP - elastomēra fāzu morfoloģijas ietekme uz elastības moduļa pieaugumu, mainoties elastomēra komponentam secībā no EPDM uz NBK un uz HPE un palielinoties elastomēra komponenta saturam kompozīcijā (3.13. att.).



3.13. att. PP/EPDM (a), PP/NBK (b) un PP/HPE (c) ternāro maisījumu PP/elastomērs/SS (melnās krāsas līknes) un kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoriem – 3 m.% BAD (zilās krāsas līknes) un 3 m.% TMPTA (sarkanās krāsas līknes) elastības moduļa izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas; PP/elastomēra matricas saturs: 70/30 m.% (\blacktriangle ; \blacktriangleleft ; \blacktriangle), 50/50 m.% (\blacksquare ; \blacksquare ; \blacksquare) un 30/70 m.% (\bullet ; \bullet ; \bullet)

Piemēram, neapstarotām kompozīcijām ar PP/NBK matricas saturu 50/50 un 30/70 m.% E vērtība palielinās 1,2 un 3,1 reizes, salīdzinot ar kompozīcijām, kur elastomēra matrica ir EPDM.

Kompozīcijām ar PP/HPE saturu 50/50 m.% elastības moduļa vērtība palielinās 1,9 un 1,5 reizes, salīdzinot ar attiecīgajām PP/EPDM un PP/NBK kompozīcijām. Pie PP/HPE matricas satura 30/70 m.% E vērtība palielinās 5,3 un 1,7 reizes, salīdzinot ar PP/EPDM un PP/NBK kompozīcijām ar komponentu sastāvu 30/70 m.% (skatīt 3.13. attēlu).

Šī tendence saglabājas, ievadot ar SS modificētās kompozīcijās akrilātu monomērus – piemēram, neapstarotām PP/HPE 50/50 m.% kompozīcijām ar 3 m.% TAC un 3 m.% BAD elastības moduļa vērtības ir 1,9 un 1,4 reizes lielākas nekā PP/EPDM 50/50 m.% kompozīcijām.

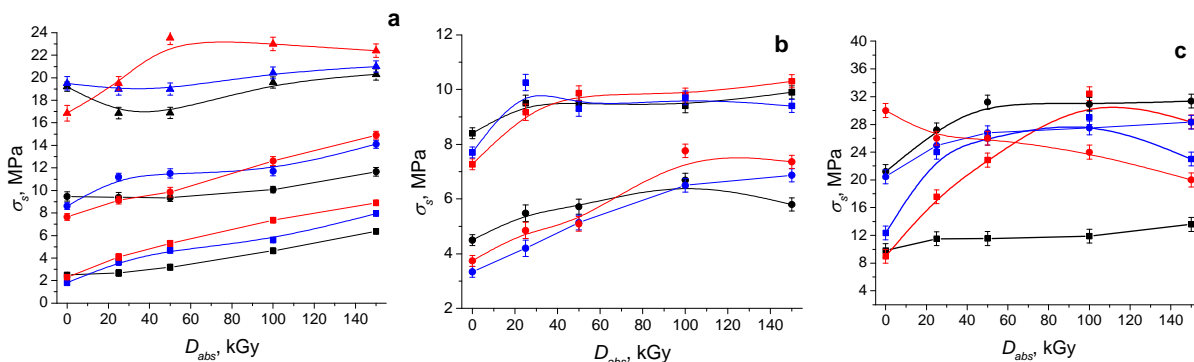
Radiācijķīmiski modificētām PP/EPDM un PP/NBK kompozīcijām elastības modulis būtiski palielinās uzreiz pēc apstarošanas līdz 25 kGy un tālāk pakāpeniski pieaug, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 150 kGy. Ar SS modificētām PP/EPDM kompozīcijām ar PP/EPDM saturu 70/30, 50/50 un 30/70 m.% E vērtība palielinās 1,2; 1,2 un 1,9 reizes, palielinoties absorbētai dozai līdz 150 kGy. Visām pētītajām PP/EPDM, PP/NBK 50/50 un PP/HPE 50/50 multifāzu kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotoru TMPTA (3 m.%) elastības modulis palielinās 1,2 reizes, palielinoties JS absorbētai dozai no 0 līdz 150 kGy.

Ar TMPTA modificētām kompozīcijām piemīt lielākas elastības moduļa vērtības kā nemicētiem vai BAD modifikatoru saturošiem maisījumiem. Piemēram, PP/EPDM, PP/NBK un PP/HPE kompozīcijām ar PP/elastomērs saturu 50/50 m TMPTA šķērssaistīšanās promotora klātienē E vērtības pie $D_{abs} = 150$ kGy ir par 15; 6 un 19 % lielākas, nekā tām, kas nesatur šķērssaistīšanās modifikatoru.

Būtisks elastības moduļa pieaugums novērojams PP/EPDM maisījumiem ar BAD promotoru: kompozīcijām ar PP/EPDM saturu 70/30, 50/50 un 30/70 m.% E vērtība pieaug 1,4; 1,4 un 2,5 reizes, palielinoties JS absorbētajai dozai no 0 līdz 150 kGy. Arī kompozīcijām ar PP/HPE saturu 50/50 un 30/70 m.% pie BAD modifikatora satura 3 m.% novērojams lielāks elastības moduļa pieaugums (1,3 un 1,4 reizes), salīdzinot ar TMPTA modificētām kompozīcijām, palielinoties JS dozai. Elastības moduļa vērtību izmaiņas PP/HPE/BAD kompozīcijām ar HPE saturu 70 m.% strauji palielinās, pieaugot absorbētai dozai, kas izpaužas līdzīgi kā ABPE/BAD kompozīcijām. Strukturālā BAD saderība ar lineārām HPE makromolekulām un fāzu morfoloģijas atšķirība ar EPDM un NBK varētu būt skaidrojums, kādēļ E vērtības ir augstākas PP/HPE kompozīcijām ar BAD modifikatoru, bet zemākas ar sazaroto šķērssaistīšanās promotoru – TMPTA.

Kompozīciju deformatīvo īpašību izmaiņas būtiski ietekmē fāzu morfoloģija, kas mainās gan elastomēru satura, gan modifikatora ietekmē.

Modificēšanas (JS dozas un šķērssaistīšanās promotora) ietekme uz PP multifāzu kompozīciju sagraušanas spriegumiem raksturota 3.14. attēlā.



3.14. att. PP/EPDM (a), PP/NBK (b) un PP/HPE (c) ternāro maisījumu ar 1 m.% SS – PP/elastomērs/SS (melnās krāsas līknes) un kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoriem – PP/elastomērs/SS/BAD (zilās krāsas līknes) un PP/elastomērs/SS/TMPTA (sarkanās krāsas līknes) sagraušanas sprieguma (σ_s) izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas; PP/elastomēra matricas saturs: 70/30 m.% (\blacktriangle ; \blacktriangle ; \blacktriangle), 50/50 m.% (\blacksquare ; \blacksquare ; \blacksquare) un 30/70 m.% (\bullet ; \bullet ; \bullet)

PP/EPDM kompozīcijas īpašības mainās no termoplastam raksturīgām pie PP/EPDM satura 70/30 m.% uz kaučukam raksturīgām – kompozīcijām izzūd pārliedums tecēšanas maksimuma apgabalā, pieaugot EPDM komponenta saturam kompozīcijā.

Kompozīciju ar EPDM saturu 50 un 30 m.% $\sigma(\varepsilon)$ līknes raksturo pāreju no nevulkanizētu kaučuku saturošas uz šķērssaistītas struktūras kompozīciju, palielinoties absorbētai starojuma dozei no 0 līdz 150 kGy – kompozīcijām pakāpeniski palielinās sagraušanas spriegumi un sagraušanas deformācijas. Noteikts, ka PP/EPDM šķērssaistīšanās efektivitāte un attiecīgi kompozīciju stiprības rādītāji pieaug pie relatīvi augstām JS absorbētajām dozām (>50 kGy).

Ar akrilātu promotoriem nemodificētai PP/EPDM kompozīcijai ar komponentu saturu 70/30 m.% sagraušanas deformācija pazeminās 2,1 reizes, bet sagraušanas spriegums palielinās tikai par 3 %, palielinoties absorbētajai dozei līdz 100 kGy un tālāk pazeminās. To nosaka destrukcija PP kristāliskajā fāzē, par ko liecina tecēšanas deformācijas pazemināšanās 1,4 reizes. Ievadot kompozīcijā 3 m.% BAD un TMPTA promotorus, kompozīcijām tecēšanas spriegums pazeminās no $17 \pm 0,7$ MPa līdz $15 \pm 0,5$ MPa un 16 ± 1 MPa – ε_s šīm kompozīcijām samazinās 1,5 un 1,3 reizes, palielinoties absorbētai dozei līdz 100 kGy. To ietekmē makromolekulu šķērssaistīšanās EPDM amorfajā fāzē – palielinoties dozei EPDM amorfās fāzes paplašināšanās, veidojoties šķērssaitēm, ietekmē stiprības pieaugumu un deformācijas nostiprināšanos pie zemākām deformācijām (skatīt 3. pielikuma 3.1. a attēlu).

PP kompozīcijām ar EPDM saturu 30 m.%, stiprības spriegumi palielinās 2,6; 3,3 un 4,2 reizes, salīdzinot kompozīcijas bez promotoriem un ar 3 m.% TAC un ar 3 m.% BAD (σ_s palielinās robežās no $1,8\pm 0,7$ MPa līdz $8,9\pm 0,5$ MPa), palielinoties D_{abs} līdz 150 kGy. Sagraušanas deformācija šīm kompozīcijām palielinās 2,6; 2,6 un 2,8 reizes, palielinoties absorbētai dozai (ϵ_s palielinās robežās no $160\pm 40\%$ līdz $620\pm 30\%$). Jāatzīmē, ka TMPTA un BAD uzrāda līdzīgu ietekmi uz σ_s pieaugumu (stiprības rādītāji palielinās vairāk nekā nemodificētām kompozīcijām – promotoru ietekmē palielinās deformatīvā noturība). Noteikts, ka ar TMPTA modificētām kompozīcijām piemīt mazākas ϵ_s vērtības, kas liecina par kopējās stiprības pieaugumu – TMPTA trīs akrilāta grupas sazarotā struktūrā var efektīvāk veidot šķērssaistes ar nelineārām EPDM makromolekulām, salīdzinot ar lineārā BAD monomēra grupām.

Par TMPTA strukturālo piemērotību PP/EPDM kompozīcijai liecina lielāks sagraušanas sprieguma un deformācijas pieaugums ar TMPTA modificētai PP/EPDM 50/50 m.% kompozīcijai – σ_s vērtības palielinās 1,8 reizes, bet ϵ_s – 2,9 reizes.

Kompozīcijai ar BAD modifikatoru σ_s palielinās tikai 1,6 reizes, bet ϵ_s – 1,2 reizes; nemodificētai kompozīcijai abi rādītāji palielinājās 1,2 reizes (skat. 3.14. attēlu un 3. pielikuma 3.1. attēlu).

Stearīnskābes ievadīšana daļēji samazina iekšējos spraugumus PP un NBK starpfāžu segmentos. Par SS kompatibilizējošu ietekmi liecina stiprības sprieguma pieaugums 1,2 reizes un sagraušanas deformācijas palielinājums 7,5 reizes neapstarotai PP/NBK 50/50 kompozīcijai ar SS, salīdzinot ar nemodificētu PP/NBK 50/50 bināro maisījumu. Pēc apstarošanas iekšējo radikāļu inducēto defektu veidošanās PP robežslānī traucē NBK makromolekulu sašūšanos – sagraušanas deformācija ϵ_s PP/NBK 50/50 samazinās 3,4 reizes, bet σ_s samazinās 1,2 reizes, palielinoties absorbētai dozai no 0 līdz 150 kGy (skatīt 3. pielikuma 3.2. attēlu). Līdzīga sakarība novērojama pēc polifunkcionālo modifikatoru ievadīšanas PP/NBK 50/50 kompozīcijas matricā, kas norāda uz pamatkomponentu (PP un NBK) zemo savietojamību.

Palielinoties NBK saturam PP/NBK matricā līdz 70 m.%, radiācijķīmiskā modificēšana veicina NBK makromolekulu šķērssaistīšanos. Šķērssaistīšanās efektivitāti pastiprina modificēšana ar akrilātu promotoriem TMPTA un BAD – sagraušanas spriegums PP/NBK 30/70 m.% matricas kompozīcijai bez promotora un ar 3 m.% BAD un TMPTA saturošai palielinās 1,5; 2 un 2,1 reizes, bet sagraušanas deformācija ϵ_s palielinās 1,3; 1,8 un 2,1 reizes (ϵ_s palielinās līdz $48\pm 10\%$; $108\pm 25\%$ un $125\pm 29\%$), palielinoties absorbētai dozai no 0 līdz

100 kGy, pie maksimālās (150 kGy) dozas rādītāji nedaudz samazinās, ko ietekmē destrukcijas procesi PP kristāliskajā fāzē.

Stearīnskābes ievadīšana PP/HPE 50/50 m.% maisījumā uzlabo savietojamību PP un HPE fāžu pārklāšanās segmentos, kā rezultātā uzlabojas deformatīvās īpašības plastiskajā apgabalā.

To pastiprina modificēšana ar JS jau pie starojuma dozām 50-100 kGy. Ar SS modificētai neapstarotai PP/HPE 50/50 kompozīcijai 1,4 reizes palielinās sagraušanas deformācija (ε_s palielinās līdz $580 \pm 40\%$), bet 1,2 reizes samazinās sagraušanas spriegums, salīdzinot ar nemodificētu bināro maisījumu. Pēc apstarošanas ar paātrinātiem elektroniem līdz absorbētai dozai 100 kGy, ar SS modificētai PP/HPE 50/50 kompozīcijai 1,2 reizes palielinās tecēšanas spriegums (σ_t palielinās no 15 ± 1 MPa līdz 19 ± 1 MPa), 1,5 reizes palielinās sagraušanas stiprība (σ_s palielinās no 21 ± 1 MPa līdz 31 ± 1 MPa), 1,3 reizes palielinās tecēšanas deformācija (ε_t palielinās no $11 \pm 1\%$ līdz $15 \pm 1\%$), bet sagraušanas deformācija jau pie 25 kGy apstarošanas dozas samazinās 1,8 reizes (ε_s samazinās līdz $320 \pm 60\%$). Tecēšanas apgabala paplašināšanās un stiprības pieaugums, it īpaši deformācijas nostiprināšanās jau pie zemām starojuma dozām, norāda uz makromolekulu šķērssaistīšanos HPE-PP amorfo segmentu robežvirsmā.

BAD promotora ievadīšana PP/HPE 50/50 m.% kompozīcijā būtiski uzlabo makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāti. Neapstarotai kompozīcijai tecēšanas spriegums pazeminās no 15 ± 1 MPa līdz $13,5 \pm 1$ MPa, bet tecēšanas deformācija palielinās līdz $13 \pm 1\%$, salīdzinot ar nemodificētu kompozīciju, ko ietekmē struktūras sazarošanās, „piepotējoties” BAD monomēram. Jau pēc apstarošanas līdz 25 kGy, kompozīcijas σ_t pieaug līdz 18 ± 1 MPa, ε_t palielinās līdz $16 \pm 1\%$, bet stiprības spriegums pieaug līdz 29 ± 1 MPa – tas norāda uz BAD kā radiācijas sensibilizatoru. Tecēšanas spriegums palielinās 1,5 reizes, ε_t palielinās 1,7 reizes (palielinās no līdz $21 \pm 2\%$), σ_s palielinās 1,4 reizes, bet ε_s samazinās 1,9 reizes (samazinās no $640 \pm 30\%$ līdz $330 \pm 40\%$), palielinoties JS absorbētai dozai no 0 līdz 150 kGy. Tecēšanas deformācijas apgabala paplašināšanās liecina par BAD grupu tiltiņveida šķērssaišu veidošanos šķērssaistītās struktūras telpiskajā režģī.

Salīdzinoši, ievadot TMPTA modifikatoru PP/HPE 50/50 m.% maisījumā, kompozīcijai 1,3 reizes palielinās tecēšanas spriegums un 1,2 reizes palielinās sagraušanas deformācija, bet tecēšanas deformācija samazinās 1,2 reizes. Palielinoties dozai līdz 25 kGy, σ_s samazinās 1,5 reizes, bet ε_s – 3 reizes un tālāk palielinās, palielinoties absorbētajai dozai. Tas varētu norādīt uz radiācijķīmiskām izmaiņām PP kristāliskajā fāzē, ko pavada daļēja saišu trūkšana.

TMPTA modifikators daļēji veicina gan HPE šķērssaistīšanos, gan PP struktūras izmaiņas komponentu robežfāzē pie $D_{abs} < 100$ kGy.

Šķērssaistīšanās promotoru ietekmē neapstarotām PP/HPE kompozīcijām ar komponentu saturu 30/70 m.% samazinās tecēšanas sprieguma vērtība – σ_t samazinās līdz $8 \pm 0,5$ MPa un $7,5 \pm 0,7$ MPa, salīdzinot ar nemodificētu PP/HPE kompozīciju, kur $\sigma_s = 10 \pm 1$ MPa. Tas skaidrojams ar struktūras sazarošanos, piepotējoties šķērssaistīšanās promotoriem. Ar šķērssaistīšanās promotoriem modificētām PP/HPE 30/70 kompozīcijām būtiski palielinās stiprības rādītāji, palielinoties absorbētai dozai no 0 līdz 150 kGy – kompozīcijām ar 3 m.% BAD un 3 m.% TMPTA modifikatoriem tecēšanas spriegums palielinās 1,9 un 1,7 reizes, sagraušanas spriegums palielinās 2,3 (palielinās no $12,5 \pm 1$ MPa līdz 29 ± 1 MPa) un 3 reizes (palielinās no $12,5 \pm 1$ MPa līdz 29 ± 1 MPa), bet sagraušanas deformācija samazinās 1,4 un 1,3 reizes (ε_s kompozīcijām ar BAD un TMPTA samazinās no $420 \pm 30\%$ līdz $303 \pm 40\%$ bet ar TMPTA – samazinās no $350 \pm 27\%$, līdz $250 \pm 30\%$). Tas liecina par šķērssaistīšanās promotoru pastiprinošu ietekmi uz makromolekulu šķērssaistīšanos HPE amorfajā fāzē.

3.2. Polimēru kompozīciju struktūras īpašības

3.2.1. Poliolefīnu un to kompozītu kalorimetriskās (termiskās) īpašības

Raksturīgākajiem no pētītajiem poliolefīnu (ABPE, PP) kompozītiem noteiktas termiskās īpašības, izmantojot diferenciāli skenējošo kalorimetriju (DSK) - novērtēta komponentu satura un modificēšanas ar JS ietekme uz struktūras īpašībām (skat. 4. un 5. pielikumu).

4. pielikuma 4.1. attēlā. parādītas neapstarota un līdz $D_{abs} = 50$ – 300 kGy apstarota ABPE kušanas un kristalizācijas DSK termogrammas. Endotermiskās DSK līknes liecina par to, ka paraugi strauji kristalizējušies ātras atdzišanas procesā (termiskās atmiņas efekts), uz to norāda zemākas ABPE un tā kompozīciju kristāliskuma pakāpes vērtības, kas noteiktas no 1. sildīšanas endotermām. Neapstarotam ABPE no 2. – sildīšanas datiem noteiktā χ_c vērtība ir 70%, kas ir par 9% augstāka (sk. 3.2. tabulu). Kristalizējoties jaunizveidotā ABPE struktūrā, pieaug virsmolekulārās struktūras sakārtotības pakāpe, veidojoties lielākiem kristālitu izmēriem. Par to liecina endotermisko signālu nobīde augstāku temperatūru rajonā (sk. 4. pielikuma 4.1. **a-b** attēlu). Līdz $D_{abs} = 50$ kGy apstarota ABPE kušanas endotermiskajā signālā parādās divi maksimumi pie temperatūrām 132°C un 137°C .

Tas skaidrojams ar saišu šķelšanās-šķērssiņu veidošanās stadiju – nav izveidojusies stabila šķērssiņģa struktūra, par ko arī liecina relatīvi zems šķērssiņģa frakcijas saturs ($GF = 17 \pm 2\%$).

Endotermisko signālu nobīde zemāku temperatūru apgabalā par vidēji 3°C liecina par amorfās fāzes satura pieaugumu, veidojoties šķērssiņģem starp amorfās fāzes blokiem, palielinoties JS dozai. To apstiprina arī ABPE kristāliskās pakāpes χ_c samazināšanās un kristalizācijas eksotermisko signālu nobīde zemāku temperatūru apgabalā [156].

ABPE T_{kr} vērtība samazinās no $117,5^\circ\text{C}$ līdz 110°C , palielinoties JS absorbētai dozai līdz 300 kGy (sk. 4. pielikuma 4.1. c attēlu).

Palielinoties apstarošanas dozai līdz 200-300 kGy, ABPE kristalizācijas signālam parādās „pleca” maksimums pie $T_{kr} = 115^\circ\text{C}$. Var secināt, ka JS radītās izmaiņas notikušas arī kristāliskās un amorfās fāzes robežvirsmā. Kristalizācijas līknēs novērojama zemas intensitātes signāla veidošanās $80-84^\circ\text{C}$ temperatūras diapazonā, signāla intensitāte pieaug, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 300 kGy, kas nav novērojams neapstarota ABPE gadījumā. Tas ir skaidrojams ar makromolekulu sazarošanos, kur daļēja saišu trūkšana izsauc papildus sānu grupu veidošanos. Par to liecina līdzība ar sazarota lineāra PE kalorimetriskās līknes raksturu [157-158].

ABPE kristāliskuma pakāpe samazinās, pieaugot NBK saturam kompozīcijā (3.2. tabula). Neapstarotām kompozīcijām ar NBK saturu 10–50 m.% ABPE χ_c vērtība samazinās vidēji 1,2 reizes. Palielinoties NBK saturam līdz 80 m.%, kristalizācijas pakāpe samazinās 1,4 reizes, salīdzinot ar 100% ABPE.

3.2. tabula

ABPE kristāliskuma pakāpe (χ_c) ABPE/NBK kompozīcijās ar NBK saturu 0-80 m.% un $D_{abs} = 0-300$ kGy (noteikta no 1. un 2. cikla endotermām)

ABPE/NBK m.%	1 sildīšanas cikls				2 sildīšanas cikls			
	Starojuma doza D_{abs} , kGy				Starojuma doza D_{abs} , kGy			
	0	100	150	300	0	100	150	300
100/0	61	61	60	58	70	61	59	57
90/10	49	50	51	54	57	53	52	53
80/20	50	46	49	55	55	48	52	53
50/50	50	49	50	47	55	54	53	47
20/80	44	45	48	50	52	52	50	50

ABPE/NBK kompozīciju kušanas temperatūra paaugstinās un kristalizācijas temperatūra samazinās, palielinoties NBK komponenta saturam līdz 20 m.% (T_{kus} vērtības paaugstinās $4-6^\circ\text{C}$ robežās), skat. 4. pielikuma 4.2. - 4.3. attēlus.

No mehānisko īpašību izpētes datiem noteikts, ka NBK aglomerātu daļēja inkorporācija ABPE sferolītu robežvirsmā pie NBK satura 10-20 m.% pazemina kompozīcijas mehāniskās īpašības, īpaši pieaugot JS dozai. Tādejādi tiek traucēti radikāļu iniciētie saišu šķērssaistīšanās procesi kristāliskās un amorfās fāzes robežvirsmā – kompozīciju sagraušanas deformācijas un sprieguma pazemināšanās pie JS absorbētajām dozām ir izteiktāka nekā ABPE. Par šiem procesiem arī daļēji liecina kristalizācijas pakāpes izmaiņas, kompozīcijām ar NBK saturu līdz 20 m.% [159-160]. Kompozīcijām ar NBK saturu >20 m.% struktūras īpašības galvenokārt nosaka NBK amorfās fāzes ietekme. Makromolekulu šķērssaistīšanās, palielinoties apstarošanas dozai, ietekmē kompozīcijas kušanas un kristalizācijas temperatūru pazemināšanos. Turklāt, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 300 kGy un NBK saturam > 20 m.%, šīs izmaiņas ir izteiktākas kā tīram ABPE. Līdzīgas izmaiņas pie 20–40 m.% elastomēra satura ABPE/EPDM noteiktas kompozīcijām, kas saistīts ar struktūras pārkārtošanos, veidojoties elastomēra ieslēgumiem poliolefīna kristāliskās fāzes robežvirsmā [159].

Kompozīcijām ar HPE saturu ≥ 50 m.% ABPE χ_c vērtības ir daudz augstākas nekā NBK.

ABPE/HPE 50/50 kompozīcijām kristāliskuma pakāpe ir par 9 m.% augstākā, nekā kompozīcijām ar NBK, kas varētu norādīt uz HDPE kristalītu palielināšanos un struktūras sakārtošanos HPE ietekmē. Par to liecina kristalizācijas un 2. sildīšanas endotermisko līkņu nobīde augstāku temperatūru diapazonā (sk. 4. pielikuma 4.4. – 4.5. attēlu) [161].

Palielinoties JS dozai no 0–300 kGy, var novērot ABPE kristalizācijas pakāpes pieaugumu, kompozīcijām ar HPE saturu 20–50 m.%. Tas norāda uz specifisku kompozīta kristāliskās fāzes morfoloģiju, ko nosaka HPE –CHCl– grupu ko-kristalizācija ar ABPE –CH₂– grupām [39].

3.3. tabula

ABPE kristāliskuma pakāpe (χ_c) ABPE/HPE kompozīcijās ar HPE saturu 0-80 m.% un $D_{abs} = 0-300$ kGy (noteikta no 1. un 2. cikla endotermām)

ABPE/HPE m. %	1 sildīšanas cikls				2 sildīšanas cikls			
	Starojuma doza D_{abs} , kGy							
	0	100	150	300	0	100	150	300
100/0	61	61	60	58	70	61	59	57
90/10	50	47	52	57	57	50	53	58
80/20	50	46	50	55	51	51	57	55
50/50	49	51	50	59	53	52	53	58
20/80	50	48	48	50	54	48	49	48

Ar JS modificētām ABPE/HPE kompozīcijām ar HPE saturu 10–50 m.% raksturīga kušanas endotermisko signālu un kristalizācijas temperatūru nobīde augstāku temperatūru apgabalā, kas izteikti redzams pie JS absorbētām dozām 100-150 kGy.

To var skaidrot ar HPE kristāliskās fāzes aglomerātu „defektu” ieslēgumu veidošanos ABPE amorfajā fāzē (sk. 4. pielikuma 4.4. un 4.5. attēlu). Līdz 300 kGy apstarotiem paraugiem var novērot kušanas endotermisko signālu nobīdīšanos zemāku temperatūru apgabalā, kas liecina par šķērssaistīšanos ABPE/HPE amorfās un kristāliskās fāzes robežvirsmā.

Polipropilēna kompozīcijās izmantotam PP homopolimēram raksturīga kušanas temperatūra $T_{kuš2} = 168^{\circ}\text{C}$ ($T_{kuš1} = 165^{\circ}\text{C}$), kas raksturo α -kristālisko fāzi [162]; kristāliskuma pakāpe, kas noteikta no kristalizācijas endoterma χ_c neapstarotam PP ir 44%. No 2. sild. noteiktā PP χ_c vērtība ir nedaudz zemāka – 38%. Neapstarotu PP – elastomēru (PP/EPDM, PP/NBK un PP/HPE) bināro maisījumu raksturīgās kristalizācijas un kušanas (2. sildīšanas cikls) termogrammas skatīt 5. pielikuma 5.2. un 5.3. attēlu. Ir novērojama sakarība starp nestartu PP bināro maisījumu kalorimetriskām īpašībām un uz tiem bāzēto multifāzu kompozīciju (t. sk. radiācijķīmiski modificētu kompozīciju) mehāniskajām īpašībām un fāzu morfoloģiju, palielinoties elastomēru saturam kompozīcijās (skatīt 3.4. tabulu).

3.4. tabula

PP kristāliskuma pakāpe (χ_c) PP/elastomērs binārajiem maisījumiem kompozīcijās ar elastomēra saturu 0-90 m.% (dati aprēķināti no 2. sildīšanas un dzesēšanas līknēm)

PP/elastomērs, m.%	$\chi_{c(PP)}$, % (kušana)			$\chi_{c(PP)}$, % (kristalizācija)		
	PP/EPDM	PP/NBK	PP/HPE	PP/EPDM	PP/NBK	PP/HPE
100/0	38			44		
90/10	36	36	42	43	43	44
80/20	38	35	34	44	44	47
50/50	37	45	34	44	50	46
20/80	34	27	28	33	33	28
10/90	23	34	19	15	26	19

PP/EPDM kompozīcijai PP kristāliskuma pakāpe samazinās, mainoties matricas fāzei no PP uz EPDM, pie EPDM fāzes satura > 50 m.%, kas ietekmē PP kristālītu sakārtotības palielināšanos, par ko liecina PP endotermiskā signāla nobīde augstāku temperatūru diapazonā (skat. 5. pielikuma 5.4. a un 5.5. a attēlus).

Kompozīcijai PP/NBK 50/50 m.% novērojams būtisks PP kristāliskuma pakāpes pieaugums, salīdzinot ar EPDM un HPE maisījumiem. Kristalizācijas temperatūras PP/NBK kompozīcijām ar NBK saturu 10-50 m.% nobīdās zemāku temperatūru apgabalā par vidēji 7-8°C, bet endotermiskie signāli šīm kompozīcijām nobīdās augstāku temperatūru apgabalā, kas norāda uz NBK ieslēgumu traucējošu ietekmi uz PP kristāliskās fāzes sakārtotību un zemu komponentu savietojamību. To apliecina deformācijas raksturs PP kompozīcijām ar NBK saturu 10-50 m.%,

kur, palielinoties NBK saturam līdz 80-90 m.%, palielinās PP kristāliskās fāzes sakārtotības pakāpe (NBK matricas kompozīcijās tā ir izteiktāka, nekā PP/EPDM kompozīcijām).

Tāpēc PP/NBK 80/20 m.% kompozīcijām (t.sk. radiācijķīmiski modificētām) ir lielāki stiprības īpašību $\sigma(\varepsilon)$ rādītāji, salīdzinot ar līdzīgas PP/EPDM 80/20 m.% kompozīcijas mehāniskajām īpašībām (piemēram: 2,5 un 1,5 reizes lielākas E un σ_t vērtības, salīdzinot rādītājus neapstarotām kompozīcijām). Var secināt, ka EPDM saturošajām kompozīcijām PP kristalizāciju kavē mazāk sakārtotās EPDM kristāliskās fāzes ieslēgumi.

PP/HPE kompozīcijām PP kristāliskuma palielināšanos ietekmē PP un HPE ko-kristalizāciju (tas labi redzams, ja salīdzina endotermiskos signālus, pieaugot HPE saturam līdz 80-90 m.%), par ko liecina izmaiņas kristalizācijas un kušanas signālos. Ko-kristalizācijas ietekmē samazinās PP kristalītu sakārtotības pakāpe, uz ko norāda endotermisko signālu nobīde zemāku temperatūru diapazonā, kas lielā mērā apstiprina mehānisko īpašību izmaiņas PP/HPE kompozīcijām.

Nestarota un modificēta ar JS līdz 25–100 kGy PP kušanas un kristalizācijas termogrammas raksturotas 5. pielikuma 5.3. attēlā; 5.4. un 5.5. att.. novērtēta 3 m.% šķērssaistīšanās aģenta un 10 m.% EPDM pildvielas ietekme. Noteikts, ka ar JS modificētam PP nedaudz palielinās kristāliskuma pakāpe, pieaugot JS absorbētajai dozai, ko ietekmē struktūras defektu veidošanās PP kristāliskajā fāzē (skat. 3.5. tabulu).

3.5. tabula

Radiācijķīmiski modificētu PP kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoru PP kristāliskuma pakāpes izmaiņas atkarībā no JS absorbētās dozas (dati aprēķināti no DSK dzesēšanas līknēm)

Kompozīcija/ D_{abs} , kGy	χ_C (100%PP), %			
	0	25	50	100
PP	43	45	45	46
PP + 3% BAD	45	45	45	42
PP + 3%BAD + 10% EPDM	44	45	43	45

Apstarotam PP raksturīga kušanas endotermiskā signāla nobīde zemāku temperatūru apgabalā, kas liecina par starojuma inducētām izmaiņām ne tikai amorfajā, bet arī kristāliskajā fāzē [162-164]. Apstarotam PP 2. sildīšanas endotermiskajās līknēs var noverot signālu sašķelšanos divos maksimumos (5. pielikuma 5.3. att.) – PP α -fāzes signāls pie dozām 25–100 kGy nobīdās par 4°C zemāku temperatūru apgabalā. Otra signāla pie $T = 157^\circ\text{C}$ relatīvā intensitāte pieaug, palielinoties JS dozai no 25 līdz 100 kGy, šis signāls liecina par PP β -fāzes veidošanos, kas nosaka struktūras zemāku sakārtotību PP kristāliskajā fāzē, ko nosaka JS iniciēti šķērssaistīšanās un saišu šķelšanās procesi [164-165].

Kristalizācijas temperatūras nobīde augstāku temperatūru rajonā pie JS dozām >50 kGy varētu liecināt par kristālītu izmēru palielināšanos, kas varētu pasliktināt šķērssaistīšanās efektivitāti, pieaugot starojuma dozai, ko apstiprināja deformatīvo īpašību izmaiņas, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 150 kGy.

PP kompozīcijai ar 3 m.% BAD kristalizācijas eksotermiskais signāls nobīdās augstāku temperatūru apgabalā, pieaugot JS dozai no 0 līdz 100 kGy – T_{kr} vērtība pieaug par 4°C (skat. 5. pielikuma 5.4. attēlu). PP endotermiskam signālam parādās divi signāli zemāku temperatūru apgabalā pie $T = 150^{\circ}\text{C}$ un 143°C . Kvalitatīvi novērtējot, var novērot šo signālu intensitāšu pieaugumu un nelielu nobīdi zemāku temperatūru apgabalā, pieaugot JS starojuma dozai. Tas liecina par PP struktūras sazarošanos, piepotējoties BAD monomēram PP makromolekulu ķēdes posmiem [114, 163].

PP maisījumā ar 3 m.% BAD kā trešais komponents ievadīts 10 m.% EPDM kopolimērs (sk. 5. pielikuma 5.5. attēlu). Kompozīcijām ar 10 m.% EPDM var novērot kristāliskuma pakāpes pazemināšanos, palielinoties JS dozai no 0 līdz 100 kGy, kas liecina par amorfās fāzes satura pieaugumu, veidojoties šķērssaitēm PP un EPDM fāžu robežvirsmā. Palielinoties JS dozai līdz 100 kGy, PP χ_c vērtība pazeminās no 35 līdz 30%. PP kristalizācijas eksotermiskais signāls kompozīcijām ar 10. m% EPDM nobīdās augstāku temperatūru apgabalā, palielinoties JS dozai no 0 līdz 100 kGy (5. pielikuma 5.3. att.). PP maisījumiem ar 3 m.% BAD un 10 m.% EPDM 2. sildīšanas endotermiskajās līknēs nav novērojami signāli pie zemām temperatūrām. Tā kā nav novērojami temperatūras signāli, kas liecinātu par blokgrupu piepotēšanos PP, kas bija novērojami PP/BAD kompozīcijām. Var secināt, ka maisījumā ar EPDM, BAD akrilātu monomērs darbojas kā kompatibilizējošais aģents, kas uzlabo PP un EPDM fāžu savietošanos, pieaugot starojuma absorbētajai dozai, par ko liecina kalorimetrisko īpašību izmaiņas.

3.2.2. Poliolefīnu un to kompozītu termogravimetriskā stabilitāte

Termogravimetriskās analīzes dati (TGA1/SF, turpmāk tekstā TGA) apkopoti 6. un 7. pielikumā. Novērtēta termogravimetriskā stabilitāte neapstarotām un līdz 150 kGy apstarotām ABPE kompozīcijām ar HPE un NBK komponentu saturu 0–50 m.%. ABPE raksturīga vienas stadijas sadalīšanās temperatūras diapazonā $475\text{--}515^{\circ}\text{C}$, šķeļoties makromolekulu saitēm. Līdz 150 kGy JS dozai apstarota ABPE dm/dT maksimums nobīdās augstāku temperatūru rajonā par 6°C , salīdzinot ar neapstarotu polietilēnu.

Tas norāda uz to, ka šķērssaistītai struktūrai uzlabojas termiskā izturība. turklāt šī īpašība pastiprinās, ievadot matricā elastomērus ar lielu šķērssaistīšanās radiācijas enerģētisko iznākumu, piemēram NBK kopolimēru (sk. 3.6.-3.7. tabulas, 6 pielikuma 6.1.–6.3. attēlu).

3.6. tabula

ABPE kompozītu ar akrilnitrila-butadiēna kaučuku termiskās sadalīšanās raksturojums pie dažāda ABPE/NBK m.% sastāva

D_{abs} , kGy	$T_{10\%}$, °C				$T_{50\%}$, °C				$T_{maks.}$, °C			
	100	90/10	80/20	50/50	100	90/10	80/20	50/50	100	90/10	80/20	50/50
0	479	463	425	385	491	487	483	473	493	490	492	492
100	475	461	443	419	495	486	486	475	497	493	494	493
150	476	460	450	416	495	485	484	478	499	493	493	494

Ar JS modificētām ABPE/NBK kompozīcijām termiskā sadalīšanās sākas pie zemākām temperatūrām kā 100% ABPE (zemākas $T_{10\%}$ vērtības).

Palielinoties JS dozai līdz 150 kGy, kompozīcijām ar NBK saturu 20 m.% un 50 m.% maksimālais masas saturs, paraugus sildot līdz 600°C, ir 0,9% un 2%, kur pārējām kompozīcijām raksturīga pilnīga termiskā sadalīšanās. To ietekmē šķērssaistīšanās efektivitātes pieaugums, palielinoties NBK saturam kompozīcijā.

ABPE kompozīcijām ar HPE raksturīga divu stadiju sadalīšanās – pirmajā stadijā ($T = 245-380^\circ\text{C}$) raksturīga dechlorinēšanās, atšķēloties HCl, ko raksturo pirmais maksimums pie 314°C dm/dT līknē [166]. HPE saturošām kompozīcijām termiskā sadalīšanās notiek relatīvi ātrāk, palielinoties elastomēra komponenta saturam kompozīcijā, salīdzinot ar ABPE/NBK kompozīcijām (skat. 3.6.-3.7. tabulas).

Apstarotām kompozīcijām ar HPE, līdzīgi kā ABPE/NBK kompozīcijām, saišu šķelšanās notiek pie augstākām temperatūrām, nekā neapstarotiem paraugiem – to nosaka šķērssaistītās struktūras lielāka termiskā izturība.

Pieaugot elastomēra saturam, kompozīcijām ar HPE raksturīga zemāka termoizturība, nekā NBK saturošām, ko varētu skaidrot ar butadiēna grupu labāku šķērssaistīšanos. To apstiprina arī gelfrakcijas satura un mehānisko īpašību dati.

3.7. tabula

ABPE kompozītu ar hlorēto polietilēnu (ABPE/HPE) termiskās sadalīšanās raksturojums pie dažāda komponentu sastāva

D_{abs} , kGy	$T_{10\%}$, °C				$T_{50\%}$, °C				$T_{maks.}$, °C			
	100	90/10	80/20	50/50	100	90/10	80/20	50/50	100	90/10	80/20	50/50
0	479	450	444	300	491	481	483	475	493	488	483	487
100	475	454	365	324	495	486	486	483	497	491	489	490
150	476	456	438	309	495	484	482	479	499	489	488	488

Salīdzinot kompozīciju ar ABPE/HPE komponentu attiecību 50/50 m.% (sk. 6. pielikuma 6.3. a attēlu), var redzēt, ka pie JS dozas 100 kGy kompozīcijām ir visaugstākie termiskie rādītāji visās termiskās sadalīšanas stadijās.

Palielinoties JS dozai līdz 150 kGy, $T_{10\%}-T_{maks}$ vērtības samazinās gandrīz līdz neapstarotu ABPE/HPE kompozīciju rādītājiem, kas norāda uz iespējamiem destrūkcijas (saišu trūkšanas) procesiem, kā rezultātā pazeminās kompozīciju struktūras sakārtotība un pazeminās šo materiālu termiskā stabilitāte, pieaugot HPE saturam kompozīcijās. Maksimālās termiskās sadalīšanās temperatūra, kas atbilst smailes maksimumam dm/dT līknē kompozīcijām ar HPE saturu 10–20 m.% nedaudz palielinās, pieaugot JS dozai no 0 līdz 150 kGy, līdzīgi kā tīram ABPE.

Neapstarota un līdz JS absorbētām dozām 25–100 kGy apstarota PP un tā maisījumu ar 3 m.% BAD (šķērssaistīšanās aģentu) un ar elastomēra saturu 10 m.% EPDM, raksturīgās TGA līknes parādītas 7. pielikuma 7.1. un 7.3. attēlā. Noteiktie termiskās sadalīšanās parametri apkopoti 3.8. tabulā. Neapstarotam PP raksturīga sadalīšanās temperatūras diapazonā 385–565°C, signāla maksimums parādās pie $T_{maks} = 448^\circ\text{C}$, beigu stadijā novērojams neizteikts signāls pie 518°C, kas norāda uz specifisku kristāliskās fāzes morfologiju. Salīdzinot ar ABPE, polipropilēnam raksturīga zemāka termiskā stabilitāte, PP makromolekulu termodestrūkcijas sākuma temperatūra ir par 80°C zemāka nekā ABPE gadījumā. ABPE un PP termiskā sadalīšanās notiek pēc radikāļu mehānisma, šķeloties makromolekulu galvenajai ķēdei. Salīdzinot ar ABPE alkilradikāļu šķelšanos, šajā gadījumā nepieciešama mazāka enerģija, lai atšķēļoties H, veidotos trešējie PP radikāļi – tas nosaka PP zemāku termisko izturību, lai gan kristalītu kušanas temperatūra PP ir augstāka [163, 167-168].

3.8. tabula

Polipropilēna un PP/BAD/EPDM (m.%) kompozīciju termiskās sadalīšanās raksturojums pie JS dozām 0-100 kGy

D_{abs} , kGy	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$			$T_{50\%}, ^\circ\text{C}$			$T_{maks}, ^\circ\text{C}$			$m_{maks}, \%$		
	100/0/0	97/3/0	87/3/10	100/0/0	97/3/0	87/3/10	100/0/0	97/3/0	87/3/10	100/0/0	97/3/0	87/3/10
0	419	426	433	443	455	456	448	460	472	0	0,37	1,12
25	425	423	436	456	454	472	459	460	475	0,01	0,88	2,55
50	434	418	425	462	453	460	467	461	468	2,81	0,76	0,01
100	433	419	434	461	453	468	470	461	473	2,64	1,81	0,21

TGA līknes PP paraugiem uzņemtas inertā atmosfērā, oksidatīvā vidē būtu sagaidāmas vēl zemākas temperatūras PP destrūkcijas procesu stadijas, salīdzinot ar ABPE.

$T_{10\%}$ un T_{maks} vērtības neapstarotam PP ir par 60°C un 45°C zemākas nekā neapstarotam ABPE. Apstarota PP termiskās sadalīšanās sākuma stadiju raksturojošās $T_{10\%}$ temperatūras

vērtības pieaug par 19°C, palielinoties JS dozai no 0 līdz 100 kGy (sk. 3.8. tabulu). Var novērot dm/dT līkņu nobīdi augstāku temperatūru apgabalā, palielinoties JS dozai no 0 līdz 100 kGy.

Līdz 100 kGy apstarotam polipropilēna T_{maks} vērtība palielinās līdz 470°C, kas ir par 22°C augstāka, kā neapstarotam PP. Līdz $D_{abs} = 50\text{--}100$ kGy apstarotam PP pēc 600°C sildīšanas novērojama 2,6–2,8% paliekošā pelnu masa (m_{maks}), ko varētu skaidrot ar jonizējošā starojuma iniciētu šķērssaistīšanos amorfās-kristāliskās fāzes robežvirsmā, veidojoties radiācijas defektiem, kas darbojas kā nukleācijas centri [108] kristāliskajā fāzē, veidojot „aizsargslāni”. Par kristālītu izmēru palielināšanos liecina kristalizācijas temperatūras un kristāliskuma pakāpes pieaugums, salīdzinot neapstarota un līdz 50–100 kGy apstarotu PP paraugu rādītājus.

Modificēšana ar BAD modifikatoru (3 m.%) un EPDM (10 m.%) uzlabo PP termisko stabilitāti (skat. 3.6. tabulu), turklāt efekts palielinās kompozīcijām, kas apstarotas līdz absorbētai JS dozai 25 kGy.

Kompozīcijām būtiski palielinās T_{maks} vērtības – dm/dT līkņu maksimumi novirzās augstāku temperatūru apgabalā (skatīt 7. pielikuma 7.3. b un 7.3. c att.). Piemēram, kompozīcijai ar 3 m.% BAD un 10 m.% EPDM pie JS absorbētās dozas $D_{abs} = 25$ kGy maksimālā sadalīšanās temperatūra palielinās līdz 475°C, kas ir par 16°C augstāka, nekā T_{maks} vērtība tīram PP pie 25 kGy JS dozas un tikai par 18°C zemāka nekā neapstarotam ABPE. Iespējams, ka difenola-a-dimetakrilāta aromātiskās grupas darbojas kā termostabilizators, par ko liecina netieša līdzība ar fenolu antioksidantiem, kas arī uzlabo termisko stabilitāti. PP kompozīciju ar BAD un 10 m.% EPDM termiskās izturības pieaugumu varētu skaidrot ar līdzīgiem procesiem kā apstarota PP gadījumā, uz ko norādīja kalorimetrisko īpašību rādītāji.

7. Pielikuma 7.3. un 7.4. attēlos. raksturota termogravimetriskā stabilitāte apstarotām līdz 50 kGy PP/NBK un PP/HPE 30/70 m.% multifāzu kompozīcijām ar 1% SS un ar vai bez 3 m.% BAD un TMPTA šķērssaistīšanās promotoriem (sk. 3.9. tabulu).

3.9. tabula

Līdz 50 kGy apstarotu PP/NBK un PP/HPE kompozīciju termiskās sadalīšanās raksturojums

Kompozīcija	$T_{10\%}$, °C			$T_{50\%}$, °C			T_{maks} , °C		
	-	BAD	TMPTA	-	BAD	TMPTA	-	BAD	TMPTA
PP30/NBK70/SS	407	397	399	462	457	458	466	458	467
PP30/HPE70/SS	286	292	292	450	448	449	466	466	467

Nav novērojamas būtiskas izmaiņas, salīdzinot nemodificētas kompozīcijas ar akrilātu promotorus saturošām. Līdz 50 kGy apstarotai PP/NBK 30/70 m.% kompozīcijai salīdzinot ar PP termodestrukcija sākas pie zemākām temperatūrām salīdzinot $T_{10\%}$ izmaiņas, ko ietekmē termiski

iniciēta saišu šķelšanās PP-NBK robežfāzē, zemākas sadalīšanās temperatūras promotorus saturošām kompozīcijām varētu norādīt uz to destrukciju, paaugstinoties temperatūrai.

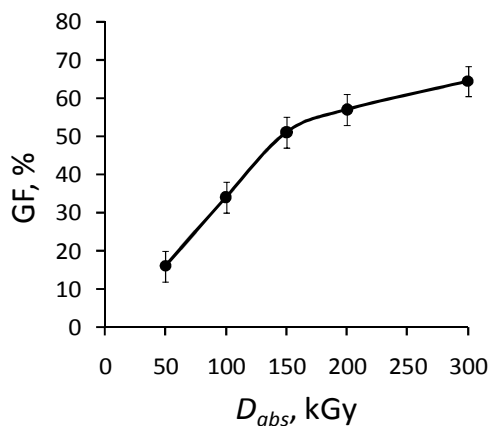
PP/HPE kompozīcijām raksturīga divu stadiju sadalīšanās (līdzīgi kā ABPE/HPE), kur pirmajā stadijā ($T = 245-380^{\circ}\text{C}$) raksturīga dechlorinēšanās, atšķēloties HCl, ko raksturo maksimums pie 310°C PP/HPE un pie $316-318^{\circ}\text{C}$ kompozīcijām ar TMPTA un BAD (sk. 7. pielikuma 7.4. b attēlu). HPE -CH- grupu šķelšanās pēc dehalogenēšanās stadijā ietekmē zemākas $T_{50\%}$ vērtības – pirmajā stadijā destrūģējušās fāzes saturs (32-35%) atbilst hloru saturošai HPE frakcijai kompozīcijā.

3.2.3. Radiācijķīmiski modificētu poliolefīnu un to kompozīciju gelfrakcija

Pētīto polimēru un to kompozītu radiācijķīmiskās modificēšanas priekšnoteikums, ņemot vērā TNM un citu līdzīgu modificētu polimērmateriālu praktisko pielietojamību, ir augsta makromolekulu šķērssaistīšanās pakāpe, kuru kvantitatīvi raksturo GF.

Noteiktās GF izmaiņas norāda uz makromolekulu šķērssaistīšanās kvantitatīvā satura pieaugumu, pieaugot elastomēru un šķērssaistīšanās promotoru komponentu saturam maisījumos, kā arī palielinoties JS absorbētai dozai no 25 līdz 300 kGy

ABPE kompozīciju GF. Augsta blīvuma polietilēna makromolekulu šķērssaistīšanās pakāpe atkarībā no JS absorbētās dozas ($D_{abs} = 50-300$ kGy) raksturotas 3.15. attēlā.



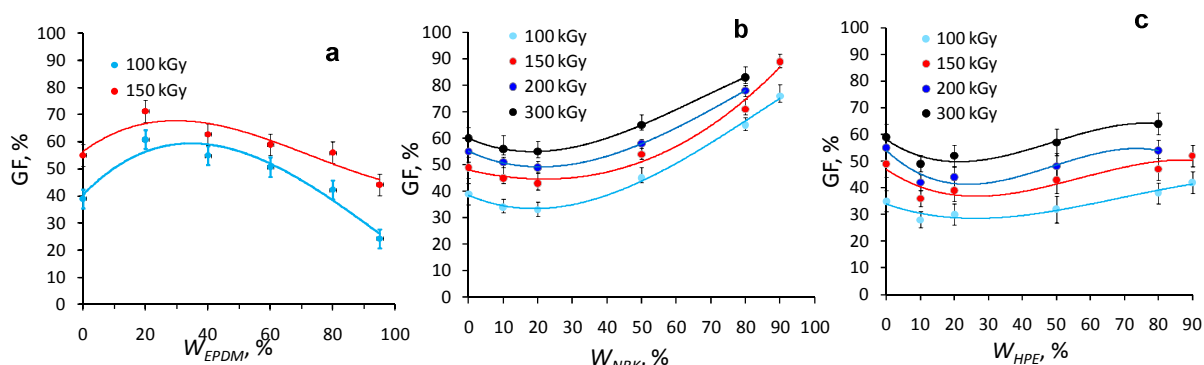
3.15. att. Radiācijķīmiski modificēta ABPE gelfrakcijas (GF) % saturs kā funkcija no JS absorbētās dozas, $D_{abs} = 50-300$ kGy

Pieaugot JS absorbētai dozai līdz 150-300 kGy, ABPE matricā izveidojas telpiski šķērssaistīts makromolekulu režģis, rēķinot uz amorfās fāzes saturu ($\chi_{amorf} \approx 40\%$). Novērojama sakarība starp ABPE makromolekulu šķērssaistīšanās intensitātes (gelfrakcijas) pieaugumu, ABPE kristāliskuma pakāpes $\chi_{c(ABPE)}$ un T_{kr} samazināšanos, palielinoties JS absorbētai dozai no

50 līdz 300 kGy. ABPE šķērssaistīšanās pakāpe pieaug vairāk nekā 3 reizes (GF palielinās no $17\pm 3\%$ līdz $62\pm 4\%$), palielinoties apstarošanas dozai no 50 līdz 300 kGy.

Ievadot ABPE matricā šķērssaistītus spējīgu elastomēru, var teorētiski sagaidīt būtisku GF pieaugumu, taču praktiski makromolekulu šķērssaistīšanos ietekmē heterogēnā maisījuma morfoloģija – komponentu fāžu sastāvs, to savstarpējā ietekme, starpfāžu robežslānis, kristāliskuma pakāpe u.c. faktori, par ko daļēji varēja spriest no mehānisko un kalorimetrisko īpašību izmaiņām, ABPE - elastomēru maisījumu GF satura izmaiņas raksturotas 3.16. attēlā.

ABPE/EPDM kompozīcijām pie EPDM satura 20 m.% gelfrakcijas saturs palielinās vidēji 1,2 reizes (pie $D_{abs} = 150$ kGy GF saturs palielinās līdz $69\pm 5\%$) un pēc tam strauji samazinās, palielinoties EPDM saturam > 40 m.%, salīdzinot ar 100% ABPE (sk. 3.16. a attēlu). PP/EPDM kompozīciju veidotajam EPDM ar diciklopentadiēnu ir raksturīga zema oksidatīvā un radiācijas stabilitāte, salīdzinot ar norbornēnu saturošu EPDM terpolimēru – $G(S)$ ir par 27% augstāks kā norbornēnu saturošam EPDM pie vienāda diēna satura, un $G(X)$ ir par 23% zemāks, ar ko skaidrojams GF satura samazinājums, palielinoties EPDM saturam [88, 873. lpp].



3.16. att. Gelfrakcijas (GF) % saturs radiācijķīmiski modificētās ($D_{abs} = 100-300$ kGy) ABPE kompozīcijās ar elastomēriem (ABPE/EPDM (a), ABPE/NBK (b), ABPE/HPE (c)) atkarībā no elastomēra komponenta % satura un JS absorbētās dozas

ABPE kompozīcijām ar nitrila-butadiēna kaučuku (ABPE/NBK) būtiski palielinās gelfrakcijas saturs, palielinoties JS dozai no 100 līdz 300 kGy un pieaugot NBK komponenta m.% saturam (sk. 3.16. b attēlu). Kompozīcijām ar NBK saturu 10-20 m.% GF saturs samazinās vidēji par 5-10% – Izmaiņas PE amorfajā-kristāliskajā fāžu robežvirsmā varētu traucēt šķērssaistīšanos veidošanos. Tas skaidrojams ar NBK dispersās fāzes iespiešanos PE kristāliskajā fāzē, kā rezultātā palielinās kristālitu izmēri. Par to liecina ABPE kristāliskās fāzes vērtību pazemināšanās un kušanas temperatūru pieaugums šīm kompozīcijām.

PP/NBK kompozīciju šķērssaistītās frakcijas saturs būtiski palielinās, pieaugot JS absorbētajai dozai un NBK saturam > 20 m.% (būtiski palielinoties butadiēna grupu saturam). Piemēram, kompozīcijai ar NBK saturu 90 m.% GF saturs pie $D_{abs} = 150$ kGy sasniedz $92 \pm 3\%$.

Jāatzīmē, ka GF vērtības pie NBK komponenta satura ≥ 50 m.% pārsniedz tīra ABPE rādītājus, palielinoties JS absorbētajai dozai, kas liecina par kompozīciju savietojamības uzlabošanos, veidojoties šķērssaitēm ABPE - NBK fāzu robežvirsmā. Piemēram, ABPE/NBK kompozīcijām ar NBK komponenta saturu 50 un 20 m.% gelfrakcijas saturs ir 1,1 un 1,4 reizes lielāks nekā 100% ABPE, salīdzinot šķērssaistīšanās kvantitatīvo saturu pēc apstarošanas līdz JS absorbētajai dozai $D_{abs} = 150$ kGy.

ABPE/HPE kompozīcijām pie HPE satura 10-20 m.% būtiski samazinās šķērssaistīšanās pakāpe (gelfrakcijas saturs), salīdzinot ar ABPE/NBK maisījumiem (sk. 3.16. c attēlu). Līdz 150 kGy apstarotām ABPE/HPE kompozīcijām ar HPE saturu 20 m.% un 50 m.% šķērssaistītās frakcijas (gelfrakcijas) saturs samazinās vidēji par 25% un 10%, taču, palielinoties apstarošanas dozai līdz 300 kGy, GF satura samazinājums šīm kompozīcijām ir tikai 13% un 3%, salīdzinot ar 100% ABPE. Gelfrakcija palielinās, pieaugot amorfās HPE fāzes saturam: kompozīcijai ar HPE saturu 80 m.% GF saturs vidēji palielinās no $38 \pm 4\%$ līdz $64 \pm 5\%$, palielinoties JS absorbētajai dozai no 100 līdz 300 kGy.

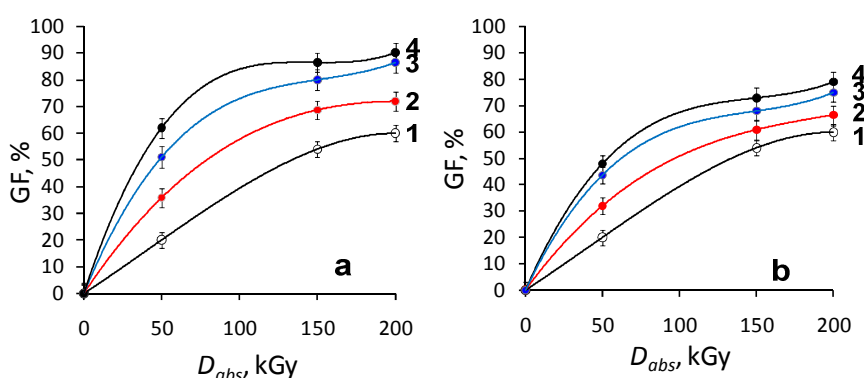
Zemās ABPE/HPE GF vērtības var skaidrot, salīdzinot kalorimetriskos raksturlielumus: ABPE kristāliskuma pakāpe kompozīcijās ar HPE ir vidēji par 8% augstāka kā kompozīcijās ar NBK, ko varētu ietekmēt ABPE un HPE kristālisko fāžu mijiedarbība. Šķērssaišu veidošanos samazina stēriski faktori – lai gan C–Cl saites atšķelšanai ir nepieciešama zemāka enerģija, nekā C–H saites šķelšanai, ko nosaka 2p-3p orbitālā saistība (saites elektroni ir novietoti tālāk no kodola kā C–H 2p-1s saitei) [169]. Iespējams, radikāļu savstarpējām reakcijām ir nepieciešams pievadīt lielāku enerģiju, ko nosaka šķērssaistīšanās efektivitātes palielināšanās, palielinoties apstarošanas dozai.

Noteikts, ka šķērssaistīšanās efektivitāte ABPE heterogēnos maisījumos ar elastomēriem būtiski uzlabojas, pieaugot nepiesātināto grupu saturam kompozītā (ABPE/NBK), taču nepieciešamas relatīvi augstas JS dozas un relatīvi liels NBK saturs ($W_{NBK} \geq 50$ m.%).

Palielinoties starojuma dozai, pieaug apstarošanas laiks, kas ne vienmēr ir ekonomiski izdevīgi, tāpat var palielināties saišu trūkšanas un oksidēšanās procesi, kas pasliktina kompozīcijas ekspluatācijas īpašības. Šādām kompozīcijām izzūd termoplastu īpašību raksturs un stiprības īpašības galvenokārt nosaka elastomēra komponents.

Makromolekulu šķērssaistīšanās kvantitatīvais saturs būtiski palielinās, ievadot matricā sekundāros šķērssaistīšanās promotorus (TAC, BAD, TMPTA), kas satur nepiesātinātās grupas (tās piesaistās makromolekulu ķēdei un iesaistās radikāļu ķīmiskajās reakcijās).

Šo modifikatoru priekšrocība ir relatīvi mazas šo savienojumu koncentrācijas (0,5–5 m.%), kas ne tikai nodrošina augstu šķērssaistīšanās efektivitāti, kā arī ļauj ABPE kompozīcijām saglabāt termoplastiem raksturīgās īpašības. Piemēram, ABPE kompozīcijām ar 3 m.% TAC un BAD gelfrakcija jau pie absorbētās dozas 50 kGy ir 2,8 un 2,4 reīzu lielāka nekā apstarotam 100% ABPE (sk. 3.17. attēlu).



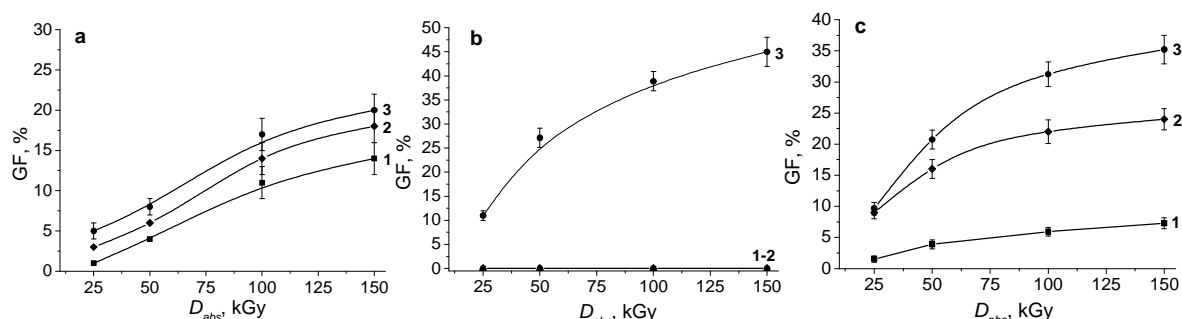
3.17. att. Gelfrakcijas saturs radiācijķīmiski modificētām augsta blīvuma polietilēna kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotoriem (ABPE/TAC – a, ABPE/BAD – b) atkarībā no JS absorbētās dozas un šķērssaistīšanās promotora (TAC, BAD) m.% satura: 0% (1); 1% (2); 3% (3); 5% (4)

Gelfrakcijas saturs ABPE maisījumiem ar 3–5 m.% BAD un 3–5 m.% TAC sasniedz vidēji 75–80% un 85–90%, palielinoties JS absorbētai dozei līdz 200 kGy. Tas norāda uz būtisku šķērssaistīšanās efektivitātes pieaugumu – šķērssaistītās frakcijas saturs līdz $D_{abs} = 200$ kGy apstarotām ABPE kompozīcijām ar 3 m.% TAC un 3 m.% BAD palielinās par 44% un 27%, salīdzinot ar 100% ABPE. Gelfrakcijas zemākas vērtības maisījumiem ar BAD promotoru varētu skaidrot ar to, ka daļa starojuma enerģijas absorbējas aromātiskajā sistēmā, kas līdzinās fenolu tipa antioksidantiem, kas arī spēj absorbēt daļu starojuma enerģijas.

PP kompozīciju GF. Radiācijķīmiski modificētam PP pie starojuma absorbētajām dozām 25 un 50 kGy noteikta neliela mikrogela veidošanās ar GF saturu $2 \pm 0,5\%$ $4 \pm 1\%$. Apstarotam līdz $D_{abs} = 100-150$ kGy PP GF = $1,5 \pm 0,5\%$, ko varētu skaidrot ar struktūras defektu veidošanos PP amorfās un kristāliskās fāzes robežslānī (sk. 3.19. attēlu) [101, 110].

Elastomēru ievadīšana PP matricā daļēji sekmē PP kompozīciju šķērssaistīšanās pakāpes pieaugumu, šķērssaistoties makromolekulām elastomēra matricas amorfajā fāzē.

PP maisījumiem ar elastomēriem (PP/EPDM, PP/NBK un PP/HPE) gelfrakcija palielinās, pieaugot elastomēru saturam kompozīcijā un palielinoties JS absorbētai dozi no 25 līdz 150 kGy (sk. 3.18. attēlu).



3.18. att. Gelfrakcijas saturs radiācijķīmiski modificētām PP/EPDM (a), PP/NBK (b) un PP/HPE (c) kompozīcijām ar komponentu saturu 20/80 (1); 50/50 (2) un 80/20 (3) m.% atkarībā no JS absorbētās dozas

PP/EPDM kompozīciju GF satura izmaiņas norāda uz relatīvi zemu EPDM šķērssaistīšanās efektivitāti, uz ko norādīja gelfrakcijas izmaiņas ABPE/EPDM kompozīcijām, turklāt nepieciešama relatīvi augsta JS absorbētā doza ($D_{abs} \geq 100$ kGy). Piemēram, kompozīcijām ar EPDM saturu 50% un 80 m.%, GF palielinās no vidēji 5-7% līdz $15 \pm 4\%$ un $20 \pm 4\%$, palielinoties JS absorbētai dozi no 25 līdz 150 kGy, kas kompozīcijai ar EPDM saturu 80 m.% ir 1,3 un 2 reizes mazāks GF pieaugums nekā līdz 25 un 150 kGy apstarotam PP/NBK ar komponentu saturu 20/80 m.%.

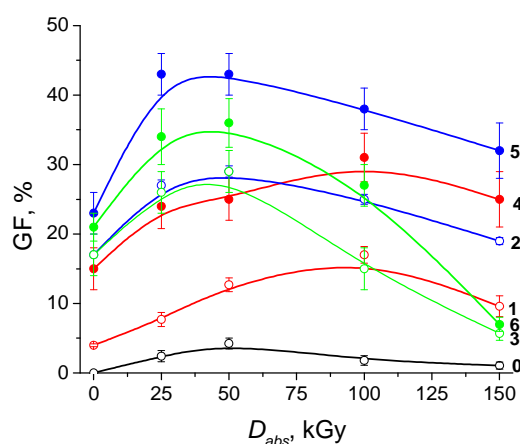
PP/NBK nesavietojamība, ko nosaka iekšējie spraugumi starp komponentiem, palielinoties PP matricas saturam, traucē NBK makromolekulu šķērssaistīšanos, ar ko var skaidrot to, ka kompozīcijas ar NBK saturu līdz 50 m.% neizrāda gelfrakciju.

PP/NBK kompozīcijai ar NBK saturu 80 m.% gelfrakcijas saturs palielinās 4 reizes, palielinoties JS absorbētajai dozi no 25 kGy līdz 150 kGy (GF palielinās no $11 \pm 4\%$ līdz $45 \pm 4\%$), veidojoties šķērssaistītām makromolekulu režģim. PP/NBK 20/80 m.% šķērssaistītās frakcijas saturs pie $D_{abs} = 150$ kGy ir 1,6 reizes mazāks nekā ABPE/NBK 20/80 kompozīcijai, kas skaidrojams ar PP ieslēgumu traucējošu ietekmi uz NBK makromolekulu šķērssaistīšanos. Augstāku GF saturu ABPE/NBK kompozīcijām nosaka makromolekulu šķērssaistīšanās gan NBK, gan ABPE amorfajā fāzē.

PP/HPE kompozīcijām ar komponentu saturu 50/50 un 20/80 m.% šķērssaistītās frakcijas saturs palielinās 3 un 3,2 reizes (GF palielinās līdz $24 \pm 5\%$ un $35 \pm 4\%$), palielinoties JS absorbētajai dozi no 25 līdz 150 kGy. Tie ir attiecīgi 1,8 un 1,3 reizes zemāki rādītāji pie $D_{abs} = 150$ kGy, salīdzinot ar ABPE/HPE kompozīcijām.

Var secināt, ka PP-elastomēru bināro kompozīciju gelfrakciju nosaka pamatā tikai makromolekulu šķērssaistīšanās elastomēru amorfajā fāzē. No DSK analīzes datiem noteikts, ka pētītajam PP amorfās fāzes saturs ir lielāks, salīdzinot ar ABPE (PP $\chi_{amorf} > 50\%$), kas nosaka potenciālu makromolekulu šķērssaistīšanos, ievadot PP matricā šķērssaistīšanās modifikatorus (TAC, BAD, EPDM).

Atšķirībā no ABPE/BAD un ABPE/TAC maisījumiem, jau neapstarotām ($D_{abs} = 0$ kGy) PP kompozīcijām ar triilcilcianurātu (TAC) un akrilātu promotoriem (BAD un TMPTA) novērojams relatīvi augsts GF saturs, salīdzinot ar 100% PP – PP kompozīcijām ar 3 m.% TAC, BAD un TMPTA promotoru saturu GF saturs ir $17\pm 3\%$, $20\pm 4\%$ un $23\pm 4\%$ (sk. 3.19. attēlu).



3.19. att. Gelfrakcijas saturs atkarībā no starojuma absorbētās dozas ($D_{abs} = 0-150$ kGy) 100% PP (0), PP/TAC kompozīcijām – TAC saturs 1 m.% (1) un 3 m.% (4), PP/BAD kompozīcijām – BAD saturs 1 m.% (2) un 3 m.% (5), PP/TMPTA kompozīcijām - TMPTA saturs 1 m.% (3) un 3 m.% (6)

PP/TAC kompozīciju šķērssaistītās frakcijas kvantitatīvais saturs pakāpeniski palielinās līdz $15\pm 3\%$ un $31\pm 4\%$, pieaugot TAC saturam kompozīcijā līdz 1 un 3 m.% un palielinoties JS absorbētajai dozi līdz 100 kGy.

Var saskatīt atšķirīgu akrilātu promotoru ietekmi PP/BAD un PP/TMPTA kompozīcijās, salīdzinot ar PP/TAC – šīm kompozīcijām GF saturs palielinās līdz JS absorbētajai dozi 50 kGy un tālāk samazinās, palielinoties JS absorbētajai dozi. Turklāt ar akrilātu promotoriem modificētam PP raksturīgas augstāka šķērssaistīšanās pakāpe. Piemēram, PP kompozīcijām ar TAC, BAD un TMPTA 3 m.% GF vidējie rādītāji pie $D_{abs} = 50$ kGy pieaug līdz $25\pm 3\%$, $43\pm 4\%$, $36\pm 4\%$. Jāatzīmē, ka šķērssaistīšanās pakāpe (gelfrakcijas saturs) ar akrilātu (BAD, TMPTA) promotoriem modificētam PP ir tuva tām, kas noteiktas PP/NBK kompozīcijai pie JS absorbētām dozām 100-150 kGy.

Rezultāti ir skaidrojami ar šķērssaistīšanās promotoru iespējamo piepotēšanos PP ķēdes posmiem jau maisījuma izgatavošanas (komponentu termiskās sajaukšanas) laikā. To apstiprina kalorimetriskie dati. Piemēram, PP maisījumam ar 3 m.% BAD otrās sildīšanas endotermiskiem signāliem zemo temperatūru apgabalā parādās PP kopolimēriem raksturīgi signāli, kas liecināja par sazarošanos, piepotējoties BAD PP makromolekulu ķēdei (sk. 5 pielikuma 5.4. c attēlu).

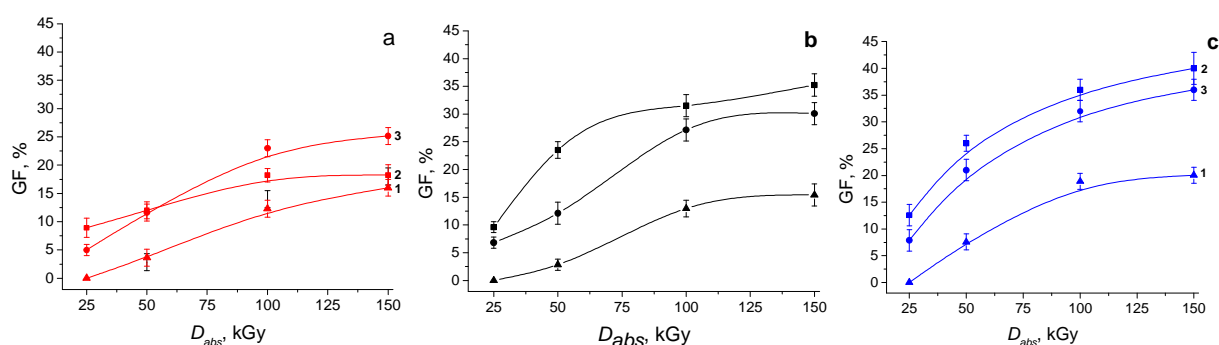
Novērojama atšķirība PP gelfrakcijas izmaiņās PP/BAD, salīdzinot ar ABPE maisījumiem, kur šķērssaistītās frakcijas saturs palielinājās pakāpeniski, palielinoties BAD koncentrācijai, turklāt neapstarotām ABPE kompozīcijām ar promotoriem (TAC, BAD) netika identificēta gelfrakcija. Šīs atšķirības varētu skaidrot ar atšķirīgiem radikāļu radiācijķīmisko reakciju mehānismiem.

Radikāļu ķīmiskajās reakcijās, atšķeloties ūdeņradim no PE grupām, galvenokārt veidojas sekundārie alkilradikāļi ($E_{dis} = 405,8$ kJ/mol), bet PP gadījumā – trešējie alkilradikāļi ($E_{dis} = 393,3$ kJ/mol) [168]. Šo radikāļu iespēja piesaistīt radikāļus no BAD metakrilātu monomēra grupām ir lielāka, nekā saistīties ar blakus molekulām PP makromolekulu ķēdē. Tā kā PP radikāļu veidošanās ir enerģētiski izdevīgāka, var uzskatīts, ka jau valcēšanas procesā notikusi promotoru grupu piepotēšanās PP makromolekulu ķēdei [110]. PP/BAD un PP/TMPTA kompozīciju GF vērtības pazemināšanās, pieaugot starošanas dozai no 50 līdz 150 kGy, varētu liecināt par šo grupu daļēju šķelšanos. Tas izteikti redzams PP/TAC un PP/TMPTA kompozīcijām pie JS absorbētās dozas 150 kGy (GF saturs vidēji robežās 5-10%), kas uzrāda sakarību ar mehānisko īpašību izmaiņām, kur PP/TMPTA kompozīcijas deformējās līdzīgi kā PP, pēc apstarošanas līdz absorbētai dozai 150 kGy.

PP multifāzu kompozīciju ar elastomēriem un promotoriem GF izmaiņas norāda uz to mijiedarbības ietekmi uz makromolekulu šķērssaistīšanos. Polipropilēna kompozīciju ar EPDM un šķērssaistīšanās promotoriem GF izmaiņas pēc apstarošanas līdz JS absorbētām dozām 25-150 kGy raksturotas 3.20. attēlā.

Ar stearīnskābi (SS) modificētām PP/EPDM kompozīcijām šķērssaistītās frakcijas saturs ir līdzīgs kā nemicētiem PP/EPDM binārajiem maisījumiem – šķērssaistīšanās efektivitāte pieaug, palielinoties JS absorbētajai dozai no 25 līdz 150 kGy. Kompozīcijām ar EPDM saturu 50 un 70 m.% GF palielinās līdz $14 \pm 3\%$ un $18 \pm 3\%$ pie $D_{abs} = 150$ kGy. BAD un TMPTA šķērssaistīšanās promotoru ievadīšana PP/EPDM matricā būtiski uzlabo kompozīciju šķērssaistīšanās efektivitāti, palielinoties EPDM saturam kompozīcijā un pieaugot JS dozai.

Kompozīcijām ar PP/EPDM saturu 50/50 m.% un promotoru BAD un TMPTA saturu 3 m.% šķērssaistīšanās efektivitāte palielinās gandrīz 2 reizes (GF palielinās līdz $30\pm 3\%$ un $35\pm 3\%$), bet, palielinoties EPDM saturam līdz 70 m.%, GF saturs pieaug 2,7 un 2 reizes (GF palielinās līdz $38\pm 3\%$ un $40\pm 4\%$). Gelfrakcijas satura augstākas vērtības ar TMPTA modificētām kompozīcijām ar EPDM saturu 50-70 m.% skaidrojamas ar TMPTA sazaroto struktūru (3 akrilātu funkcionālās grupas) – palielināts šo grupu saturs nodrošina efektīvu TMPTA ietekmi uz makromolekulu šķērssaistīšanos EPDM amorfajā fāzē.



3.20. att. Gelfrakcijas saturs PP/EPDM multifāzu kompozīcijām ar PP/EPDM saturu 70/30 m.% (a), 50/50 m.% (b), 30/70 m.% (c) – bez promotora (1), ar 3 m.% BAD (2) un 3 m.% TMPTA (3)

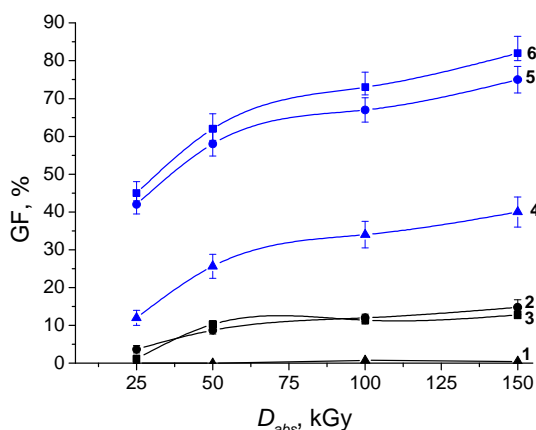
PP/NBK kompozīcijām pie komponentu satura 50/50 m.% PP kristalītu ieslēgumi NBK fāzē rada iekšējus spraugumus, kas traucē NBK makromolekulu šķērssaistīšanos.

Ar šķērssaistīšanās promotoriem (BAD un TMPTA) modificētām kompozīcijām GF saturs palielinās līdz vidēji 13-15%, palielinoties JS absorbētajai dozai līdz 150 kGy, kas apstiprina deformatīvo īpašību zemās vērtības šīm kompozīcijām (sk. 3.21. attēlu).

Palielinot NBK saturu kompozītā līdz 70 masas %, polipropilēna ieslēgumu ietekme uz makromolekulas šķērssaistīšanās procesiem samazinās – ar SS modificētai PP/NBK 30/70 m.% kompozīcijai GF saturs pakāpeniski palielinās no $10\pm 3\%$ līdz $39\pm 4\%$, palielinoties JS absorbētajai dozai no 25 līdz 150 kGy. Jāatzīmē, ka GF palielinājums pie $D_{abs} = 150$ kGy šīm kompozīcijām ir gandrīz vienāds kā PP/NBK 20/80 binārajamm maisījumam.

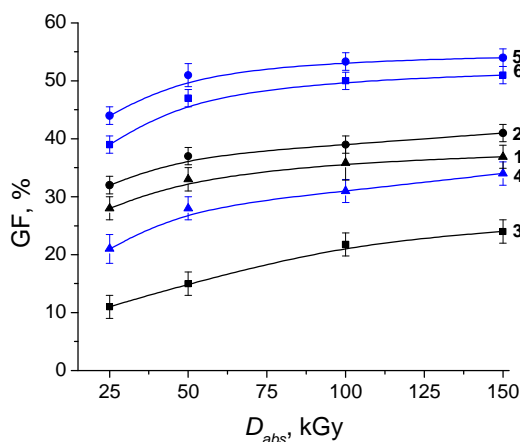
BAD un TMPTA ievadīšana maisījumā būtiski uzlabo šķērssaistīšanās efektivitāti – BAD un TMPTA saturošai PP/NBK 30/70 m.% kompozīcijai GF saturs palielinās 1,9 un 2 reizes (GF saturs pieaug līdz $74\pm 4\%$ un $81\pm 4\%$), palielinoties absorbētajai dozai līdz 150 kGy un jau pie starojuma dozas 25 kGy gandrīz pārsniedz promotorus nesaturošas PP/NBK 30/70 kompozīcijas rādītājus (sk. 9. pielikuma 9.4. attēlu).

Jāatzīmē, ka jau līdz 50 kGy apstarotām PP/NBK 30/70 kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotoriem šķērssaistīšanās pakāpe ir tuva tai, kāda noteikta ABPE/NBK 20/80 kompozīcijām pēc apstarošanas līdz JS absorbētajām dozām 100-200 kGy ($GF = 65-71 \pm 4\%$). Var secināt, ka akrilātu šķērssaistīšanās promotori būtiski uzlabo NBK šķērssaistīšanās efektivitāti – samazinās apstarošanai nepieciešamā JS absorbētā doza un enerģētiskās izmaksas.



3.21. att. Gelfrakcijas saturs multifāzu kompozīcijām ar PP/NBK matricas saturu 50/50 m.%. PP/NBK/SS 50/50/1 m.% (1) un modificētām ar 3 m.% BAD (2) un 3 m.% TMPTA (3); kompozīcijām ar PP/NBK saturu 30/70 m.%. PP/NBK/SS 30/70/1 m.% (4) un modificētām ar 3 m.% BAD (5) un 3 m.% TMPTA (6)

PP/HPE kompozīciju GF izmaiņas raksturotas 3.22. attēlā. Var secināt, ka stearīnskābes kompatibilizatora ietekmē „samazinās” PP-HPE kristālisko-amorfo fāžu traucējoša mijiedarbība, salīdzinot ar nemodificētu kompozīciju (skatīt 1 nodaļas 101 lpp.), kā rezultātā palielinās šķērssaistīšanās efektivitāte – modificētai PP/HPE 50/50 m.% kompozīcijai šķērssaistītās frakcijas saturs palielinās 1,8 reizes, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 25 kGy, salīdzinot ar nemodificētu maisījumu.



3.22. att. Gelfrakcijas saturs multifāzu kompozīcijām: PP/HPE/SS 50/50/1 m.% bez promotoriem (1) un ar 3 m.% BAD (2) un 3 m.% TMPTA (3), PP/HPE/SS 30/70/1 m.% bez promotoriem (4) un ar 3 m.% BAD (5) un 3 m.% TMPTA (6)

Jāatzīmē, ka PP/HPE kompozīciju šķērssaistīšanās efektivitāte sasniedz maksimālo vērtību pie JS absorbētās dozas $D_{abs} = 50$ kGy un, palielinoties JS dozai, pieaug minimāli, kas norāda uz HPE makromolekulu augstu šķērssaistīšanās efektivitāti [169].

Tas izteikti redzams salīdzinot PP/HPE 30/70 m.% kompozīciju rādītājus, kur nemodificētai kompozīcijai GF palielinās no $21 \pm 3\%$ līdz $28 \pm 3\%$, palielinoties JS absorbētajai dozai līdz 50 kGy (palielinās līdz $34 \pm 3\%$, pie $D_{abs} = 150$ kGy). PP/HPE 30/70 kompozīcijai akrilātu modifikatoru ietekme uz šķērssaistīšanās pakāpes pieaugumu ir izteiktāka, nekā kā PP/elastomēru kompozīcijām ar EPDM un NBK – šķērssaistītās frakcijas saturs ar BAD un TMPTA modificētai PP/HPE 30/70 m.% kompozīcijai palielinās līdz $51 \pm 4\%$ un $47 \pm 3\%$, kas ir 1,8 un 1,7 reišu lielākas GF vērtības, salīdzinot ar nemodificētas kompozīcijas rādītājiem.

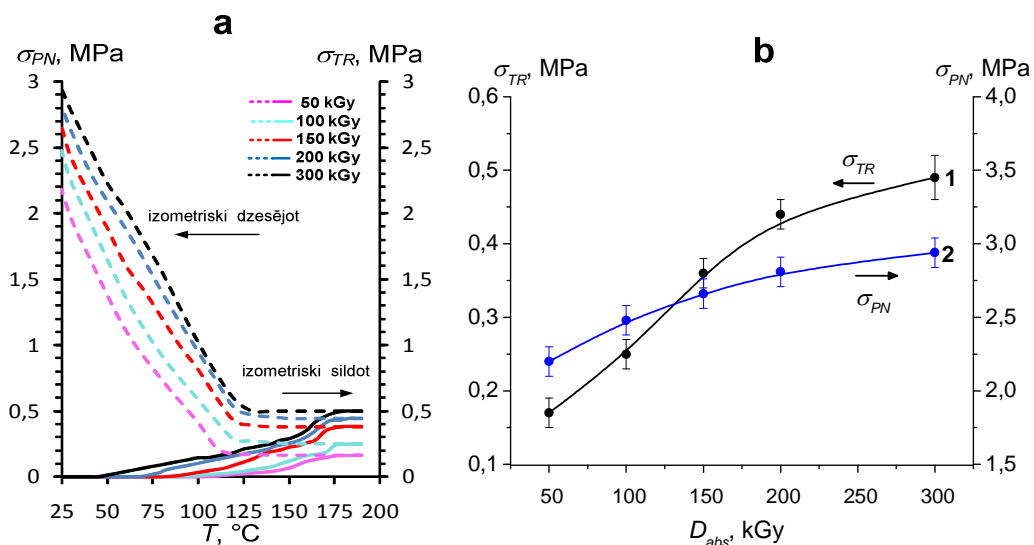
EPDM un NBK saturošo kompozīciju šķērssaistītās frakcijas kvantitatīvā satura pieaugums ir saistīts ar kaučuku vulkanizāciju amorfajā fāzē, pie nosacījuma ka tam netraucē PP kristāliskā robežfāze (piemēram kā, PP/NBK 50/50 % maisījumam), kā arī kaučuka struktūra nav termiski, oksidatīvi „degradēta” ar ko daļēji skaidrojamas izmaiņas EPDM saturošiem maisījumiem [168-169]. PP-HPE kompozīciju šķērssaistīšanās efektivitāti būtiski ietekmē relatīvi augstais kristāliskās fāzes saturs, salīdzinot ar kaučukiem un PP-HPE robežfāžu morfoloģija.

Jāatzīmē, HPE struktūras līdzība ar polietilēnu, kas nosaka līdzīgu makromolekulu šķērssaistīšanās raksturu JS vai ķīmiskas modificēšanas ietekmē.

3.3. Poliolefīnu un to kompozītu termonosēdīpašības

Kompozītu materiālu termonosēdīpašības (TNI) – termorelaksācijas spriegumi (σ_{TR}) un paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN}) – noteiktas radiācijķīmiski modificētām plēvēm, pēc to orientēšanas ($\varepsilon = 100\%$) pie poliolefīnu līdzsvara kušanas temperatūrām (150°C – ABPE kompozīti; $160-170^\circ\text{C}$ – PP kompozīti), novērtējot orientētu kompozīciju termomehānisko līkņu kinētiku izometriskā sildīšanas-dzesēšanas režīmā. Noteikts, ka termorelaksācijas spriegumu vērtības uzrāda sakarību ar šķērssaistītās frakcijas pieaugumu ($\sigma_{TR} \sim GF$) un būtiski palielinās, pieaugot JS absorbētā starojuma dozai no 0 līdz 300 kGy

ABPE kompozīciju termonosēdīpašības, palielinoties JS absorbētās dozas līmenim ($D_{abs} = 50-300$ kGy), raksturotas 3.23. **a** un 3.23. **b** attēlos, kur parādītas orientēta ($\varepsilon = 100\%$) ABPE bāzes materiāla termomehāniskās līknes un TNI raksturlielumu (σ_{TR} , σ_{PN}) izmaiņas.



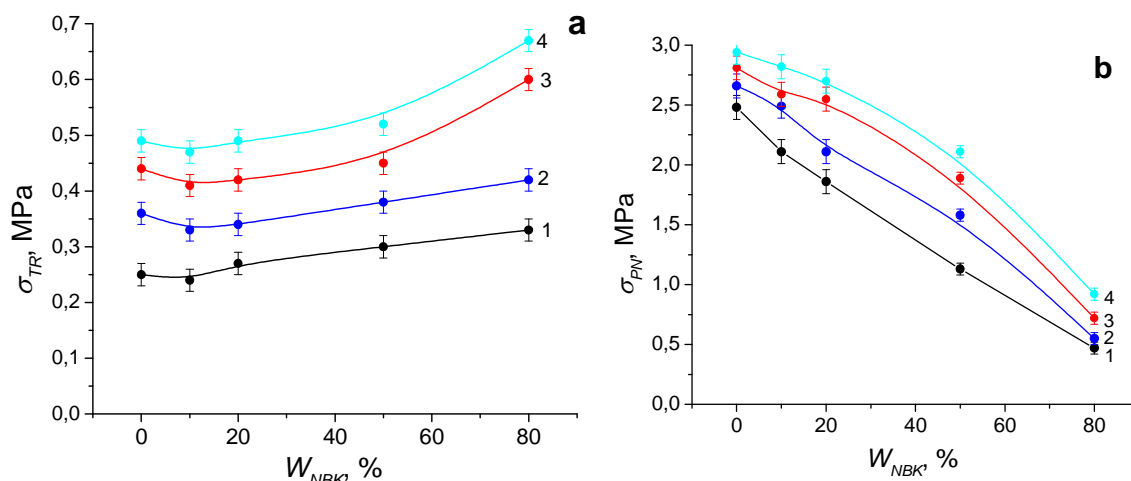
3.23. att. a – iekšējo spriegumu veidošanās kinētika šķērssaistītā ABPE izometriskās karsēšanas (termorelaksācijas spriegumi σ_{TR}) un dzesēšanas (paliekošie nosēdspriegumi – σ_{PN}) laikā atkarībā no JS absorbētās dozas ($D_{abs} = 50-300$ kGy); $T_{or} = 150^{\circ}\text{C}$, orientācijas pakāpe: $\varepsilon = 100\%$, b – šķērssaistīta ABPE σ_{TR} (1) un σ_{PN} (2) kā funkcijas no JS absorbētās dozas

Radiācijķīmiski modificētam 100% ABPE termorelaksācijas sprieguma vērtības palielinās 1,9 reizes, palielinoties JS absorbētajai dozai no 100 līdz 300 kGy (σ_{TR} palielinās no $0,25 \pm 0,02$ MPa līdz $0,49 \pm 0,03$ MPa). Iekšējo spriegumu pieaugums ir novērojams jau pie temperatūrām, kas zemākas par ABPE kušanas temperatūru, kas parasti raksturīgs polimēriem ar zemu kristāliskuma pakāpi vai kompozīcijām ar elastomēriem. Šajā gadījumā tas varētu norādīt uz radikāļu reakcijās inducētām sakārtojāmības izmaiņām kristāliskā fāzē (mazāk sakārtotās kristāliskās fāzes veidošanos ABPE), uz ko norādīja DSK analīzes dati – $T_{kuš2}$ vērtību pazemināšanās, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 300 kGy. Paliekošo nosēdspriegumu σ_{PN} vērtības pieaug no $1,5 \pm 0,1$ MPa līdz $2,94 \pm 0,05$ MPa, palielinoties JS starojuma absorbētajai dozai no 100 līdz 300 kGy, kas liecina par stiprības pieaugumu, palielinoties šķērssaistīto makromolekulu saturam.

Radiācijķīmiski modificētu līdz JS absorbētām dozām $D_{abs} = 100-150$ kGy ABPE/EPDM kompozīciju termomehāniskās līknes parādītas 8. pielikuma 8.1. attēlā – σ_{TR} samazinās no 0,44 MPa līdz 0,15 MPa kompozīcijām, kas apstarotas ar 150 kGy, palielinoties EPDM saturam kompozīcijā no 20 līdz 95 m.%. Uz to norāda arī gelfrakcijas satura samazināšanās, pieaugot EPDM saturam kompozīcijā (pie EPDM satura >40 m.% σ_{TR} MPa vērtības ir mazākas par 0,24 MPa). Termomehāniskās dzesēšanas līknes norāda uz iespējamu nukleācijas efektu, kompozīcijai ar EPDM saturu 20 m.% – kristalizācija sākas pie augstākām temperatūrām nekā tīram ABPE.

Paliekošo nosēdspriegumu vērtības pazeminās, pieaugot EPDM saturam kompozīcijā, taču uzrāda relatīvi augstas vērtības kompozīcijām ar EPDM saturu 20-40 m.%, kas varētu norādīt uz šķērssaistīšanos ABPE un EPDM fāžu robežvirsmā.

ABPE/NBK termomehāniskās līknes apkopotas 8. pielikuma 8.2. attēlā Iekšējo sprieguma izmaiņas, palielinoties JS absorbētajai dozai līdz 300 kGy, raksturotas 3.24. attēlā.



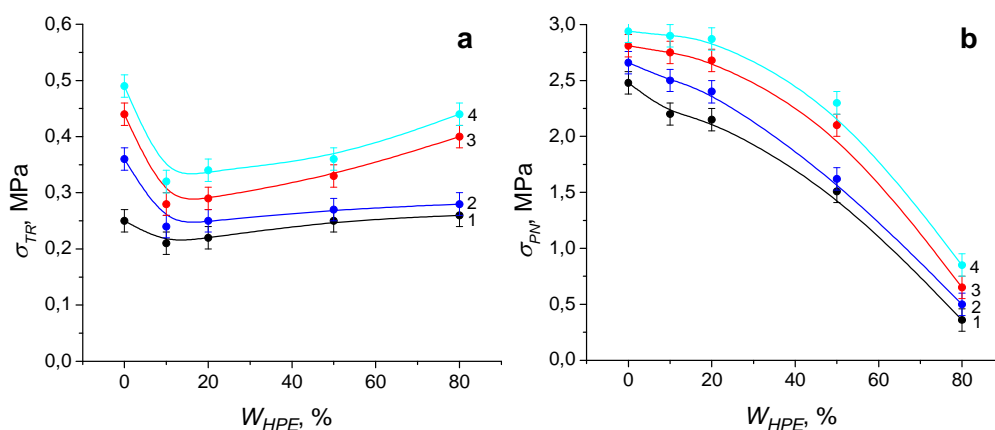
3.24. att. Iekšējo spriegumu izmaiņas ABPE/NBK kompozīcijām atkarībā no W_{NBK} % satura kompozīcijā: a – termorelakācijas spriegumi (σ_{TR}), b – paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN}); JS absorbētās dozas $D_{abs} = 100$ kGy (1), 150 kGy (2), 200 kGy (3), 300 kGy (4)

Salīdzinot ABPE/NBK kompozīcijas, var novērot sakarību starp σ_{TR} un GF rādītāju pieaugumu – σ_{TR} palielinās no $0,24 \pm 0,02$ MPa līdz $0,67 \pm 0,03$ MPa, pieaugot NBK saturam kompozīcijās no 10 līdz 80 m.%, un palielinoties JS absorbētai dozai no 100 līdz 300 kGy.

Paliekošo nosēdspriegumu σ_{PN} vērtības pazeminās no 2,8 līdz 0,45 MPa, palielinoties elastomēra (NBK) matricas ietekmei un samazinoties JS dozai no 300 līdz 100 kGy. Piemēram, ABPE/NBK 20/80 m.% kompozīcijai pie $D_{abs} = 200$ kGy σ_{PN} ($0,6 \pm 0,03$ MPa) vērtības ir tuvas σ_{TR} ($0,72 \pm 0,03$ MPa), kas raksturīgi TNM uz gumijas (vulkanizēta kaučuka) bāzes.

Līdz 150-300 kGy apstarotu kompozīciju ar NBK saturu 50–80 m.% iekšējo spriegumu izmaiņas (TNI) norāda uz šo materiālu perspektīvu pielietojumu elastisku TNM, kā arī izolācijas un dažādu pārklājumu izgatavošanā, ko nosaka augstas termorelaksācijas spriegumu vērtības ($\sigma_{TR} = 0,45$ – $0,67$ MPa) un σ_{PN} vērtības robežās no 0,4–2,1 MPa, kā arī būtisks stiprības īpašību pieaugums, palielinoties JS absorbētajai dozai.

ABPE/HPE termomehāniskās līknes apkopotas 8. pielikuma 8.3. attēlā TNI vidējie rādītāji no trim paralēliem mērījumiem salīdzināti 3.25. attēlā.



3.25. att. Iekšējo spriegumu izmaiņas ABPE/HPE kompozīcijām atkarībā W_{HPE} % satura kompozīcijā: a – termorelaksācijas spriegumi (σ_{TR}), b – paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN}); JS absorbētās dozas $D_{abs} = 100$ kGy (1), 150 kGy (2), 200 kGy (3), 300 kGy (4)

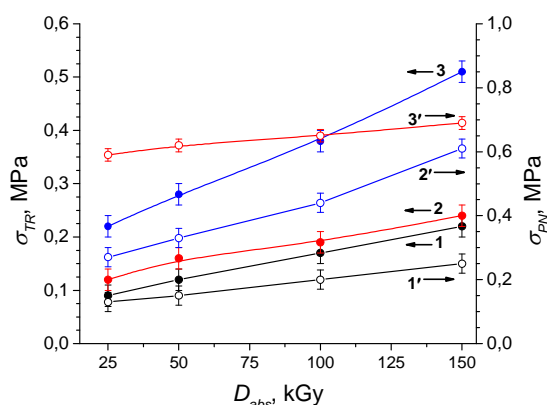
Līdz $D_{abs} = 150\text{--}200$ kGy apstarotām ABPE kompozīcijām ar HPE saturu 10-20 m.% termorelaksācijas sprieguma vērtības pazeminās līdz 0,21–0,27 MPa, (sk. 10. pielikuma. 10.3. attēlu). σ_{TR} vērtības nedaudz palielinās kompozīcijai ar HPE saturu 50 m.%, palielinoties JS absorbētai dozei. ABPE/HPE struktūras analīze ar DSK un norādīja uz fāžu mijiedarbību starp komponentiem. σ_{TR} palielinās no 0,3 līdz 0,4 MPa līdz 300 kGy apstarotām ABPE kompozīcijām ar HPE, palielinoties HPE saturam kompozīcijā. Kompozīcijām ar HPE saturu 10-50 m.% piemīt relatīvi augstas paliekošo nosēdspriegumu vērtības, ko ietekmē ABPE fāzes ietekme uz kompozīcijas īpašībām, ko apstiprina mehānisko īpašību dati.

ABPE modificēšana ar šķērssaistīšanās promotoriem ļauj būtiski palielināt makromolekulu šķērssaistīšanās pakāpi – ABPE maisījumiem ar promotoru saturu 3 m.% termorelaksācijas spriegumu σ_{TR} vērtības palielinās līdz 0,75-0,81±0,04 MPa, palielinoties TAC un BAD saturam kompozīcijā līdz 3 m.% un palielinoties JS dozei no 0 līdz 200 kGy. Salīdzinājumam: ABPE bez promotoru piedevas pie $D_{abs} = 200$ kGy termorelaksācijas sprieguma σ_{TR} vērtība ir 0,43±0,03 MPa (skatīt 8. pielikuma 8.5. attēlu).

Paliekošo nosēdspriegumu σ_{PN} vērtības kompozīcijām ar TAC un BAD saturu 1–3 m.% mainās robežās 1,5–2 MPa un palielinās, pieaugot JS absorbētai dozei intensitātei. Jāatzīmē, ka paliekošie nosēdspriegumi galvenokārt raksturo kristālisko polimēra daļu, kas veidojas orientācijas procesā, salīdzinoši ABPE/BAD kompozīcijām ar 3 m.% BAD σ_{PN} vērtības pie $D_{abs} = 50$ un 200 kGy ir 1,4 un 1,6 reizes mazākas, nekā ABPE, kas varēt norādīt uz ABPE kristāliskuma samazināšanos.

PP kompozīciju termonosēdīpašības. Novērtētas TNI PP kompozīcijām ar elastomēriem, šķērssaistīšanās promotoriem un to multifāzu kompozīcijām (sk. 9. pielikumu). TNM izveides un pielietojuma priekšnoteikumi ir pietiekami augsts šķērssaistītās frakcijas saturs, optimālas deformatīvās īpašības un „stabila” fāzu morfoloģija multifunkcionāliem kompozītiem, kas neizpildās visām PP kompozīcijām – piemēram, 100% PP, PP/EPDM 10/90, PP/HPE 10/90 un PP/HPE 20/80 kompozīcijām un maisījumiem ar NBK saturu līdz 50 m.% vai PP/TAC maisījumiem ar saturu 1 m.% TAC komponentu nesavietojamība, zema šķērssaistīšanās efektivitāte (GF saturs <30%) nosaka zemas deformatīvo īpašību rādītājus – pie orientācijas novērojama paraugu pilnīga vai daļēja izkušana, kas norāda uz to, ka nav izveidojusies stabila šķērssaistīta struktūra (skatīt 2. nodaļas 2.11. attēlu).

Radiācijķīmiski modificētu PP/elastomēru kompozīciju termomehāniskās $\sigma(T)$ līknes skatīt 9 pielikuma 9.1. un 9.2. attēlos. Var novērot labu sakarību starp TNI rādītāju (σ_{TR} , σ_{PN}) rādītājiem, noteiktām $\sigma(\varepsilon)$ īpašībām un šķērssaistītās frakcijas saturu (GF) PP kompozīcijām ar atšķirīgiem elastomēru komponentiem (EPDM, NBK, HPE), palielinoties JS absorbētajai dozai (sk. 3.26. attēlu).



3.26. att. Iekšējo spriegumu izmaiņas PP/EPDM (1), PP/NBK (2) un PP/HPE (3) kompozīcijās ar komponentu saturu 20/80 m.% atkarībā no JS absorbētās dozas ($D_{abs} = 25-150$ kGy): a – termorelaksācijas spriegumi (σ_{TR}), b – paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN})

Piemēram, PP/EPDM kompozīcijām ar EPDM saturu 20-80 m.%, termorelaksācijas sprieguma vērtības palielinās no $0,09 \pm 0,03$ MPa līdz $0,22 \pm 0,03$ MPa, palielinoties EPDM saturam kompozīcijā un pieaugot JS absorbētai dozai no 25 līdz 150 kGy. PP/EPDM kompozīcijas īpašību maiņa no termoplastiskas uz elastomēram raksturīgu ietekmē paliekošo nosēdspriegumu samazināšanos – σ_{PN} samazinās no $4 \pm 0,1$ MPa līdz $0,25 \pm 0,03$ MPa, pieaugot EPDM saturam kompozīcijā no 20 līdz 80 m.%. Kompozīcijai ar EPDM saturu 80 % noteikta sakarība, kas norāda uz kaučukveida TNM īpašībām ($\sigma_{TR} \sim \sigma_{PN}$).

Ir novērojama laba korelācija starp TNI īpašību izmaiņām, gelfrakcijas saturu un mehānisko īpašību rādītājiem PP kompozīcijām ar elastomēru saturu 80 m.%, kur PP/NBK kompozīcijām būtiski palielinās šķērssaistītšanās blīvums, par ko liecina E_{100} moduļa un GF satura pieaugums (GF = 25-45%), palielinoties JS absorbētajai dozai no 25 līdz 150 kGy.

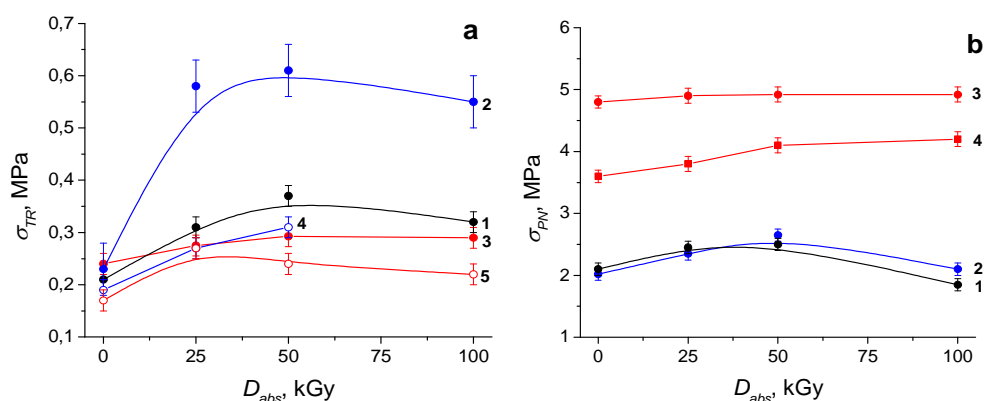
PP/EPDM 20/80 makromolekulu šķērssaistītšanai nepieciešamas relatīvi augstas JS dozas ($D_{abs} \geq 100$ kGy), uz ko norāda termorelaksācijas spriegumu izmaiņas šīm kompozīcijām (skat. 3.26. attēlu).

PP/HPE un PP/NBK kompozīcijām ar komponentu saturu 20/80 m.% termorelaksācijas sprieguma (σ_{TR}) vērtības palielinās līdz $0,24 \pm 0,03$ MPa un $0,51 \pm 0,03$ MPa, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 150 kGy. Jāatzīmē, ka PP/HPE 20/80 kompozīcijai tas ir līdzīgs rādītājs kā ABPE/HPE pie $D_{abs} = 150$ kGy, bet PP/NBK – 1,2 reizes lielāka vērtība nekā ABPE/NBK kompozīcijai – PP ieslēgumi NBK šķērssaistītājā robežfāzē darbojas kā „strukturējoši” elementi, par ko varēja spriest, salīdzinot šo kompozīciju mehāniskās īpašības. No praktiskā TNM izveides aspekta tādejādi tiek nodrošināti TNM lielāki stiprības rādītāji pēc termonosēdināšanas, kas var uzlabot to ekspluatācijas īpašības (skatīt 3.26. attēlu).

Līdz 150 kGy apstarotai PP/HPE 20/80 kompozīcijai paliekošo nosēdspriegumu vērtība ir 1,3 reizes reizes lielāka, nekā ABPE/HPE 20/80. To var skaidrot ar lielāku PP ietekmi uz kompozīcijas morfoloģiju nekā kompozīcijai ar ABPE (PP un HPE kristālisko fāžu mijiedarbība), par ko varēja spriest no kalorimetrisko īpašību rādītājiem un mehāniskajām īpašībām. Salīdzinoši PP/NBK un ABPE/NBK kompozīcijām ar komponentu saturu 20/80 m.% ir līdzīgas σ_{PN} vērtības ($0,61 \pm 0,1$ MPa ~ $0,56 \pm 0,1$ MPa). pie $D_{abs} = 150$ kGy .

Polipropilēna kompozīciju ar šķērssaistītšanās promotoriem (TAC, BAD, TMPTA) sildīšanas-dzesēšanas $\sigma(T)$ diagrammas apkopotas 9. pielikuma 9.3. attēlā. TNI rādītāju izmaiņas pie $D_{abs} = 0-150$ kGy PP kompozīcijām ar šķērssaistītšanās promotoru saturu 3 m.% salīdzinātas 3.27. attēlā.

PP kompozīcijām ar šķērssaistītšanās promotoriem (TAC, BAD, TMPTA) novērojamas relatīvi augstas termorelaksācijas spriegumu vērtības, kas norāda uz funkcionālo monomēru piepotēšanos PP matricai un iekšmolekulāro saišu veidošanos, uz ko norāda relatīvi augsts gelfrakcijas saturs. Pēc apstarošanas var notikt šķērssaišu veidošanās starp PP makromolekulu ķēdēm caur promotoru grupām un promotoru pašreakcijas – ciklizācija (TMPTA), grupu atšķelšanās, piepotēto grupu polimerizācija u.c. [110-111, 169].



3.27. att. Iekšējo spriegumu izmaiņas PP kompozīcijām ar promotoriem: PP/TAC (1), PP/BAD (2) un PP/TMPTA (3) ar promotoru saturu 3 m.%, PP/BAD (4) un PP/TMPTA (5) ar promotoru saturu 1m.% atkarībā no JS absorbētās dozas ($D_{abs} = 25-150$ kGy): a – termorelaksācijas spriegumi (σ_{TR}), b – paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN})

PP/TAC kompozīcijai σ_{TR} palielinās no $0,21 \pm 0,04$ MPa līdz $0,38 \pm 0,04$ MPa, palielinoties JS absorbētajai dozei no 0 līdz 50 kGy un samazinās līdz $0,32 \pm 0,04$ MPa pie $D_{abs} = 100$ kGy. Līdz 25-50 kGy apstarotas PP/TAC termomehāniskās līknes uzrāda līdzību ar 100 % ABPE līknēm, kas apstarotas līdz JS dozām 100–150 kGy (sk. 9. pielikuma 9.2. attēlu). Paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN}) PP/TAC kompozīcijām mainās robežās no 2–2,5 MPa, palielinoties JS absorbētai dozei no 0 līdz 50 kGy un palielinoties dozei līdz 100 kGy samazinās līdz 1,7 MPa, ko ietekmē PP destrukcija, palielinoties dozei, uz ko norādīja GF samazināšanās. No iegūtiem rezultātiem var spriest par līdzīgu TAC darbības mehānismu ABPE un PP matricu modificēšanā.

Modificētai ar 3 m.% BAD modifikatoru PP kompozīcijai PP/BAD termorelaksācijas robežsprieguma vērtības jau neapstarotiem paraugiem ir 1,5 reizes lielākas nekā PP/TAC – $\sigma_{TR} = 0,33 \pm 0,04$ MPa, kas nav pretrunā ar GF pieaugumu 1,5 reizes, salīdzinot neapstarotas kompozīcijas. Termorelaksācijas sprieguma vērtības PP/BAD kompozīcijai palielinās no $0,27 \pm 0,05$ MPa līdz $0,58 \pm 0,05$ MPa, palielinoties BAD saturam kompozīcijā no 1 līdz 3 m.% jau pēc apstarošanas līdz JS absorbētai dozei 25 kGy un kļūdas robežās būtiski nemainās, palielinoties JS absorbētai dozei.

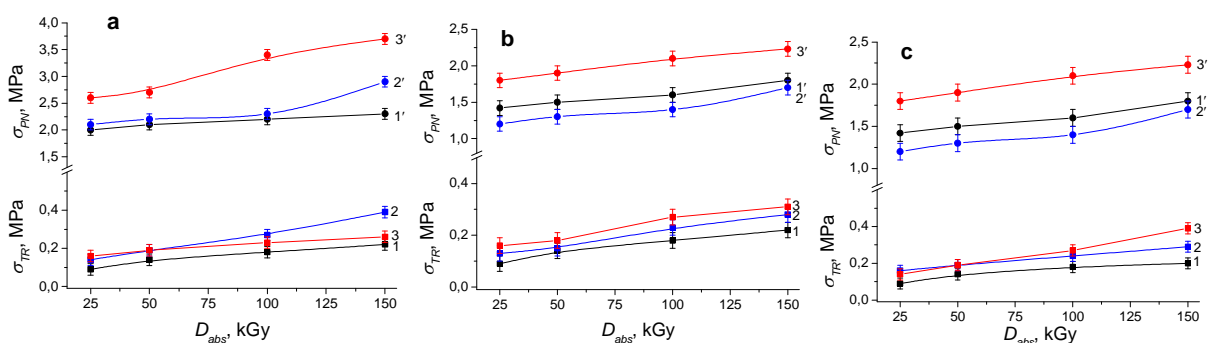
Relatīvi augstas σ_{TR} vērtības PP/BAD kompozīcijām norāda uz BAD modifikatora iesaistīšanos šķērssiāņu veidošanā PP amorfajā fāzē, jau pie relatīvi zemām apstarošanas dozām (25-50 kGy). Ir saskatāma līdzība PP/BAD un PP/TAC termomehānisko līkņu raksturā, veidojoties paliekošajiem nosēdspriegumiem, atdzesējot izometriski paraugus līdz telpas temperatūrai – spriegumu vērtības būtiski pieaug tūlīt pēc dzesēšanas, ko ietekmē zema PP

kristāliskās fāzes sakārtotība, paplašinoties amorfajai fāzei, struktūras sazarošanās ietekmē (skatīt 9. pielikuma 9.3. attēlu).

Neapstarotām PP/TMPTA kompozīcijām ar TMPTA saturu 1 un 3 m.% σ_{TR} spriegumi palielinās līdz $0,17 \pm 0,05$ MPa un $0,24 \pm 0,05$ MPa un pieaug līdz $0,24 \pm 0,05$ MPa un $0,29 \pm 0,05$ MPa, palielinoties dozai līdz 50 kGy. Pēc materiālu nosēdināšanas var novērot atšķirīgu kristalizācijas raksturu, salīdzinot ar TAC un BAD saturošām kompozīcijām – spriegumi nepieaug līdz temperatūras apgabalam 130-120°C, kas raksturo PP kristalizācijas sākumpunktu, salīdzinot ar PP kristalizācijas līkņu rādītājiem, pēc šī apgabala seko strauja kristalizācija, turklāt paliekošie nosēdspriegumi pēc atdzesēšanas ir gandrīz divas reizes lielāki nekā PP kompozīcijām ar TAC un BAD, turklāt σ_{PN} palielinās, pieaugot TMPTA koncentrācijai – piemēram, kompozīcijai ar 1 un 3 m.% TMPTA σ_{PN} palielinās līdz $4 \pm 0,1$ MPa un $4,9 \pm 0,1$ MPa, pieaugot absorbētajai dozai līdz 150 kGy. Var secināt, ka modificēšana ar TMPTA veicina PP kristalizāciju, turklāt ir novērojama līdzība ar PP/EPDM 80/20 m.% TNI izmaiņām, kur varēja secināt par nukleācijas efektu, ko var attiecināt arī uz PP/TMPTA kompozīcijām.

PP multifāzu kompozīciju ar promotoriem un elastomēriem sildīšanas-dzesēšanas $\sigma(T)$ diagrammas apkopotas 9 pielikuma 9.4.-9.9. attēlos. Ir novērojama sakarība starp PP kompozīciju fāzu sastāvu, gelfrakcijas saturu un TNI rādītājiem.

PP/EPDM kompozīcijām TNI rādītāji palielinās, pieaugot EPDM saturam kompozīcijā un pieaugot JS absorbētai dozai. Palielinoties JS absorbētai dozai no 25 līdz 150 kGy, nemodificētai un ar BAD un TMPTA modificētām PP/EPDM 70/30 m.% kompozīcijām termorelaksācijas sprieguma vērtības palielinās līdz $0,22 \pm 0,03$ MPa, $0,39 \pm 0,03$ MPa un $0,26 \pm 0,03$ MPa (skatīt 3.28. a attēlu).



3.28. att. Termorelaksācijas (σ_{TR} - 1, 2, 3) un paliekošo nosēdspriegumu (σ_{PN} - 1', 2', 3') izmaiņas kompozīcijām ar PP/EPDM masas saturu m.% 70/30 (a), 50/50 (b) un 30/70 (c): bez promotoriem (1, 1'), kompozīcijām ar BAD (2, 2') un TMPTA (3, 3') atkarībā no JS absorbētās dozas

Jāatzīmē, relatīvi augsta PP komponenta satura ietekme uz spriegumu veidošanos PP/EPDM kompozīcijā – σ_{TR} vērtības pie $D_{abs} = 150$ kGy ir 1,44 reizes lielākas ar BAD modificētai kompozīcijai, salīdzinot ar TMPTA promotorus saturošu, uz ko norādīja arī GF augstākas vērtības – ir saskatāma līdzība ar PP/BAD un PP/TMPTA TNI izmaiņām, kur PP/EPDM kompozīcijām ar TMPTA ir novērojamas augstākas paliekošo nosēdspriegumu vērtības, salīdzinot ar BAD saturošām kompozīcijām.

TMPTA promotora efektivitāte palielinās, pieaugot EPDM komponenta saturam kompozīcijā, kas skaidrojams ar iespēju sazarotām TMPTA akrilāta grupām piepotētīs EPDM makromolekulām. Piemēram, kompozīcijām ar EPDM saturu 50 un 30 m.% un TMPTA modifikatoru σ_{TR} palielinās līdz $0,32 \pm 0,03$ MPa un $0,39 \pm 0,03$ MPa, palielinoties JS absorbētai dozai līdz 150 kGy. Tās ir par 14 % un 34% augstākas vērtības nekā kompozīcijām, kur par šķērssaistīšanās promotoru lietots BAD modifikators (skat. 3.28. att., 9. pielikuma 9.4.-9.6 attēlus).

PP/NBK 30/70 m.% kompozīciju sildīšanas-dzesēšanas $\sigma(T)$ diagrammas apkopotas 9 pielikuma 9.7. attēlā. Kompozīcijai, kas nesatur šķērssaistīšanās promotorus nesaturēšanas kompozīcijas paraugu izometriskās sildīšanas procesā, kūstot nesašūtai PP kristāliskai daļai, novērojams būtisks sprieguma pieaugums, pēc kura seko parauga sagrūšana pie PP kušanas pārejas temperatūrām: σ_{TR} maksimālās vērtības palielinās no $0,4 \pm 0,1$ MPa līdz $1,2 \pm 0,2$ MPa, pieaugot paraugu absorbētai dozai no 25 līdz 150 kGy. Sprieguma vērtību pakāpenisks pieaugums temperatūras apgabalā 50-165°C norāda uz orientācijā ienesto spriegumu atbrīvošanos makromolekulu fragmentos NBK telpiski šķērssaistītajā fāzē, sākot kust PP kristāliem, pastiprinās iekšējie spriegumi šķērssaistītās NBK fāzes un PP ieslēgumu robežslānī, kas atbrīvojas polimēram kūstot (sagrūšanas temperatūra nobīdās no 157 līdz 166 °C, palielinoties absorbētai dozai), skatīt 9 pielikuma 9.7. a attēlu.

Noteikts, ka līdz 50 kGy absorbētām dozām starotiem PP/NBK 30/70 m.% kompozīciju paraugiem ar BAD un TMPTA šķērssaistīšanās promotoriem termorelaksācijas spriegumi σ_{TR} palielinās līdz $0,55 \pm 0,05$ MPa un $0,6 \pm 0,1$ MPa (σ_{TR} vērtības pie 25 kGy – $0,35 \pm 0,03$ MPa un $0,38 \pm 0,05$ MPa).

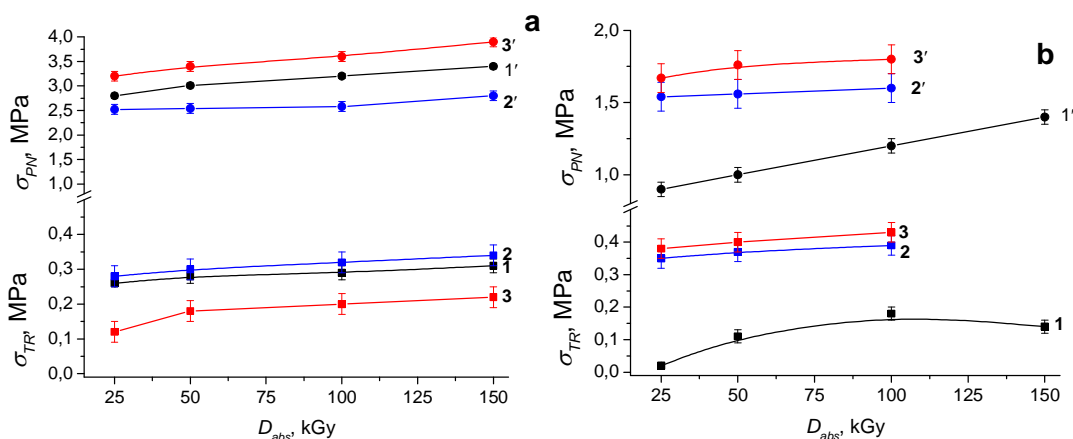
Analizējot darbā iegūtās termorelaksācijas spriegumu, JS absorbēto dozu un promotoru daudzuma sakarības, var secināt, ka pie JS absorbētām dozām 25-50 kGy šķērssaistīšanās promotoru ietekmē šķērssaistīšanās notiek PP/NBK robežslānī.

Radiācijķīmiskās izmaiņas pie absorbētās dozas >50 kGy ietekmē ne tikai elastomēra NBK telpiskā režģa palielināšanos (šķērssaistīšanās blīvuma pieaugumu), par ko liecina būtisks gelfrakcijas satura pieaugums, bet arī veicina radiācijas defektu veidošanos PP kristāliskajā fāzē. Uz to norāda kompozīcijas PP/NBK (30/70 m.%) + TMPTA (3 m.%) paraugu, kas apstaroti līdz JS absorbētai dozai 100-150 kGy, sagrūšana orientācijas procesā.

Par iepriekš minēto liecina iekšējo spriegumu rašanās kinētika, kuru parāda izometriskās sildīšanas un dzesēšanas diagrammas (skatīt. 9. pielikuma 9.7. **b-c** att.).

PP/HPE 50/50 un 30/70 m.% heterogēno kompozīciju $\sigma(T)$ diagrammas apkopotas 9. pielikuma 9.8 un 9.9. attēlos. TNI rādītāji atkarībā no absorbētās dozas raksturoti 3.29. attēlā

Jau no gelfrakcijas izmaiņām tika secināts, ka, salīdzinot ar nemodificētu PP/HPE 50/50 kompozīciju, stearīnskābes ietekmē būtiski uzlabojas HPE makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāte – jau pie JS dozas 25 kGy σ_{TR} palielinās līdz $0,28 \pm 0,03$ MPa un pieaug līdz $0,31 \pm 0,03$ MPa. Piepotēto BAD grupu ietekmē, līdzīgi kā ABPE/BAD kompozīcijām, samazinās paliekošie nosēdspriegumi, bet σ_{TR} pieaug līdz $0,34 \pm 0,03$ MPa, palielinoties JS absorbētai dozai.



3.29. att. Termorelaksācijas (σ_{TR} - 1, 2, 3) un paliekošo nosēdspriegumu (σ_{PN} - 1', 2', 3') izmaiņas kompozīcijām ar PP/HPE masas saturu m.% 50/50 (a) un 30/70 (b): bez promotoriem (1, 1') un kompozīcijām ar BAD (2, 2') un TMPTA (3, 3') atkarībā no JS absorbētās dozas

TMPTA promotoru saturošai PP/HPE 50/50 m.% kompozīciju, nav novērojams būtisks termorelaksācijas sprieguma vērtību pieaugums, salīdzinot ar nemodificētu kompozīciju, uz ko norādīja līdzīgās gelfrakcijas satura vērtības. To nevar attiecināt uz promotora nepiemērotību HPE šķērssaistīšanai, uz ko norāda izmaiņas PP/HPE 30/70 kompozīcijai un literatūras dati tīram HPE [169]. To varētu skaidrot ar TMPTA piepotēšanos HPE matricai un tālāku pašpolimerizāciju (blakus reakcijas), kas varētu būt skaidrojums paliekošo nosēdspriegumu vērtību pieaugumam, palielinoties JS absorbētai dozai (skatīt 3.29. a attēlu).

Šķērssaistīšanās promotoru (BAD un TMPTA) ievadīšana PP/HPE 30/70 m.% maisījumā (JS $D_{abs} = 50$ kGy) ļauj paaugstināt kompozīcijas termorelaksācijas sprieguma vērtības vidēji 3,5 reizes – σ_{TR} palielinās līdz $0,37 \pm 0,1$ MPa un $0,4 \pm 0,1$ MPa (kompozīcijai bez promotoriem šī vērtības bija $\sim 0,1$ MPa).

Palielinoties apstarošanas dozai, PP/HPE kompozīcijām ar promotoriem σ_{TR} palielinās vidēji par 11% un 13%, kas norāda uz augstu promotoru efektivitāti HPE makromolekulu šķērssaistīšanās. (sk. 3.29. attēlu).

Noteikts, ka radiācijķīmiski modificētu līdz $D_{abs} = 25-50$ kGy PP/HPE 30/70 m.% kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoriem termorelaksācijas sprieguma vērtības sakrīt ar deformatīvo īpašību rādītājiem ar pašlaik ražotiem un ekspluatējamiem TNM uz polietilēnu (ZBPE un ABPE) bāzes [118]. Jāatzīmē, ka pie $D_{abs} = 150$ kGy nebija iespējams noorientēt PP/HPE 30/70 m.% kompozīcijas, ko nosaka līdzīgi faktori kā PP/NBK kompozīcijām – destrukcija PP kristāliskajā fāzē.

3.4. Polimēru kompozīciju īpašības magnētiskajā laukā

3.4.1. Magnētiskā lauka ietekme uz kompozīciju deformatīvajām īpašībām

Konstrukcijas materiāli kā savienojumu detaļas, izolācijas materiāli un citi, kas galvenokārt tiek veidoti no termoplastisko elastomēru (poliolefīnu/elastomēru) kompozīcijām, ekspluatācijas gaitā ir pakļauti dažādu slogojumu iedarbībai elastisko un viskoelastisko deformāciju apgabalā, kā rezultātā pieaug to šļūde, kas ir nevēlams efekts. Kodoltehnoloģiju un enerģētikas nozarē pielietotie konstrukciju materiāli, t. sk. polimēru kompozītmateriāli var būt pakļauti magnētiskā, elektriskā lauka, kā arī radiācijas iedarbībai, kas var pastiprināt šo materiālu deformatīvās īpašības [135, 149].

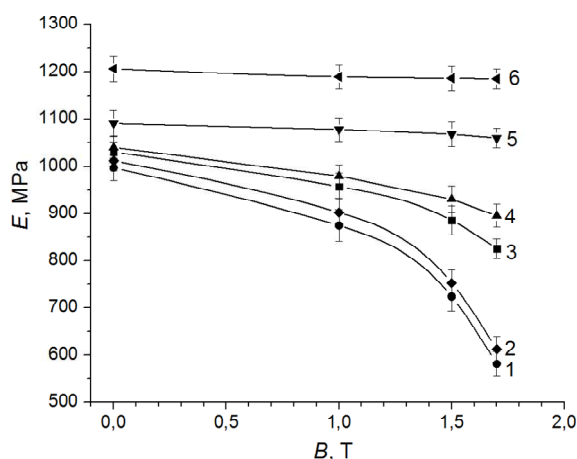
No īslaicīgās šļūdes eksperimentālo mērījumu rezultātiem noteikts, ka magnētiskā laukā ABPE un tā kompozīcijām ar elastomēriem būtiski pazeminās elastības moduļa vērtības un palielinās šļūdes deformācija. Radiācijķīmiski modificētam ABPE un tā kompozīcijām šie efekti samazinās, palielinoties JS dozai no 0 līdz 300 kGy. Darbā atspoguļoti galvenie rezultāti ABPE kompozīcijām ar NBK un HPE.

No radiācijķīmiski modificētām kompozīcijām dati parādīti ar 150 kGy dozu modificētiem ABPE kompozītmateriālu paraugiem, kuriem, tika identificēta augsta makromolekulu šķērssaistīšanās pakāpe.

Turklāt tika noteikts, ka pie $D_{abs} < 100$ kGy ML ietekme uz deformatīvo īpašību izmaiņām tiek novērsta, ko apstiprināja arī iepriekš veikti pētījumi, ar γ -starojumu šķērssaistītām ABPE kompozīcijām [66].

Darbā apkopoti neapstarota un līdz JS absorbētai dozai 150 kGy apstarota ABPE un tā kompozīciju ar NBK un HPE (komponentu saturs – 10; 20; 50 un 80 m.%) elastības moduļa un īslaicīgās šķūdes ($t = 10$ min) mērījumu rezultāti, paraugus slogojot bez magnētiskā lauka iedarbības un pie trim ML indukcijām ($B = 1; 1,5$ un $1,7$ T). Katram paraugam veikti 5 paralēli mērījumi, kuru vidējiem rezultātiem atlikti drošības intervāli pie nozīmības līmeņa 95%. Pieliktā slodze (atsvaru masa) tika izvēlēta ar tādu aprēķinu, lai lineāro izmēru izmaiņas notiktu ideāli elastīgās deformācijas apgabalā (sākuma deformācija $\varepsilon_0 \approx 0,5\text{--}2\%$). Pieliktais spriegums σ_0 (2.1. vienādojums) tika pakāpeniski samazināts no 5 MPa (tīram ABPE) līdz 0,5-1 MPa (kompozīcijām ar elastomēru saturu 80–90 m.%). Sākotnēji tika novērtētas elastības moduļa izmaiņas, palielinoties magnētiskā lauka indukcijai no 0 līdz 1,7 T, kas noteiktas no momentānās deformācijas ε_0 , dalot ar pielikto slodzi pie $t = 2$ s.

3.30. att. parādītas vidējās eksperimentāli noteiktās E vērtības ABPE paraugiem pie magnētiskā lauka indukcijas vērtībām 0–1,7 T un pie JS absorbētām dozām 0 līdz 300 kGy.



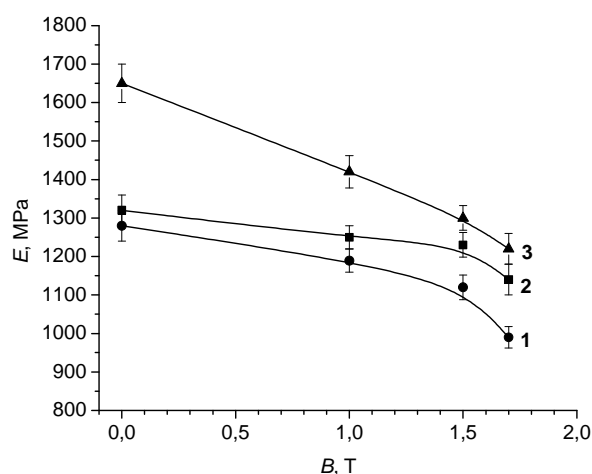
3.30. att. Elastības moduļa vērtības atkarībā no magnētiskā lauka indukcijas (B) neapstarotam (1) 100 % ABPE un apstarotam līdz $D_{abs} = 50$ (2); 100 (3); 150 (4); 200 (5) un 300 (6) kGy

Noteiktās ABPE elastības moduļa vērtības kļūdas robežās neatšķirās no tām, kas noteiktas stiepes mērījumos. Eksperimentālās E vērtības būtiski samazinās, palielinoties magnētiskā lauka indukcijai no 0 līdz 1,7 T. Neapstarotam polietilēnam E vērtība samazinās par 27 un 42%, palielinoties B no 0 T līdz 1,5 un 1,7 T (E samazinās no 997 ± 28 MPa līdz 723 ± 34 un 581 ± 36 MPa).

Iespējamais pamatojums šādām izmaiņām magnētiskā laukā varētu būt saistīts ar struktūras īpašībām. No DSK datiem tika konstatēts, ka ABPE polimēram piemīt relatīvi augsta kristāliskuma pakāpe ($\chi_C > 60\%$), turklāt 1 sildīšanas un 2. sildīšanas dati norāda uz mazu kristalītu izmēriem deformējamā matricā, kas varētu būt saistīts ar strukturāliem defektiem (iekšējiem spriegumiem).

Aleksandrov [135] izvirzījis hipotēzi, ka pat pie zemas indukcijas magnētiskā lauka (0,4-0,8 T) deformācijas laikā strukturālo defektu rajonā veidojas magnētiskie momenti, kā rezultātā iekšējie spriegumi nespēj relaksēties, kas izsauc nanoplaisu veidošanos, kā rezultātā pazeminās elastības modulis. Jāpiebilst, ka eksperimentāli noteiktās ABPE elastības moduļa izmaiņas ir līdzīgas kā Aleksandrova un viņa kolēģu pētījumos noteiktās, kur PP elastības moduļa vērtība 0,8 T magnētiskā laukā samazinājās par 63%. Autori nav norādījuši PP struktūras datus, kas ļautu pilnībā salīdzināt eksperimentālo un [135] datu līdzību. Jānorāda, ka uz strukturālo defektu ietekmi uz deformatīvo īpašību pazemināšanos norādīja Golovins un Margunovs [137].

Darbā no momentānās deformācijas ε_0 , dalot ar pielikto slodzi pie $t = 2$ s ($\sigma_0 = 6$ MPa) noteiktas elastības moduļa izmaiņas neapstarotam PP homopolimēram, mainot pielikto magnētiskā lauka indukciju no 0 līdz 1,7 T (sk. 3.31. attēlu).



3.31. att. Elastības moduļa eksperimentālās vērtības atkarībā no magnētiskā lauka indukcijas (B) neapstarotam (1) 100 % PP homopolimēram un apstarotam līdz $D_{abs} = 50$ (2); 150 kGy

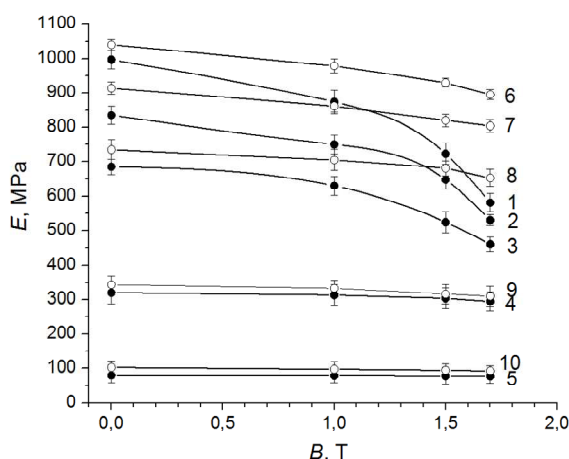
Vidējā PP E vērtība no 5 paralēliem mērījumiem pie $B = 0$ T sakrīt ar stiepes eksperimentos noteikto rādītāju – $E = 1269 \pm 40$ MPa. Noteikts, ka neapstarotam PP E vērtība samazinās par 8% pie $B = 1$ T, bet, palielinoties ML indukcijai līdz 1,7T, E samazinās par 29%, (līdz 990 ± 35 MPa). Apstarotam līdz 50 kGy PP E vērtība samazinās tikai par 12%, palielinoties ML indukcijai no 0 līdz 1,7T.

Jāatzīmē, ka līdzīgus rezultātus kā Aleksandrova darbā [135] uzrāda PP, kas apstarots līdz 150 kGy. Noteikts, ka PP raksturīga trausla deformējamība, ko ietekmē destrukcija PP kristāliskajā fāzē, palielinoties JS dozai līdz 150 kGy.

Līdz 150 kGy apstarotam 100% PP elastības modulis samazinās par 16; 27 un 35 %, palielinoties ML indukcijai no 0 līdz 1; 1,5 un 1,7 T. Jāatzīmē, ka pēc ilgākas deformējamības līdz 150 kGy apstarots PP satrūka (nevar viennozīmīgi teikt, ka to pastiprināja ML ietekme), bet var daļēji secināt, ka elastības moduļa izmaiņas ietekmē polimēra struktūra.

Par struktūras ietekmi liecina izmaiņas radiācijķīmiski šķērssaistītam ABPE. Radiācijķīmiskā modificēšana, būtiski novērš ML ietekmi uz elastības moduļa izmaiņām, palielinoties JS dozai – līdz 150 kGy apstarotam ABPE E vērtība samazinās tikai par 14%, bet pie $D_{abs} = 200\text{--}300$ kGy E vērtība samazinājās tikai par 1–3%, palielinoties ML indukcijai no 0 līdz 1,7 T. Turklāt šī sakarība mainās gandrīz proporcionāli gelfrakcijas pieaugumam, kas liecina, ka šķērssiāšu, nepiesātināto grupu un amorfās fāzes satura pieaugums novērš elastības moduļa samazināšanos ML deformētiem paraugiem. Šī sakarība varētu norādīt uz to, ka ML nosacītā ietekme ir saistāma ar ABPE virsmolekulārās struktūras anizotropiju, uz ko norādīja kristāliskuma pakāpes izmaiņas.

Nestarotām ABPE kompozīcijām ar HPE komponentu saturu 10–20 m.% E vērtības pakāpeniski samazinās, pieaugot magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T. $E(B)$ izmaiņas, pieaugot magnētiskai indukcijai, uzrāda nelineāru raksturu, līdzīgi kā tas ir novērojams 100% ABPE, ko nosaka HPE un ABPE kristālisko fāžu mijiedarbība. Neapstarotu un ar JS dozu līdz 150 kGy apstarotu ABPE/HPE elastības moduļa izmaiņas pie $B = 0\text{--}1,7$ T parādītas 3.32. att.



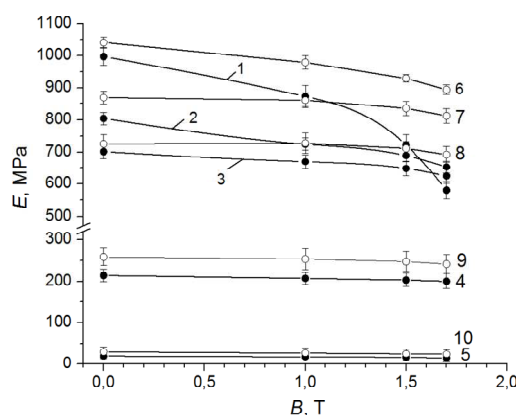
3.32. att. Elastības moduļa eksperimentālās vērtības kā funkcija no magnētiskā lauka indukcijas lieluma (B) neapstarotām (●) un līdz 150 kGy JS dozai apstarotām (○) ABPE kompozīcijām ar ABPE/HPE komponentu saturu m.%: 100/0 (1, 6); 90/10 (2, 7); 80/20 (3, 8); 50/50 (4, 9); 20/80 (5, 10)

Palielinoties HPE saturam > 50 m.% var novērot būtisku magnētiskā lauka ietekmes samazinājumu uz relatīvām kompozīcijas elastības moduļa izmaiņām. Elastības moduļa vērtības kompozīcijām ar ABPE/HPE saturu 90/10, 80/20, 50/50 un 20/80 samazinās par 37; 33, 8 un 4%, palielinoties magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T (sk. 3.32. attēlu).

Kompozīcijām ar HPE saturu 10-20 m.% novērojamas relatīvi augstas izmaiņas ML ietekmē. Konstatēts, ka šīm kompozīcijām īpašību raksturu nosaka ABPE matricas fāze. No iegūtiem datiem var secināt, ka magnētiskā lauka ietekmi novērš amorfās fāzes satura pieaugums kompozīcijā, ko var saistīt ar elastisko spēku ietekmi uz deformācijas raksturu.

ABPE/HPE kompozīcijām, kas apstarotas līdz $D_{abs} = 150$ kGy novērojams stinguma pieaugums, ko nosaka šķērssaišu kvantitatīvā satura pieaugums, palielinoties dozi, ko apstiprināja DSC, GF un mehānikas dati. $E(B)$ funkcija līdz 150 kGy apstarotām ABPE/HPE kompozīcijām mainās gandrīz lineāri. Līdzīgi kā tīram ABPE, kompozīcijai ar 10 m.% E vērtība samazinās par 12% un kompozīcijai ar 50 m.% HPE – par 9 %.

Kompozīcijām ar ABPE/NBK saturu 90/10; 80/20; 50/50 un 20/80 elastības moduļa vērtība samazinās tikai par 18; 11, 7 un 5 %, palielinoties magnētiskā lauka indukcijai no 0 līdz 1,7 T (sk. 3.33. attēlu).



3.33. att. Elastības moduļa eksperimentālās vērtības kā funkcija no magnētiskā lauka indukcijas lieluma (B) neapstarotām (●) un ar 150 kGy JS dozu apstarotām (○) ABPE kompozīcijām ar akrilnitrila-butadiēna kaučuku ar ABPE/NBK komponentu saturu m.‰: 100/0 (1, 6); 90/10 (2, 7); 80/20 (3, 8); 50/50 (4, 9); 20/80 (5, 10)

Rezultāti norāda, ka NBK kaučuka ievadīšana būtiski samazina ML relatīvo ietekmi uz ABPE matricas elastisko īpašību izmaiņām magnētiskā laukā. Salīdzinot šīs kompozīcijas kalorimetriskās īpašības ar tīra ABPE un ABPE/HPE maisījumu, var secināt, ka ML ietekme ir saistīta ar iespējamu struktūras defektu klātbūtni ABPE amorfās un kristāliskās fāzes robežslānī (morfoloģijas anizotropiju), kas ietekmē struktūras pārkārtošanos deformācijas momentā, kā

rezultātā makromolekulas vieglāk deformējas. Kompozīcijām ar NBK no kalorimetriskiem datiem tika konstatēts, ka, pieaugot NBK saturam, samazinās ABPE kristalītu izmēri, par ko liecināja kristāliskuma pakāpes un kristalizācijas temperatūras samazināšanās DSK.

Līdz 150 kGy apstarotām kompozīcijām ar NBK var novērot to pašu, ko HPE gadījumā – radiācijķīmiski šķērssaistītām kompozīcijām ar NBK saturu 10 m.% elastības modulis samazinās tikai par 13 % un par 6-8 % kompozīcijām ar NBK saturu 20-80 m.%, palielinoties magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T.

Nestartotām un līdz 150 kGy apstarotām ABPE/HPE kompozīcijām uzņemtas pilnā padevīguma $D(t)$ līknes, mērot šļūdes deformācijas izmaiņas 10 minūtes sloojot paraugus ar konstantu slodzi (σ_0) $B = 0-1,7$ T un attiecinot deformācijas vērtības pret pielikto spriegumu (D , MPa^{-1}). σ_0 tika samazināts no 5 MPa līdz 1 MPa, mainoties HPE saturam ABPE/HPE maisījumā no 0 (100% ABPE) līdz 80 m.%. Pilnā padevīguma līknes nemodificētām ar JS kompozīcijām apkopotas 10. pielikuma 10.1. attēlā un līdz $D_{abs} = 150$ kGy apstarotām ABPE/HPE kompozīcijām ar HPE saturu 10-80 m% – 10. pielikuma 10.3. attēlā.

Eksperimentāli noteiktās $D(t)$ vērtības salīdzinātas ar elastiskā padevīguma D_0 vērtībām, kas iegūtas no eksperimentāli noteiktiem elastības moduļiem (sk. 2.2. vienādojumu). Salīdzinot nestartotu ABPE/HPE kompozīciju pilnā padevīguma līknes, var redzēt būtisku viskoelastiskās deformācijas pieaugumu palielinoties elastiskā komponenta saturam pie $B = 0$ T.

$D(t)$ vērtības kompozīcijām ar ABPE/HPE saturu 90/10; 80/20; 50/50; 20/80 un 10/90 palielinās 1,3; 1,5; 3,2; 27 un 89 reizes, salīdzinot ar 100 % ABPE., kas liecina par elastiskā komponenta (HPE) matricas ietekmi uz īpašību raksturu, īpaši kompozīcijām ar HPE saturu > 20 m.%.

Magnētiskā laukā deformētiem ABPE/HPE kompozīciju paraugiem būtiski palielinās šļūde, pieaugot magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T. Konstatēts, ka magnētiskā lauka ietekme uz deformatīvām īpašībām palielinās laikā, salīdzinot elastiskā padevīguma D_0 un $D(t)$ vērtības (sk. 10. pielikuma 10.2 attēlu). Piemēram: nestartotam 100% ABPE elastiskā padevīguma D_0 vērtība palielinās par 72%, bet pilnais padevīgums $D(t)$ par apmēram 87%. No eksperimentāliem rezultātiem var redzēt, ka deformācijas vērtības pieaugums samazinās, pieaugot HPE saturam kompozīcijā.

$D(t)$ vērtības kompozītu paraugiem ar ABPE/HPE attiecību 90/10; 80/20; 50/50 un 20/80 m.% palielinājās par 75, 39, 25 un 14%, pieaugot B no 0 līdz 1,7 T.

Elastiskā padevīguma vērtības šiem pašiem paraugiem palielinājās mazākā mērā – par 57,5; 28; 8,5 un 4%, pieaugot magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T.

Apstarotām APE/HPE kompozīcijām novērojama šķūdes pazemināšanās – to nosaka šķērssaistīto makromolekulu zemāka deformējamība (sk. 10. pielikuma. 10.3. attēlu).

Līdz 150 kGy apstarotam 100% ABPE un tā kompozīcijām ar HPE saturu 10-20 m.% $D(t)$ vērtība samazinās vidēji 1,05 reizes Ar JS modificētām līdz 150 kGy ABPE/HPE kompozīcijām ar HPE saturu 50; 80 un 90 m.% $D(t)$ vērtība samazinās 1,4; 2,1 un 2,5 reizes, ko apstiprina gelfrakcijas (makromolekulu šķērssaistīšanās kvantitatīvā saturs) pieaugums kompozīcijām ar HPE saturu ≥ 50 m.%

Radiācijķīmiskā modificēšana efektīvi samazina ABPE/HPE kompozīciju šķūdes palielināšanos magnētiskā laukā. Apstarotu ABPE/HPE kompozīciju ar HPE saturu 0; 50 un 80 m.%. pilnais padevīgums palielinās tikai par 14%, 9% un 6%, pieaugot magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T.

Neapstarotu ABPE/NBK kompozīciju eksperimentālās pilnā padevīguma līknes pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0-1,7$ T parādītas 10 pielikuma 10.4. attēlā. Jau no E vērtību izmaiņām, tika konstatēts, ka, palielinoties NBK saturam kompozīcijā, ML „ietekme” samazinās lielākā mērā, kā tas bija novērots ABPE/HPE kompozīcijām.

Bez magnētiskā lauka deformētām ABPE/NBK kompozīcijām šķūdes deformācijas pieaugums ir lielāks nekā HPE gadījumā, ko nosaka NBK kaučuka zemāks kristāliskums.

Pilnais padevīgums ABPE/NBK kompozīcijām ar komponentu saturu 90/10; 80/20; 50/50; 20/80 un 10/90 palielinās 1,7; 2,1; 5,3; 100 un 392 reizes, salīdzinot ar 100 % ABPE pie $B = 0$ T (sk. 10. pielikuma 10.4. attēlu).

ABPE/NBK kompozīciju šķūde magnētiskā laukā pieaug daudz mazākā mērā, nekā tas novērojams ABPE/HPE kompozīcijām, palielinoties magnētiskai indukcijai no 0 līdz 1,7 T. Noteikts, ka deformācijas pieaugums ML samazinās, pieaugot NBK saturam kompozīcijā. $D(t)$ vērtība palielinās par 37% kompozīcijai ar NBK saturu 10 m.% un par 21–22% kompozīcijām ar NBK saturu 20-80 m.%, palielinoties ML indukcijai no 0 līdz 1,7 T. Tas liecina par būtisku ML ietekmes samazinājumu, salīdzinot ar HPE kompozīciju. Elastiskā padevīguma (D_0) vērtības kompozīcijai ar NBK saturu 10 m.% palielinās tikai par 24% un vidēji par 11–12% kompozīcijām ar NBK saturu 20–80 m.%.

NBK satura ietekme uz ABPE/NBK kompozīciju elastisko un viskoelastisko raksturu (D_0 un $D(t)$ izmaiņām) novērtēta 10. pielikuma 10.5. attēlā. Salīdzinot $D(t)$ un D_0 vērtību izmaiņas,

palielinoties NBK saturam ar ABPE/HPE kompozīcijām, var redzēt viskoelastiskās deformācijas palielināšanos mazkristāliskā NBK gadījumā, ko nosaka NBK makromolekulu kustīgums. Iespējams polārās nitrila grupas ietekmē NBK lielāku jutību magnētiskā laukā, ko nosaka struktūras magnētiskās anizotropijas pieaugums salīdzinot ar HPE, uz ko norāda Dišovskis darbos [138-139].

Radiācijas šķērssaistītu ABPE/NBK šķūdes deformācija samazinās daudz lielākā mērā, nekā kompozīcijām ar HPE, salīdzinot pilnā padevīguma līknes pie $B = 0$ T (sk. 10. pielikuma 10.6. attēlu, 10.7. b attēlu.). Apstarotām līdz 150 kGy ABPE/NBK kompozīcijām ar NBK saturu 50; 80 un 90 m.% $D(t)$ vērtība samazinās 1,5; 2 un 17 reizes, ko apstiprina gelfracijas būtisks pieaugums, kompozīcijām ar NBK saturu ≥ 50 m.%

Radiācijas šķērssaistīšana arī efektīvi samazina ABPE/NBK kompozīciju deformējamību magnētiskā laukā. Kompozīcijai ar NBK saturu 10 m.% $D(t)$ palielinās tikai par 17%, bet pārējām kompozīcijām – vidēji par 10-13%, palielinoties ML indukcijai no 0 līdz 150 kGy.

Neapstarotam ABPE un tā kompozīcijām ar 10–20 m.% HPE un 10 m.% NBK palielinās deformējamība ML ietekmē (samazinās stingums un palielinās viskoelastīgās deformācijas), turklāt, šie efekti pastiprinās, pieaugot magnētiskai indukcijai. Efektu minimizēšanai piemērotāks ir NBK komponents, ko pirmkārt nosaka lielāki elastīgie spēki [138].

Otrkārt, NBK matricas ietekmē samazinās kristālitu izmēri, kas var ietekmēt struktūras pārkārtošanos, ABPE strukturālo defektu dislokāciju un nanoplaisu „pārklāšanos” ar NBK matricu. ABPE/HPE kompozīcijām ir nepieciešams lielāks elastomēra saturs, lai novērstu pētītā ABPE izmaiņas magnētiskā laukā, ko nosaka HPE makromolekulu inkorporācija ABPE amorfās/kristāliskās fāžu robežvirsmas tuvumā, kā rezultātā samazinās struktūras defekti līdzīgi kā kompozīcijām ar nitrila-butadiēna kaučuku. Turklāt radiācijķīmiska šķērssaistīšana, kas uzlabo kompozītu fāžu savietojamību, arī būtiski samazina materiāla deformējamību, ko nosaka šķērssaišu veidošanās amorfās fāzes un kristāliskās fāzes robežvirsmā, kas var samazināt struktūras defektu dislokāciju, nanoplaisu veidošanos, tādejādi novēršot izmaiņas magnētiskā laukā.

3.4.2. Magnētiskā lauka un jonizējošā starojuma mijiedarbības efekti

Magnētiskā lauka (ML) un jonizējošā starojuma (JS) mijiedarbība novērtēta poliolefīnu matricām, ka apstarotas elektronu paātrinātāja ELU-4 magneta solenoīdā līdz JS absorbētai dozai 100 kGy pie $B = 0$ T (kontroles paraugi) un pie ML indukcijas $B = 1,7$ T.

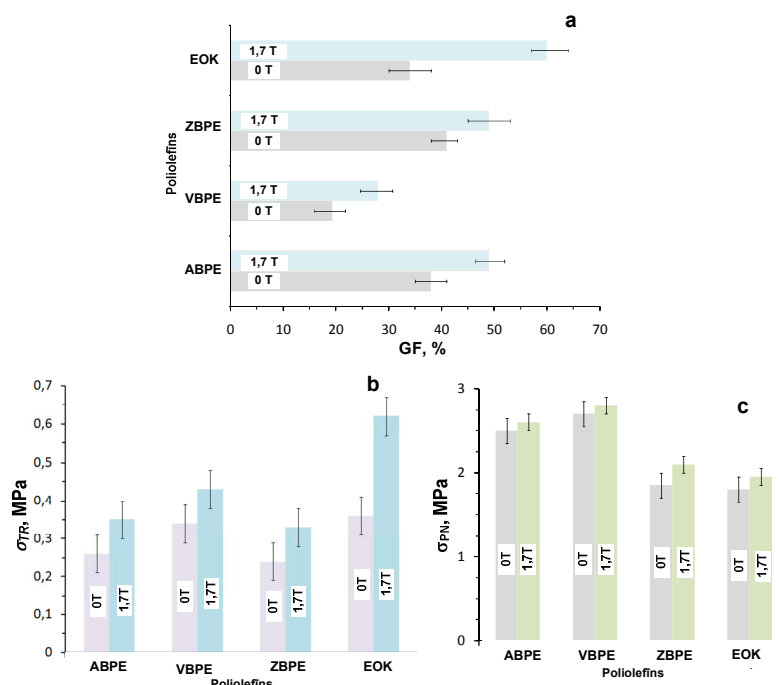
Makromolekulu šķērssaistīšanās pie šādām relatīvi zemām dozām notiek galvenokārt amorfajā fāzē [86, 90], tādēļ salīdzināšanai izvēlēti poliolefīni ar atšķirīgām kristāliskuma pakāpēm. Poliolefīnu kristāliskuma pakāpes noteiktas no DSK 1 sildīšanas endodermu entalpijām ($\Delta H_{100} = 293 \text{ J/g}$) [154], sk. 11. pielikuma 11.1. attēlu. un 3.10. tabulu.

3.10. tabula

Kristāliskuma pakāpes un amorfās fāzes satura salīdzinājums pētītajiem poliolefīniem

Polimērs	Šifrs	$\chi_c, \%$	$\sim \chi_{amorf}, \%$
Augsta blīvuma polietilēns	ABPE	60	40
Vidēja blīvuma polietilēns	VBPE	55	45
Zema blīvuma polietilēns	ZBPE	38	62
Etīlēna-oktēna kopolimērs	EOK	31	69

Noteikts, ka ML apstarotiem paraugiem pieaug šķērssaistītās frakcijas saturs – ABPE, VBPE, ZBPE un EOK gelfrakcija palielinās attiecīgi 1,3; 1,5; 1,2 un 1,8 reizes, salīdzinot ar apstarotiem kontroles paraugiem. Piemēram, ABPE, ZBPE un EOK gelfrakcija palielinās no 36 ± 4 ; 41 ± 5 un 34 ± 6 % līdz 49 ± 6 ; 49 ± 5 un $60 \pm 7\%$, salīdzinot apstarotus bez ML un pie $B = 1,7 \text{ T}$. Jāatzīmē, ka ML apstarotu ABPE un ZBPE GF palielinās līdz rādītājiem, kādi raksturīgi attiecīgajiem poliolefīniem pie $D_{abs} = 150 \text{ kGy}$, ko apstiprina iepriekšējie pētījumi (skat. 3.15. attēlu) [118, 170-171].



3.34. att. Radiācijķīmiski modificētu poliolefīnu īpašību izmaiņas pēc apstarošanas līdz 100 kGy bez ML ietekmes ($B = 0 \text{ T}$) un apstarojot ML ar $B = 1,7 \text{ T}$: a – gelfrakcijas saturs (GF, %), TNI rādītāji; b – termorelaksācijas spriegumi (σ_{TR}), c – paliekošie nosēdspriegumi (σ_{PN})

Var secināt, ka poliolefīnu makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāti būtiski ietekmē materiāla struktūra – salīdzinoši ZBPE novērojams līdzīgs GF pieaugums kā ABPE, kur šķērssaistīšanos ZBPE daļēji traucē makromolekulu augsta sazarotības pakāpe (skatīt 1 nodaļas 1.1. att.). Salīdzinoši VBPE uzrāda relatīvi zemu GF, salīdzinot ar ABPE – no kalorimetriskajiem datiem secināts, ka VBPE ir mazāk sakārtota kristāliskā fāze, kas pārklājas ar amorfās fāzes segmentiem – palielinoties JS dozai, vai šajā gadījumā ML ietekmē „pieaugot” radikāļu rekombināciju ātrumam, pieaug šķērssaistīto makromolekulu daudzums. Noteikts, ka visaugstākais šķērssaišu satura pieaugums ir etilēna-1-oktēna kopolimēram (EOK), ko nosaka augstais amorfās fāzes saturs. Jāatzīmē, ka EOK šķērssaistīšanos traucē specifiska fāzu morfoloģija (lielās heksilatzarojumu grupas amorfās fāzes robežvirsmā, zemas sakārtojības heksilatzarojumus saturošā kristāliskā fāze), ko ietekmē oktēna ko-monomēra saturs kopolimērā [171]. Šķērssaistītās frakcijas satura pieaugums labi korelē ar termorelaksācijas spriegumu vērtību pieaugumu, salīdzinot bez ML un 1,7 T ML apstarotu poliolefīnu TNI rādītājus (sk. 3.34. **b** un 3.34. **c**. attēlus), kas noteikti izometriskā sildīšanas-dzesēšanas režīmā orientētām ($\varepsilon = 100\%$) kompozīcijām (skatīt 11. pielikuma 11.3. attēlu).

Termorelaksācijas sprieguma vērtības palielinās gandrīz proporcionāli šķērssaistītās frakcijas saturam, salīdzinot bez ML apstarotu un ML apstarotu poliolefīnu rādītājus – σ_{TR} ABPE, VBPE, ZBPE, EOK palielinās 1,4; 1,3; 1,4 un 1,7 reizes. Piemēram, ML apstarotiem ABPE, VBPE, ZBPE un EOK termorelaksācijas sprieguma vērtības palielinās līdz $0,35 \pm 0,03$ MPa, $0,43 \pm 0,03$ MPa, $0,33 \pm 0,03$ MPa un $0,72 \pm 0,04$ MPa, kas gandrīz atbilst sprieguma vērtībām līdz 150 kGy apstarotiem poliolefīniem (ABPE, ZBPE), skatīt 3.17 **b** attēlu. Augstie TNI rādītāji šķērssaistītam EOK nosaka tā potenciālu pielietojumu TNM ražošanā, jāatzīmē, ka, būtiski palielinoties oktēna saturam, šie rādītāji var pazemināties zem polietilēna vērtībām, ko ietekmē oktēna grupu traucējošā ietekme.

Novērtējot spriegumu kinētiku, no jauna veidojoties kristāliskai fāzei, paliemošo nosēdsspriegumu vērtības pieaug pie zemākām temperatūrām, palielinoties amorfās fāzes ietekmei uz polimēra morfoloģiju – piemēram, kristalizējoties ABPE, VBPE un EOK spriegumi sāk pieaugt vidēji pie 120-130°C, 80°C un 63°C temperatūrām – palielinoties termorelaksācijas spriegumiem, ML apstarotiem poliolefīniem σ_{PN} vērtības palielinās vidēji par 4-13%. 11. pielikuma 11.2. att. parādītās raksturīgās sprieguma-deformācijas līknes poliolefīniem pēc apstarošanas līdz 100 kGy bez ML un apstarojot 1,7T ML. Rezultāti 3 paralēliem mērījumiem apkopoti 3.10. tabulā.

Magnētiskā laukā ($B = 1,7\text{T}$) un bez ML ($B = 0\text{ T}$) apstarotu līdz $D_{abs} = 100\text{ kGy}$ poliolefinu stiprības-deformācijas īpašības

Polimērs	$B = 0\text{ T}$					$B = 1,7\text{ T}$				
	E, MPa	σ_t, MPa	$\varepsilon_t, \%$	σ_s, MPa	$\varepsilon_s, \%$	E, MPa	σ_t, MPa	$\varepsilon_t, \%$	σ_s, MPa	$\varepsilon_s, \%$
ABPE	1040±30	31±1	9,1±0,5	29±1	800±30	1100±30	32±1	8,5±0,2	30±1	656±30
VBPE	580±30	17,6±0,6	9,3±0,4	27,1±0,5	820±40	680±30	18,3±0,5	8,2±0,3	28,3±0,7	654±70
ZBPE	190±15	8,6±0,5	16,9±0,5	19±1	700±60	225±20	8,2±0,6	16,2±0,7	16,7±0,8	578±50
EOK	130±15	8,5±0,6	88±2	31±1	855±45	145±17	7,9±0,5	86±3	34,5±1,5	683±40

Noteikts, ka pēc apstarošanas kompozīcijām palielinās elastības modulis, taču šīs izmaiņas ir samērā nelielas – piemēram ABPE, VBPE, ZBPE un EOK E palielinās par 6; 17; 18 un 11 %. Ja, pamatojoties uz GF satura izmaiņām, salīdzinām šos rādītājus ABPE ar tiem, kas noteikti līdz 150 kGy apstarotam polimēram, tad novērojama laba sakritība (skat. 3.1. att.).

Jāatzīmē, ka būtisks elastības moduļa pieaugums nemoģificētiem poliolefiniem ir novērojams pie relatīvi augsta apstarošanas līmeņa ($D_{abs} \geq 150\text{ kGy}$), kā tas piemēram noteikts pētītajam ABPE (skat. 3.1. att.). Magnētiskā laukā apstarotiem ABPE, VBPE, ZBPE, EOK paraugiem sagraušanas deformācijas vērtības samazinās vidēji par 25%, salīdzinot ar apstarotiem poliolefiniem bez ML. To nosaka makromolekulu kustīguma samazināšanās, veidojoties telpiski šķērssaistītam makromolekulu režģim ar lielāku radiācijķīmisko iznākumu (skat. 11. pielikuma 11.2. attēlu).

Var secināt, ka iepriekš minētie pētījumi pierāda ML ietekmi uz poliolefinu makromolekulu šķērssaistīšanās reakciju (radikāļu rekombināciju) ātruma pieaugumu. Jāatzīmē, ka zinātniskajā literatūrā nav iepriekš aprakstīti salīdzinoši pētījumi poliolefiniem vai citiem polimēriem, taču ir atrodama analogija ar ogļūdeņražu radiolīzi organiskajos šķīdumos, kur noteikts, ka ML ietekmē radikāļu rekombinācijas ātrumu [153] rekombinācijas procesā var izdalīties papildus enerģija, kas var ietekmēt saišu atkārtotu disociāciju, kas var izsaukt dažādu elektronu (e^-) pāru (tripleto un singletu) veidošanos [172] – autori noteikuši, ka ML veicina singletu e^- pāru un tos saturošu radikāļu (reagēt spējīgo radikāļu) rekombināciju, kas polimēru gadījumā var ietekmēt ātrāku rekombināciju, t. i., paātrināt radiolīzes produktu (šķērssaišu) veidošanos pie zemākām starojuma dozām. No praktiskā aspekta šādi efekti ir nozīmīgi dažādu polimēru u.c. materiālu radiācijķīmiskajā modificēšanā, jo ļauj regulēt (paātrināt) radiācijķīmisko iznākumu, un ir jāņem vērā ekspluatējot polimērmateriālus JS laukā, it īpaši tas attiecas uz radiācijas nenoturīgiem polimēriem, kuriem JS ietekme var veicināt destrūkciju un tādejādi samazināt to ekspluatācijas īpašības.

SECINĀJUMI

1. Ņemot vērā pētījumu rezultātus, noteikts, ka viedos poliolefīnu termonosēdmateriālus (TNM) var iegūt ne tikai no augsta blīvuma polietilēna (ABPE) kompozīcijām, bet arī no multifunkcionālām polipropilēna (PP) kompozīcijām, kas agrāk nebija iespējams.
2. ABPE un PP kompozīcijām, kas radiācijķīmiski modificētas elektronu starojumā pie absorbētām jonizējošā starojuma dozām 25-300 kGy, būtiski uzlabojas komponentu savietojamība, un to nosaka pārejošo molekulu šķērssaistīšanās efektivitāte poliolefīnu un elastomēru starpfāžu robežvirsmā. Šī efektivitāte pieaug, palielinoties nepiesātināto grupu saturam, turklāt visaugstākie rādītāji ir ABPE un PP kompozīcijām ar akrilnitrila-butadiēna kopolimēra (NBK) saturu virs 50 m.%.
3. Radiācijķīmiski modificētām elastomērus saturošām poliolefīnu kompozīcijām būtiski izmainās fizikāli-mehāniskās, t.sk. deformatīvās, īpašības: 1,5-4 reizes palielinās elastības modulis, 1,5-6 reizes palielinās sagraušanas spriegums, savukārt sagraušanas deformācija kompozīcijām ar kaučukiem (EPDM un NBK) 2-4 reizes palielinās, bet kompozīcijām ar HPE – 2 reizes samazinās; šķūdes deformācija (t.sk. šķūdes deformācija magnētiskajā laukā) visām pētītām kompozīcijām 1,5-2 reizes samazinās.
4. Polifunkcionālu šķērssaistīšanās promotoru (BAD, TMPTA) ievadīšana ABPE un PP matricās (3-5 m.%) būtiski uzlabo šķērssaistīšanās efektivitāti JS ietekmē. Par to liecina gelfrakcijas satura palielināšanās ABPE līdz 60% un PP līdz 45% pie salīdzinoši mazām JS absorbētās dozām – 50 kGy. Tīram (100%) ABPE šāds gelfrakcijas saturs tiek sasniegts tikai pie 300 kGy (100% PP sakarā ar amorfās un kristāliskās fāzes destrukciju, gelfrakcija nepārsniedz 4% pētītajā JS absorbēto dozu diapazonā 25-150 kGy).
5. Noteikts, ka atsevišķus radiācijķīmiski modificētus ABPE un PP kompozītus var sekmīgi izmantot TNM izveidē, uz ko norāda relatīvi augstais kompozītu gelfrakcijas saturs (40-85%), kā arī regulējami termorelaksācijas spriegumi ($\sigma_{TR} = 0,2-0,8$ MPa) un paliekošie nosēdspriegumi ($\sigma_{PN} = 0,5-3,5$ MPa).

6. Magnētiskā laukā ar indukciju $B = 1-1,7$ T poliolefīnu izejas materiāliem (100% ABPE un PP) un to kompozīcijām ar elastomēru saturu 10-20 m.% ievērojami pasliktinās stiprības-deformatīvās īpašības: 1,2-1,7 reizes samazinās elastības moduļi; 1,4-1,9 reizes palielinās šļūdes deformācija. Struktūras izpēte norāda, ka šis efekts skaidrojams ar magnētisko momentu veidošanos strukturālo defektu apgabalā, kas pastiprina iekšējo spriegumu dislokāciju un nanoplaisu veidošanos deformācijas procesā magnētiskā laukā.
7. Pētīto poliolefīnu deformāciju magnētiskajā laukā ($B = 1,0-1,7$ T) var ievērojami samazināt, vai pat pilnībā novērst, veidojot multifāzu kompozīcijas ar elastomēru saturu ≥ 50 m.%, un tās radiācijķīmiski modificējot jonizējošā starojuma absorbēto dozu intervālā 150-300 kGy.
8. Pierādīts, ka magnētiskā lauka un jonizējošā starojuma mijiedarbībā pieaug poliolefīnu (augsta, vidēja un zema blīvuma polietilēna, etilēna-1-oktēna kopolimēra) makromolekulu šķērssaistīšanās efektivitāte, par ko liecina palielināts gelfrakcijas saturs – GF = 50-60% pie $D_{\text{abs}} = 100$ kGy (bez ML klātbūtnes GF = 30-40%).

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Ramakrishna, S.; Mayer, J.; Wintermantel, E.; Leong, W. K. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. *Comp. Sci. Techn.* **2001**, *61*, 1189-1224.
2. Yasuhiko, O.; Tetsuya, S.; Yoshinao, O.; Haruzou, K.; Nagasawa, K.; Tsuneyoshi, O.; Kenji, S.; Fumihiro, I.; Yoshihiro, M.; Yoshiharu, T.; Toshiaki, Y.; Yousuke, M.; Tadao, S. Study on Polymer Materials for Development of the Super 100 MGy-Radiation Resistant Motor. *Polym. J.* **2004**, *36*, 617-622.
3. Plastics Europe. An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011. <http://www.plasticseurope.org/cust/documentrequest.aspx?DocID=54693> (skatīts 17.06.2013.).
4. Maity, M.; Das, C. K. Speciality polymer blends of polyurethane elastomers and chlorinated polyethylene rubber (peroxide cure). *Polym. Int.* **2000**, *49*, 757-762.
5. Peacock, A. J. *Handbook of Polyethylene, Structures, properties and applications*; CRC Press: New York, 2000; pp 5–125.
6. Malpass, D. B. *Introduction to Industrial Polyethylene: Properties, Catalysts, and Processes*; Wiley: New Jersey, 2010; pp 85-90.
7. Allegra, G. Discussion on the Mechanism of Polymerization of α - Olefins with Ziegler-Natta Catalysts. *J. Makromol. Chem.* **1971**, *145*, 235–246.
8. Vasile, C.; Pascu, M. *Practical Guide to Polyethylene*; Rapra Technology Limited: Shawbury. 2005; p. 183.
9. PE typical properties. http://www.ides.com/generics/PE/PE_typical_properties.htm (skatīts 11.09.2009).
10. Good fellow homepage. Polyethylene - Low Density (LDPE) –Material Information. <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/Polyethylene - Low density.html> (skatīts 12.09.2009).
11. Good fellow homepage. Polyethylene – High Density (HDPE) – Material Information. <http://www.goodfellow.com/csp/active/static/A/Polyethylene - High density.html> (skatīts 12.09.2009).
12. Сирота, А. Г. *Модификация структуры и свойств полиолефинов*; Издательство Химия: Ленинградское отделение, 1974; с 10-84.

13. Hernández, T.; Hodgson, E. R. Water hydraulic polymer components under irradiation Mechanical properties. *Fusion Eng. Des.* **2007**, *82*, 2035-2039.
14. Harutun, G.; Karigan, Ph. D. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites, Revised and Expanded*; Marcel Dekker: New York, 2003; 2. Ed., p. 574.
15. Maier, C.; Haber, T. *Polypropylene: The Definitive User's Guide and Databook*; William Andrew Publishing/Plastics Design Library: New York, 1998; 1. Ed., pp 1-21.
16. Clark, J. *The polymerisation of alkenes.* [tiešsaiste]. 2003. <http://www.chemguide.co.uk/organicprops/alkenes/polymerisation.html> [skatīts 18.09.2009.]
17. Burgt, F. P.T.J. *Crystallisation of isotactic polypropylene. The influence of stereo-defects* [tiešsaiste] Technische Universiteit Eindhoven, 2002, p. 127. <http://alexandria.tue.nl/extra2/200213649.pdf>. [skatīts 19.02.2009.]
18. Laihonen, S. J. Polypropylene: Morphology, defects and electrical breakdown. Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology, Stockholm, 2005, pp 17-26.
19. Jansson, A.; Moller, K.; Gevert, T. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling—mechanical properties. *Polym. Deg. Stabil.* **2003**, *83*, 37–46.
20. Polypropylene Specifications. http://www.boedeker.com/polyp_p.htm (skatīts 02.03.2011).
21. PP Typical Properties. http://www.ides.com/generics/PP/PP_typical_properties.htm (skatīts 02.03.2011).
22. Good fellow homepage. *Polypropylene.* <http://www.goodfellow.com/static/E/PP30.html> (skatīts 02.03.2011).
23. Marques, M. F. V.; Coutinho, F. M. B. Synthesis of ethylene-propylene-diene terpolymers with supported Ziegler-Natta catalyst. *Polym. Bullet.* **1993**, *31*, 271-278.
24. Kaminsky, W. Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, *9*, 1413-1418.
25. Bavarian, N.; Baird, M. C.; Parent, J. S. EPDM Synthesis by the Ziegler Catalyst Cp*TiMe₃/B(C₆F₅)₃, *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3248–3252.
26. Haag, M. C.; Zimnoch Dos Santos, J. H.; Dupont, J.; Secchi, A. R. Dynamic simulation and experimental evaluation of EPDM synthesis with EtT(Ind)₂ZrRCl₂/MAO catalyst system, *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *76*, 425-438.

27. Ethylene-Propylene Rubbers. www.iisrp.com/WebPolymers/10EPDMSep11.pdf (skatīts 01.12.2011).
28. Green, M. *Organometallic Chemistry*; The Royal Society of Chemistry: London, 1998; Vol. 26, pp 6-8.
29. Nomura, K.; Liu, J.; Padmanabhan, S.; Kitiyanan, B. Nonbridged half-metallocenes containing anionic ancillary donor ligands: New promising candidates as catalysts for precise olefin polymerization. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *267*, 1-29.
30. Simpson, R. B. *Rubber Basics*; Rapra Technology Limited: Shawbury, 2002; pp 88-91.
31. Thermoplastic Elastomer Typical Properties. <http://www.ides.com/info/generics-53/C/T/Thermoplastic-Elastomer-TPE-Properties-Processing/SP/9>. (skatīts 25.04.2011).
32. Ehsani, M.; Mohammad E. Zeynali, M. E.; Abtahi, M.; Harati, A. A. LDPE/EPDM Blends as Electrical Insulators with Unique Surface, Electrical and Mechanical Properties. *Iran. Polym. J.* **2009**, *18*, 37-47.
33. Zaharescu, T.; Jipa, S.; Mantsch, A.; Borbath, I.; Borbath, T. Qualification of ethylene-propylene elastomers for nuclear applications, *J. Res. Phys.* **2010**, *1*, 1-6.
34. Meshchanov, G. I.; Peshkov, I. B. Innovative approaches in domestic cable engineering, *Russian Electrical Engineering* **2010**, *81*, 1-8.
35. Oya, Y.; Kobayashi, K.; Shu, W.; Higashijima, T.; Hayashi, T.; O'hira, S.; Obara, K.; Nishi, M.; Shibamura, K.; Koizumi, K. Tritium contamination and decontamination study on materials for ITER remote handling equipment, *Fusion Eng. Des.* **2001**, *55*, 449-455.
36. Hernandez, T.; Hodgson, E. R. Irradiation tests on water hydraulic polymer components, *Fusion Eng. Des.* **2005**, *75-79*, 619-623.
37. Palmer, J.; Irving, M.; Järvenpää, J.; Mäkinen, H.; Saarinen, H.; Siuko, M.; Timperi, A.; Verho, S. The design and development of divertor remote handling equipment for ITER. *Fusion Eng. Des.* **2007**, *82*, 1977-1982.
38. Chlorinated Polyethylene. <http://www.dow.com/productsafety/pdfs/233-00460.pdf> (skatīts 04.05.2010).
39. Gutzler, F.; Wegner, G. Synthesis and melting behavior of poly(ethylene) copolymers obtained by polymer analogous reaction. *Colloid. Polym. Sci.* **1980**, *258*, 776-786.
40. Kun, G.; Szeifert, F.; Chován, T.; Tóth, A.; Czeller, A. Modelling of the production of chlorinated polyethylene Conference thesis, 2003 [tiešsaiste] http://vikkk.vein.hu/publix/cikkek/Miskolc_ang.pdf. [skatīts 04.05.2010.]

41. Stoeva, S.; Vlaev, L. Kinetics of the Solid-State Chlorination of High-Density Polyethylene. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 346-353.
42. Klingender, R. C. *Handbook of Specialty Elastomers*; CRC Press: New York, 2008; pp 39-59; pp 289-301.
43. Хувинк, Р.; Ставерман А. *Химия и Технология Полимеров*, Перевод с немецкого под редакцией чл. Корр. М. М. Котона. Издательство Химия: Москва, 1966; Том 2., ч. 2, с. 987.
44. Feldman, D., Barbalata, A. *Synthetic Polymers: Technology, properties, applications*. Chapman & Hall; London, 1996; pp 153-155.
45. *Nitrile Rubber* <http://www.matbase.com/material/polymers/elastomers/nitrile-rubber/properties> (skatīts 01.10.2011).
46. Менсон, Дж.; Сперлинг, Л. *Полимерные Смеси и Композиты*; Перевод с англ. Коробко, А. П.; Вакулы, А. В. Под ред. Годовского, Ю. К.; Москва, Химия, 1979; с. 54–73.
47. Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; Wiley-Interscience: New York, 2006; 4ed, pp 63-757.
48. Bittner, M.; Michaeli, W.; Menges, G. Recycling and Recovery of Plastics. Brandrup, J., Ed.; Hanser Publishers: New York, 1996; pp 316-327.
49. Koningsveld, R.; Kleintjens, L. A.; Schoffeleers H. M. Thermodynamic aspects of polymer compatibility. *Pure Appl. Chem.* **1974**, *39*, 1-32.
50. Кулезнев, В. Н. *Смеси Полимеров*; Издательство Химия: Москва, 1980, 7–25 с.
51. Nameed, T.; Hussein, I. A. Effect of Short Chain Branching of LDPE on its Miscibility wuth Linear HDPE. *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, *289*, 198-203.
52. Henaut, I.; Vergnes B.; Agassant, J. F.; Haudin, J. M. Interactions in Binary and Ternary Polyolefin Blends, Effects of Processing on Mechanical Properties. *Intern. Polym. Process.* **1998**, *2*, 199-208.
53. Hao, J.; Wang, W.; Fu, Q.; Wang, G. Ultrasonic investigation of brittle-ductile transition in high-density polyethylene and nitrile-butadiene rubber blends. *J. Mater. Sci. Lett.* **1999**, *18*, 699-701.
54. George, S.; Varguhese, K. T., Thomas S. Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends. *Polym.* **2000**, *41*, 5485-5503.

55. Merington, A.; Coleman, E. A. Recycling of Plastics, Plastics Aditives. In Kutz, M. *Applied Plastics Engineering Handbook*; Kutz, M., Ed., Elsevier: London, 2011; pp 184-188; pp 419-422.
56. Chiu, Fang-Chyou; Yen, Hong-Zhi; Lee Cheng-En Characterization of PP/HDPE blend-based nanocomposites using different maleated polyolefins as compatibilizers *Polym. Test.* **2010**, *29*, 397-406.
57. Passaglia, E.; Coiiari, S.; Augier, S. Control of macromolecular architecture during the reactive functionalization in the melt of olefin polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 911-947.
58. Burillo, G.; Clough, R. L.; Czikovszky, T.; Guven, O.; Moel A. L.; Liu W.; Singh, A.; Yang, J.; Zaharescu, T. Polymer recycling: potential application of radiation technology. *Rad. Phys. Chem.* **2002**, *64*, 41-51.
59. Al-Juhani, A.A.; Suleiman M. A. Study of the effect of EPDM structure on the compatibility of PP/LDPE blends. *Arab. J. Sci.* **2012**, *37*, 863-875.
60. Stelescu, M. D.; Manaila, E., Niculescuaron, I. G. Study on the improvement of physical-mechanical characteristics in the EPDM-HDPE blends. *U. P. B. Sci. Bull.* **2007**, *69*, 51-58.
61. Peacock, A.; Calhoun, A. *Polymer Chemistry Properties and Applications*; Carl Hanser Verlag: Munich, 2006; pp 334-335.
62. Isayev, A. I. *Encyclopedia of Polymer Blends*; Processing Willey-VHC: Weinheim, 1995; Vol. 2, pp 113-128.
63. Barangi, L.; Taromi, F. A.; Nazockdast, H. Study on In-Situ Compatibilization of the PP/PA6 Blends in Twin Screw Extruders. *Poly. Sci. Technol.* **2008**, *274*, 166-170.
64. Kalniņš, M. Polimēru fizikālā ķīmija; Izdevniecība „Zvaigzne”: Rīga, 1988, 118-149.lpp.
65. Андрианова, Г. П. *Физико-химия полиолефинов*; Химия: Москва, 1974; 153-232 с.
66. Reinholds, I. Multifāzu polimēru kompozītmateriālu fizikāli mehānisko un deformatīvo īpašību izmaiņas lielu magnētisko lauku un jonizējošā starojuma ietekmē. Maģistra darbs. LU Ķīmijas fakultāte, Rīga, 2009, 19.-22. lpp.
67. Iranmanesh, F.; Iranmanesh F.; Shafiei, M. B. A Review on Mechanical Properties and Applications of Chlorinated Polyethylene. *Adv. Envir. Biol.* **2012**, *6*, 530-533.
68. Choudhury, N. R.; Bhowmick, A. K. Micromechanism of failure of thermoplastic rubber. *J. Mater. Sci.* **1990**, *25*, 2985-2989.

69. Hashin, Z.; Shtrikman, S. A variational approach to the theory of the elastic behavior of multiphase materials. *J. Mech. Phys. Solids* **1963**, *11*, 127–140.
70. Čate, A.; Popovs, A. Mūsdienu materiāli konstrukciju projektēšanā Lekciju konspekts [tiešsaiste]. RTU, Materiālu un Konstrukciju institūts, Rīga, 2008, 8-9 lpp. <http://icas.bf.rtu.lv/doc/MusdienuMateriali.doc>. [skatīts 22.07.2012.]
71. Maksimov, R. D.; Ivanova, T.; Zicans, J.; Negreeva, S. N.; Plume, E. Thermal and elastic properties of poly(vinyl chloride) (PVC) + chlorinated polyethylene (CPE) blends. *Mat. Res. Innovat.* **2003**, *7*, 326-330.
72. Ivanova, T.; Zicans, J.; Kalnins, M.; Maksimov, R.; Roja, Ž. Thermoplastic Multiphase Composites: Tensile and Creep Behaviour. *Mater. Sci.* **2006**, *42*, 771-777.
73. Bliznakov, E. D.; White, C. C.; Shaw, M. T. Mechanical Properties of Blends of HDPE and Recycled Urea-Formaldehyde Resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *77*, 3220-3227.
74. Roylance, D. *Stress- Strain Curves* [tiešsaiste] Department of Materials Science and Engineering, MIT, Cambridge, 2001.: <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-11-mechanics-of-materials-fall-1999/modules/ss.pdf>. [skatīts 22.07.2012].
75. Strong, A. B. *Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods, and Applications*; Society of Manufacturing Engineers: Michigan, 2008; pp 281-284.
76. Ehrenstein, G. W.; Riedel, G.; Trawiel P. *Thermal Analysis of Plastics Theory and Practice*; Carl Hanser Verlag: Munchen, 2004; pp 2-96.
77. Hatakeyama, T.; Quinn, F. X. *Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science*; John Wiley & Sons: West Sussex, 1999; Vol. 2, pp 7-46.
78. Kong, Y.; Hay, J. N. The measurement of the crystallinity of polymers by DSC. *Polym.* **2002**, *43*, 3873-3878.
79. Whiteley, M. J.; Pan, Wei-Ping. A Study of The Flamability of Chlorinated Polyethylene Under Pyrolysis Conditions. *Thermochim. Act.* **1990**, *166*, 27-39.
80. Brown, M. E. *Introduction to Thermal Analysis techniques and Applications*; Kluwer Academic Publishers: New York, 2001; Vol. 1.; pp 19-41.
81. Dawes, K.; Glover, L. C.; Vroom, D.A. The Effects of Electron Beam and γ -Irradiation on Polymeric Materials. In: *Physical Properties of Polymers Handbook*; Mark, J. E.; Springer: London, 2007; 2 Ed., pp 867-880.

82. Stern, M. *Electron-beam processing of plastics: an alternative to chemical aditives* [tiešsaiste]. E-beam services Inc., 1999.: http://www.ebeamservices.com/ebeam_spe_antec.htm. [skatīts 05.08.2012.]
83. Electron Beam Dose Distribution. <http://ozradonc.wikidot.com/electron-beam-dose-distribution> (skatīts 05.08.2012).
84. Goo, E. H.; Lee, J. S.; Kim, M. J.; Dong, K. R., Kweon D. C.; Chung, W. K. Characteristics of the electron beam distribution according to the fabrication method of the block; based on a linear accelerator. *J. Kor. Phys. Soc.* **2010**, *57*, 506-513.
85. Пикаев, К. А. *Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты*; Наука: Москва, 1987; с. 146-292.
86. Gheysari, Dj.; Behjat, A.; Haji-Saeid, M. The effect of high-energy electron beam on mechanical and thermal properties of LDPE and HDPE. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 295-302.
87. Zagorski, Z. P. EB-crosslinking of elastomers, how does it compare with radiation crosslinking of other polymers? *Rad. Phys. Chem.* **2004**, *71*, 261-265.
88. Zagorski, Z. P. Modification, degradation and stabilization of polymers in view of the classification of radiation spurs. *Rad. Phys. Chem.* **2002**, *63*, 9-19.
89. Виноградская, Е. Л.; Вдовина, А. Л.; Перлова, Н. А. Влияние γ -излучения на структуру и свойства полиэтилена. *Пластические Массы* **1977**, *1*, 23-26.
90. Failla, M. D.; Valles, E. M.; Lyons, B. J. Effect of initial Crystallinity on the response of high-density polyethylene to high-energy radiation. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *71*, 375-1384.
91. Goma, R. B. A.; Hassan, F. R. H.; Said-Ahmed, I. F. Effect of gamma radiation on chemical, physical and mechanical properties of some plastics packing materials. *J. Agric. Sci. Mansoura Univ.* **2007**, *32*, 7347 – 7358
92. Suljovrujic, E.; Kačarevic-Popovic, Z.; Kostoski, D.; Dojčilovic, J. Effect of ageing on the dielectric relaxation of oriented and gamma irradiated LDPE. *Polym. Degr. Stabil.* **2001**, *71*, 367-373.
93. Suarez, J. C. M.; Mano, E. B. Brittle-ductile transition of gamma-irradiated recycled polyethylenes blend. *Polym. Test.* **2000**, *19*, 607-616.

94. Premnath V., Bellare A., E. W. Merrill, M. Jasty, W. Harris. Molecular rearrangements in ultra high molecular weight polyethylene after irradiation and long-term storage in air. *Polym.* **1999**, *40*, 2215-2229.
95. Barkhudaryan, V. G. Alterations of molecular characteristics of polyethylene under the influence of γ -radiation *Polym.* **2000**, *41*, 2511-2514.
96. Khan, M. S.; Lehmann, D.; Modification of PTFE nanopowder by controlled electron beam irradiation: A useful approach for the development of PTFE coupled EPDM compounds *Exp. Polym. Lett.* **2008**, *2*, 284–293
97. Hegazy, E. A.; Abdel-Rehim, H.; D.A. DIAA, D. A.; El-Barbary A. Controlling of degradation effects in radiation processing of polymers. In: *Controlling of Degradation Effects in Radiation Processing of Polymers*; Vienna; International Atomic Energy Agency Series; Vienna, Austria, 2009, pp 67-84.
98. Gheysari, D.; Behjat, A. Radiation crosslinking of LDPE and HDPE with 5 and 10 MeV electron beams. *Eur. Polym. J.* **2001**, *37*, 2011-2016
99. Mitsui, H.; Hosoi, F. γ -Radiation-induced cross-linking of polyethylene. *Polym. J.* **1973**, *4*, 79-86.
100. Mitsui, H.; Hosio, F.; kagya, T. Accelerating effect of acetylene on the γ -radiation-induced cross-linking of polyethylene. *Polym. J.* **1974**, *6*, 20-26.
101. Suljovrujic, E. Gel production, oxidative degradation and dielectric properties of isotactic polypropylene irradiated under various atmospheres. *Polym. Deg. Stabil.* **2009**, *94*, 521-526.
102. Oliani, W. L.; Parra, D.F.; Riella, H.G.; Lima, L. F. C. P.; Lugano, A. B. Polypropylene nanogel: „Myth or reality” *Rad. Phys. Chem.* **2012**, *81*, 1460-1464.
103. Drobný, J.G. *Radiation Technology for Polymers*, CRC Press: Northwest; 2010, pp 85-94.
104. Zaharescu T., Podina C. Radiochemical stability of EPDM. *Polym. Test.* **2001**, *20*, 141-149.
105. Vallat, M. F.; Ruch, F.; David, M. O. A structural study of EPDM networks – the influence of the crosslinking mode on their microscopic structure. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40*, 1575-1586.

106. Ahmed, F. S.; Shafy, M.; Abd El-Megeed, A. A.; Hegazi, E. M. The effect of γ -irradiation on acrylonitrile-butadiene rubber NBR seal materials with different antioxidants. *Mater. Design.* **2012**, *36*, 823-828.
107. El-Nemr, K. F. Effect of different curing systems on the mechanical and physico-chemical properties of acrylonitrile butadiene rubber vulcanizates. *Mater. Design.* **2011**, *32*, 3361-3369.
108. Elsherafy, E.; Mohamed, M. A.; El-Zayat, EL-Miligy, A. A. Gamma radiation curing of nitrile rubber/high density polyethylene blends. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2012**, *293*, 941-947.
109. Карпов, В.Л.. *Радиационная химия полимеров*; Наука: Москва, 1966, 285-288 с.
110. Han, D. H.; Shin, Shin S-H.; Petrov, S. Crosslinking and degradation of polypropylene by electron beam irradiation in the presence of trifunctional monomers. *Rad. Phys. Chem.* **2004**, *69*, 239-244.
111. Shin, B. S.; Seo, D. K.; Kim, H. B.; Jeun, J. P.; Kang, P. H. A study of the thermal and mechanical properties of electron beam irradiated HDPE/EPDM blends in the presence of triallyl cyanurate. *J. Industr. Engin. Chem.* **2012**, *18*, 526-531.
112. Aliev, R.; Cedillo, G.; Burillo, G. Radiation crosslinking of bisphenol-a polycarbonate in the presence of bisphenol-a dimethacrylate and triallyl cyanurate, *Polym. Bul.*, **2000**, *45*, 167-174.
113. Huiliang Wang, H.; Chen, W. Radiation-induced grafting of binary monomers containing HALS onto polypropylene. *Rad. Phys. Chem.* **2006**, *75*, 138-148.
114. Datta, S. K.; Chan, K. T.; Bhowmick, A. K. Electron beam processing of polymers. In: *Advanced polymer processing operations*; Cheremisinoff, N. P., Ed.; Noyes Publications: New Jersey, 1998; pp 163-168.
115. Dikland, H. G.; Duin, M. Crosslinking of EPDM and Polydiene rubbers studied by optical spectroscopy. In *Spectroscopy of Rubber and Rubbery Materials*; Litvinov, V. M.; De, P. P., Ed.; Rappra: Shawburry, 2002; pp 235-236.
116. Leng, J.; Lan, X.; Liu, Y.; Du, S. Shape-memory polymers and their composites: stimulus methods and applications. *Progr. Mater. Sci.* **2011**, *56*, 1077-1135.
117. Voit, W.; Ware, T.; Gall, K. Radiation crosslinked shape-memory polymers. *Polym.* **2010**, *51*, 3551-3559.

118. Kaļķis, V.; Tīliks, J.; Zicāns, J. Termonosēdmateriāli no radiācijas ceļā modificētām polimēru kompozīcijām. Termonosēdmateriālu izveides un īpašību raksturošanas fizikālķīmiskie pamati. *Latvijas ķīmijas žurnāls* **2001**, *1*, 99-108.
119. Joy K. Mishra; Young-Wook Chang; Byung Chul Lee; Sung Hun Ryu. Mechanical properties and heat shrinkability of electron beam crosslinked polyethylene–octene copolymer. *Rad. Phys. Chem.* **2008**, *77*, 675–679.
120. Raychem Sealing solutions for pre-insulated pipes <http://smardata.usbid.com/datasheets/usbid/2000/2000-q1/dhq.pdf> (skatīts 01. 06.2013.).
121. Shrinkable tubes and moulded parts of Raychem/Tyco and Hellermann Tyton <http://www.szelektronik.de/en/produkte/schrumpfschlaeuche-formteile.html> (skatīts 01. 06.2013.)
122. Cryovac D 940 http://www.shrinkpackaging.net/Product/Shrink_Films/Cryovac_D_940 (skatīts 01.06.2013.)
123. Polyolefin Shrink Film Sytec SFMVP1260CF <http://www.us.all.biz/polyolefin-shrink-film-sytec-sfmvp1260cf-g83100> (skatīts 01.06.2013.)
124. Kalkis, V.; Maksimov, R. D.; Kalnins, M.; Zicans, J.; Bocoka, T.; Revjakin, O. Thermomechanical and adhesive properties of radiation-modified polymer composites for thermosetting products. *Mech. Comp. Mater.* **2000**, *36*, 223-232.
125. Kalkis, V.; Makimov, R. D.; Zicans, J. Thermomechanical Properties of Radiation-Modified Blends of Polyethylene With Liquid Crystalline Copolyester. *Polym. Eng. Sci.* **1999**, *39*, 1375-1382.
126. Viksne, A.; Zicans, J.; Kalkis, V.; Bledzki, A. K. Heat-shrinkable films based on polyolefin waste. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1997**, *249*, 151-162.
127. Jackson, P.; Heyndrich, M. P. Crosslinked Heat Shrinkable Polypropylene Compositions. US 6569915B1, May 27, 2003.
128. Lin, W.; Shao, Z.; Dong, J.; Chung T. C. Cross-linked polypropylene prepared by copolymers containing flexible styrene groups. *Macromol.* **2009**, *42*, 3750-3754.
129. Stefanita, C. G. *Magnetism: basics and applications*. Springer: Berlin, 2012, pp 2-10.
130. Rodin, Yu. P. Static magnetic fields and physical-mechanical properties of polymers. A review. *Mech. Comp. Mater.* **1991**, *27*, 331-341.
131. Левин, М.Н.; Постников, В. В.; Матвеев, Н.Н.; Каданцев, А. В.; Колесникова, Е. Д. Влияние импульсного и постоянного магнитных полей на фазовые переходы в

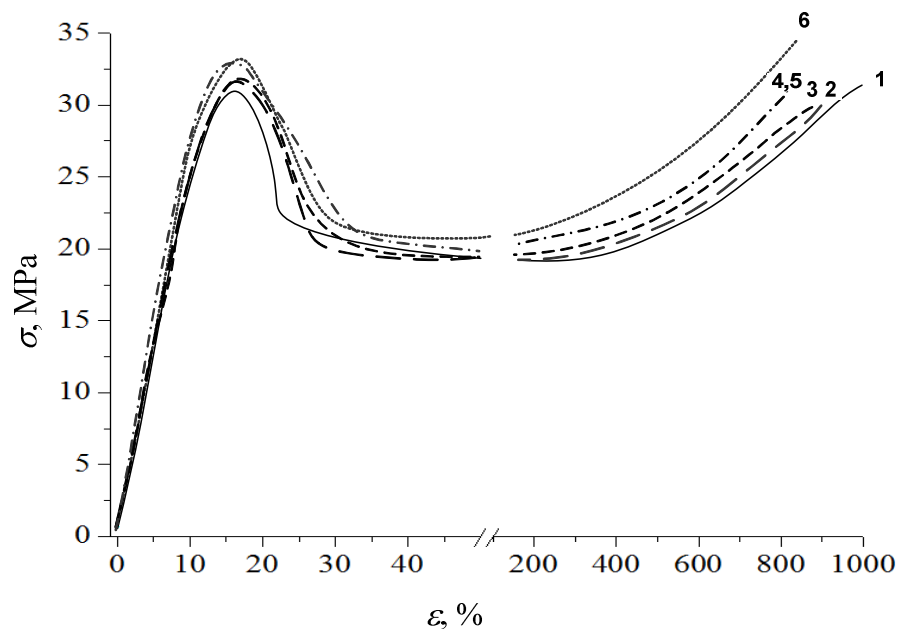
- полиэтиленоксиде; Материалы Международной научно-технической конференции «Молодые ученые– 2002», 2002, с 56-60.
132. Zhorin, V. A.; Mukhina, L. L.; Razumovskaya, I. V. Effect of magnetic treatment on the microhardness of polyethylene and polypropylene,” *Vysokomol. Soed.* **1998**, *40*, 1213-1215.
 133. Peschanskaya, N. N.; Yakushev, P. P. Creep of polymers in a constant magnetic field. *Phys. Solid State* **1997**, *39*, 1690-1692.
 134. Peschanskaya, N. N.; Yakushev, P. P. Deformation of solid polymers in a constant magnetic field. *Phys. Solid. State* **2003**, *45*, 1130-1134.
 135. Aleksandrov, P. A.; Budaragin, V. V.; Shakhov, M. N.; Nikanorova, N. I.; Trofimchuk, E. S. Mechanical properties of some materials in a magnetic field. *Vopr. Atomn. Nauki Tekhn., Ser. Termoyad. Sintez*, **2006**, *1*, 24-30.
 136. Peschanskaya, N. N.; Sinani, A. B. Effect of the magnetic field on nanometer-scale deformation jumps in polymers. *Phys. Solid State* **2008**, *50*, 182-187.
 137. Yu. I. Golovin and R. B. Morgunov. New Type of Magnetoplastic Effects in Linear Amorphous Polymers. *Phys. Solid State* **2001**, *43*, 859-864.
 138. Калинин В.Т., Ракитин Ю.В. Введение в магнетохимию. Метод статической магнитной восприимчивости в химии. Наука: Москва, 1980, 20-24, 302 с.
 139. Das, S. K.; Rey, A. D. Magnetic field induced shape transitions in multiphase polymer-liquid crystal blends. *Macromol. Theory Simul.* **2006**, *15*, 469-486.
 140. Rodin, J; Korkhov, V. Properties of epoxy resin treated by strong magnetic field, ICCM12 Conference Paris July 99th, 967 pp. <http://www.iccm-central.org/Proceedings/ICCM12proceedings/site/papers/pap967.pdf> [skatits 18.02.2012.]
 141. Hassan Mahfuz, H; Zainuddin, S.; Parker, M. R.; Al-Saadi, T.; Rangari, V. K.; jeelani, S. Enhancement of strength and stiffness of epoxy-based composites using nanoparticle infusion and high magnetic fields. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 2535–2539.
 142. Man’ko, T. A.; Dzhur, E. A.; Sanin, F. P.; Ermolaev, I. M. Effect of magnetic treatment on the structure and properties of aramid-fiber-reinforced epoxy plastics. *Mech. Comp. Mater.* **2001**, *37*, 171-174.
 143. Kimura, F.; Kimura, T. Magnetic alignment and patterning of cellulose fibers. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2008**, *9*, 1-4.

144. I. Petrova, N. Dishovsky, R. Dimitrov. Investigation of influence of constant magnetic fields on the structure and properties of chloroprene latex based films. *Polym. Test.* **2005**, *24*, 1036–1040.
145. Ruskova, K.; Dishovsky, N. Constant magnetic fields influence on the properties of some elastomers and elastomeric materials. *J. Univ. Chem. Technol. Metallurg.* **2010**, *45*, 133–138.
146. Kvasha, A. N.; Babchenko, B. P.; Verkhovod, V. K.; Krikun, Yu. A. T. A. Man'ko, A. A. Ryabovol and A. V. Solovev. Influence of a magnetic field on the mechanical properties and structure of phenol-furfural resin. *Mech. Comp. Mater.* **1980**, *15*, 627–628.
147. Регел, В. Р.; Слущкер, А. И.; Томашевский, Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. *Успехи Физических Наук.* **1972**, *106*, 193–223.
148. Peschanskaya, N. N.; Smolyanski, A. S.; and Rylov, A. V. Deformation of Poly(methyl methacrylate) after Exposure to Radiation and Magnetic Fields. *Phys. Solid State* **2002**, *44*, 1791–1794.
149. Liu, H. J.; Liu, Y. Effects of magnetic field on tracking failure of gamma-ray irradiated polymer insulating materials. *Dielectr. Electric. Insul.* **2011**, *18*, 140–148.
150. Иванова, О. А.; Коротких, Н. И.; Матвеев, Н. Н.; Гитлин, В. Р. Воздействие радиационных и магнитных полей на процессы гелеобразования и кристаллизации полимеров. *Вестник ВГУ, Серия: Физика. Математика* **2008**, *2*, 20–29
151. Бугаенко, А. Т.; Кузмин, М. Г.; Полака, Л. С. *Химия высоких энергий*; Химия: Москва, 1988; с. 253–255.
152. Molin, Yu. N. Radiation chemistry under magnetic fields. Spin coherence effects. In: *Radiation Chemistry: Present Status and Future Trends*; Jonah, C.D.; Rao, B.S.M., Eds.; Elsevier Science B.V.: Amsterdam 2001; pp 67–82
153. Моргунов, Р.Б. Спин-зависимые реакции между дефектами структуры и их влияние на пластичность кристаллов в магнитном поле. *Вестник РФФИ* **2003**, *2*, 19–46.
154. Blaine, R. L. Thermal applications note. Polymer Heats of Fusion. http://www.tainstruments.co.jp/application/pdf/Thermal_Library/Applications_Notes/TN048.PDF. [skatīts 07.07.2012].

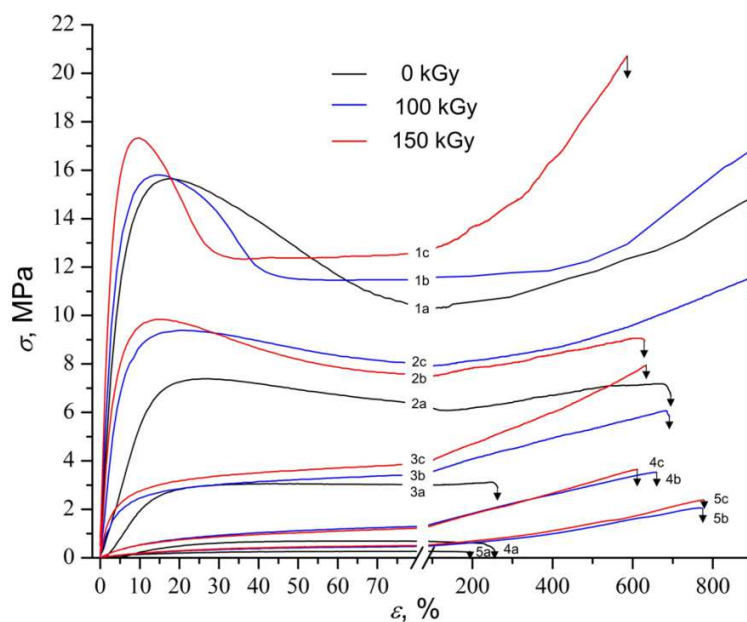
155. Free interpolation function; MS Excel add-on; Excel interpolation function. <http://www.excel4engineers.com/p/excel-interpolation-function.html>. [skatīts 07.07.2012].
156. Hutzler, B. W.; Machado, L. D. B.; Villavicencio, A.-L. C. H.; Lugão, A. B. Crystallization of irradiated polyethylene. *Rad. Phys. Chem.* **2000**, *57*, 431-434.
157. Matsuo, M.; Sawatari, C. Crosslinking of ultrahigh-molecular weight polyethylene films produced by gelation/crystallization from solution under elongation process. *Macromol.*, **1986**, *19* 2028–2035.
158. Triinu Poltmae, T.; Tarasova, E.; Krumme, A.; Roots, J.; Viikna, A. Thermal Analyses of Blends of Hyperbranched Linear Low-density Polyethylene (LLDPE) with High-density Polyethylene and LLDPE Prepared by Dissolving Method. *Mater. Sci. (Medžiagotyra)* **2011**, *17*, 254-259.
159. Vranjes, N., Rek, Vesna Effect –of EPDM on morphology, mechanical properties, crystallization behavior and viscoelastic properties of iPP + HDPE Blends. *Macromol. Symp.* **2007**, *258*, 90-100.
160. George, S.; Varghese, K. T.; Thomas, S. Thermal and crystallisation behaviour of isotactic polypropylene/nitrile rubber blends. *Polym.* **2000**, *41*, 5485-5503.
161. Maksimov, R. D.; Ivanova, T.; Kalnins, M.; Zicans, J. Mechanical properties of high-density polyethylene/chlorinated polyethylene blends. *Mech. Comp. Mat.* **2004**, *40*, 331-340.
162. Chen, H. B. Karger-Kocsis, J.; Wu, J. S.; Varga, J. Fracture toughness of α - and β -phase polypropylene homopolymers and random- and block-copolymers. *Polym.* **2002**, *43*, 6505-6514.
163. Aymes-Chodur, C.; Betz, N., Legendre, B.; Yagoubi, N. Structural and physico-chemical studies on modification of polypropylene and its polyphenolic antioxidant by electron beam irradiation. *Polym. Deg. Stabil.* **2006**, *91*, 649-662
164. Yamada, K.; Hikosaka, M.; Toda, A.; Yamazaki, S.; Tagashira, K. Equilibrium melting temperature of isotactic polypropylene with high tacticity. 2. Determination by Optical Microscopy. *Macromol.* **2003**, *36*, 4802-4812.
165. Auhl, D.; Stadler, F. J.; Munstedt, H. Comparison of Molecular Structure and Rheological Properties of Electron-beam and Gamma-Irradiated Polypropylene. *Macromol.* **2012**, *45*, 2057-2065.

166. Whiteley, M. J.; Pan, Wei-Ping. A Study of The Flamability of Chlorinated Polyethylene Under Pyrolysis Conditions. *Thermochim. Act.* , **1990**, *166*, 27-39.
167. J. Berkowitz, E. G.B., D. Gutman, D.J.; McMillen, and D. Golden. CRC Handbook of Chemistry and Physics, chapter 9, pages 64–65. CRC Press, Boca Raton, Florida, 79th edition, 1998.
168. Liu, J., Yu, W.; Zhano, C.; Zhou, C. EPR/rheometric studies on radical kinetics in melt polyolefin elastomers initiated by dicumyl peroxides. *Polym.* **2007**, *48*, 2882-2891.
169. Stelescu, M. D.; Manaila, E.; Zuga, N. The use of polyfunctional monomers in the radical cure of chlorinated polyethylene. *Polym.* **2011**, *43*, 792-800.
170. Reinholds, I.; Kalkis, V.; Zicans, J.; Merijs Meri, R.; Bovkovs, I., Grigalovica, A.; Muizemnieks, G. Mechanical and thermomechanical properties of radiation modified poly(ethylene-octene)/Ni-Zn ferrite nanocomposites. Pieņemts publicēšanai *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, **2012**.
171. Poongavalappil, S.; Svoboda, P.; Theravalappil, R.; Svoboda, D.; Danek, M.; Zaltoukal, M. Study of the influence of electron beam irradiation on the thermal, mechanical, and rheological properties of ethylene-octene copolymer with high comonomer content. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, *128*, 3026-3033.
172. Пикаев, К. А. *Современная радиационная химия. Основные положения экспериментальной техника и методы*; Наука: Москва, 1985; с. 134-135.

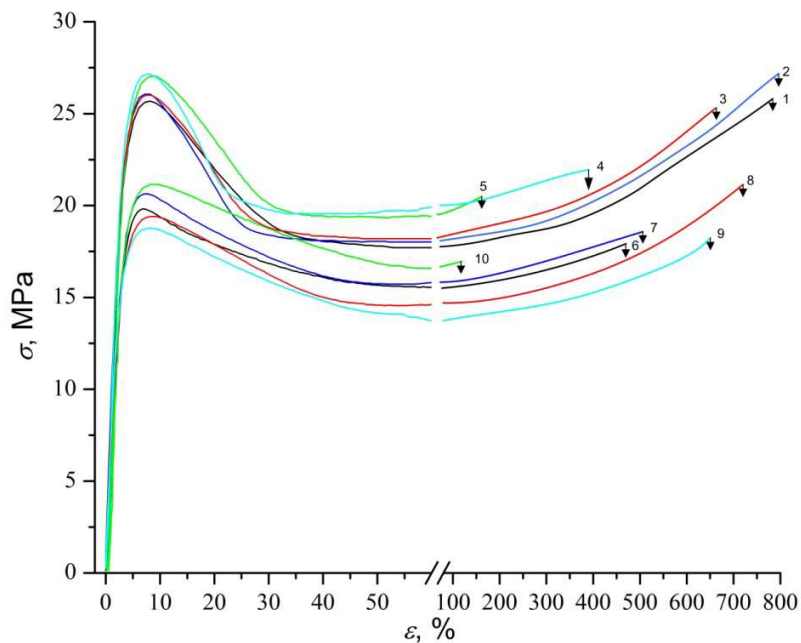
ABPE bināro kompozīciju raksturīgās sprieguma-deformācijas līknes



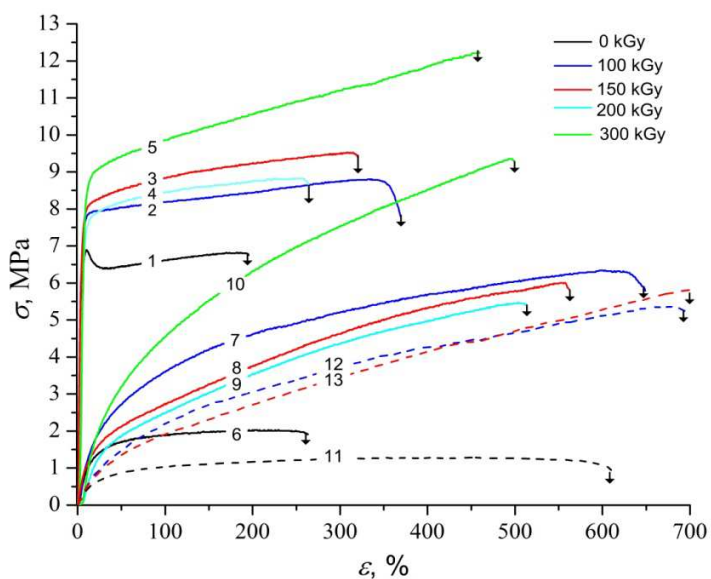
1.1. att. Neapstarota (1) un apstarota līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 50$ kGy (2); 100 kGy (3), 150 kGy (4); 200 kGy (5) un 300 kGy (6) augsta blīvuma polietilēna (ABPE) stiprības - deformācijas līknes



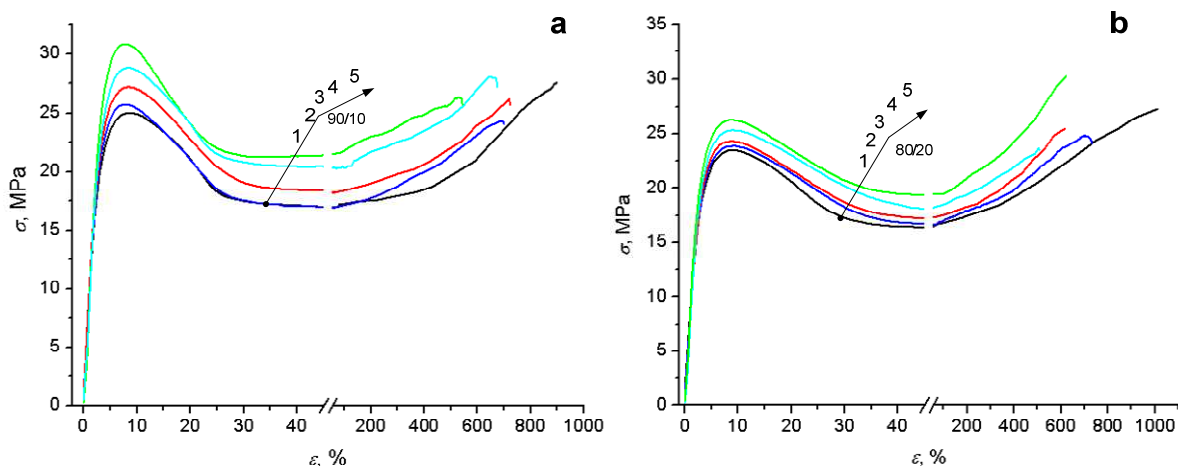
1.2. att. Neapstarotu (a) un apstarotu līdz $D_{abs} = 100$ kGy (b) un 150 kGy (c) ABPE kompozīciju ar etilēna-propilēna-diēna kopolimēru (EPDM) sprieguma-deformācijas līknes pie dažāda ABPE/EPDM komponentu sastāva m.%: 1 – 80/20, 2 – 60/40, 3 – 40/60, 4 – 20/80, 5 – 5/95



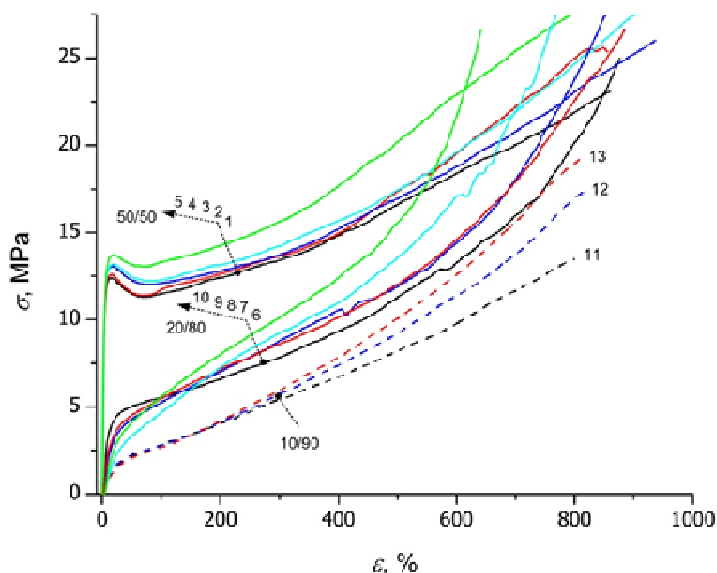
1.3. att. ABPE kompozīciju ar nitrila-butadiēna kopolimēru (NBK) sprieguma-deformācijas līknes pie ABPE/NBK satura 90/10 m% (līknes 1-5) un 80/20 m.% (līknes 6-10): neapstarotas kompozīcijas – (1; 6) un apstarotas līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 100$ kGy – (2; 7), 150 kGy – (3; 8), 200 kGy – (4; 9) un 300 kGy – (5; 10)



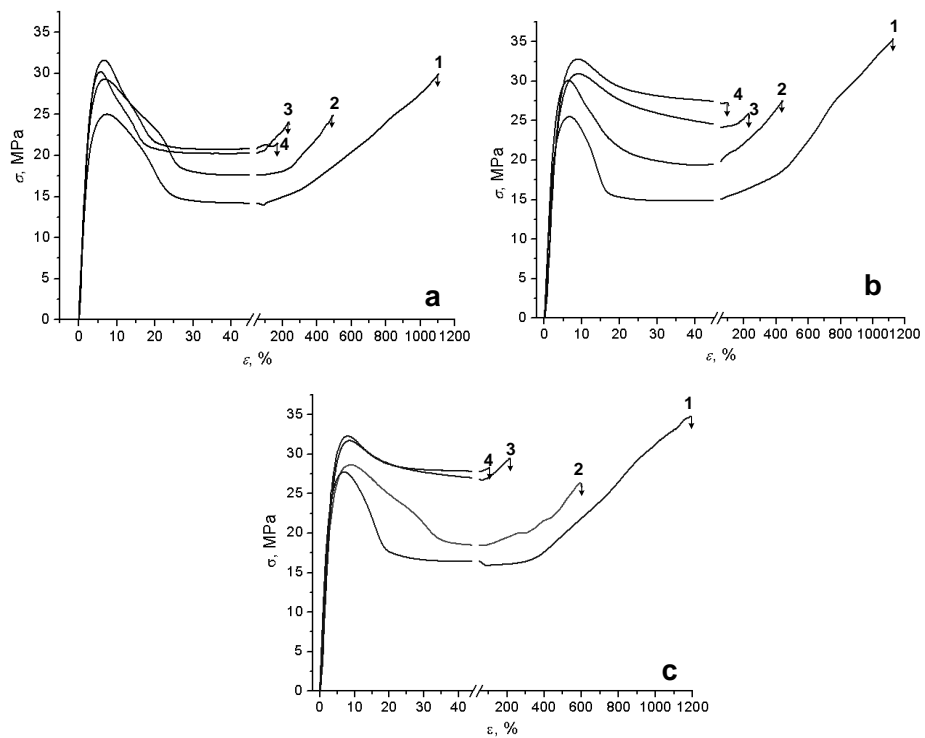
1.4. att. ABPE kompozīciju ar nitrila-butadiēna kopolimēru ar ABPE/NBK komponentu saturu 50/50 m.% (līknes 1-5), 20/80 m.% (līknes 6-10) un 10/90 m.% (līknes 11-13) sprieguma-deformācijas līknes: neapstarotas kompozīcijas – (1; 6; 11) un apstarotas līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 100$ kGy – (2; 7; 12), 150 kGy – (3; 8; 13), 200 kGy – (4; 9) un 300 kGy – (5; 10)



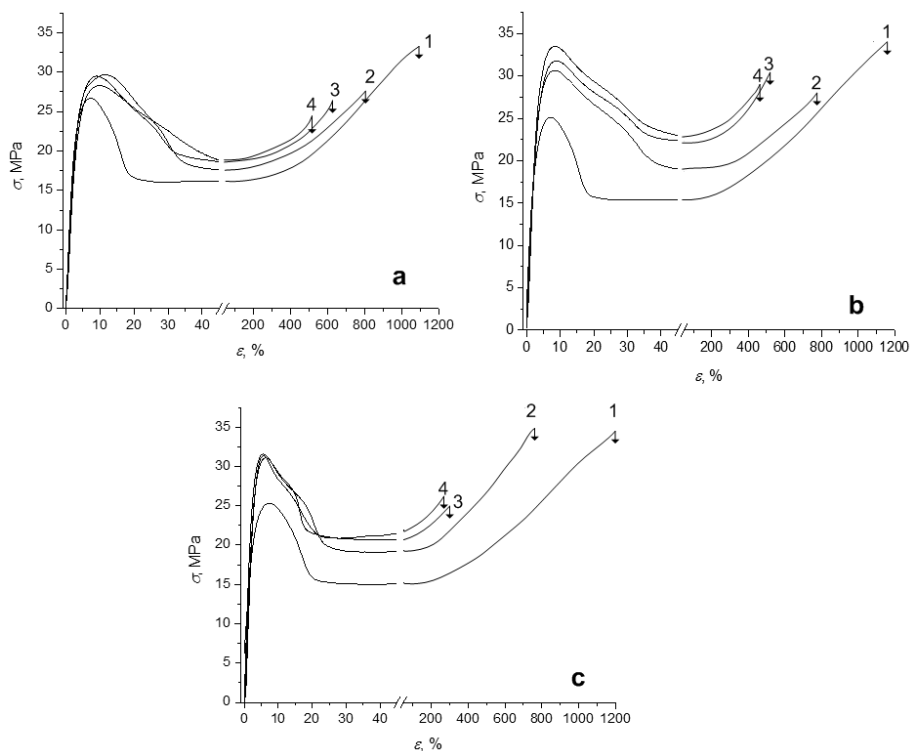
1.5. att. ABPE kompozīciju ar hlorēto polietilēnu (HPE) ar ABPE/HPE komponentu saturu 90/10 m.% (a) un 80/20 m.% (b) sprieguma-deformācijas līknes: neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 100$ kGy (2), 150 kGy (3), 200 kGy (4) un 300 kGy (5)



1.6. att. ABPE kompozīciju ar HPE ar ABPE/HPE komponentu saturu 50/50 m.% (līknes 1-5), 20/80 m.% (līknes 6-10) un 10/90 m.% (līknes 11-13) sprieguma-deformācijas līknes: neapstarotas kompozīcijas – (1; 6; 11) un apstarotas līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 100$ kGy – (2; 7; 12), 150 kGy – (3; 8; 13), 200 kGy – (4; 9) un 300 kGy – (līknes 5; 10)

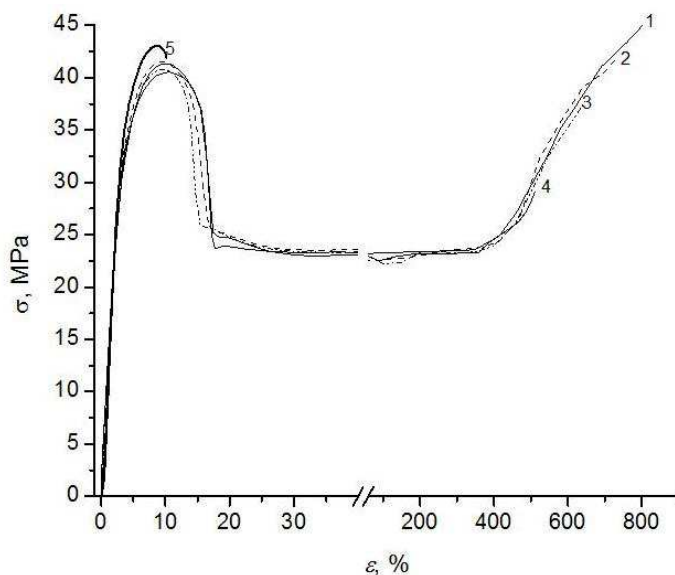


1.7. att. Neapstarotu (1) un apstarotu līdz $D_{\text{abs}} = 50$ kGy (2), 150 kGy (3) un 200 kGy (4) ABPE kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoru – triālcianurātu (TAC) sprieguma-deformācijas liknes pie TAC komponenta masas daļas satura 1 (a), 3 (b) un 5 (c) m.%

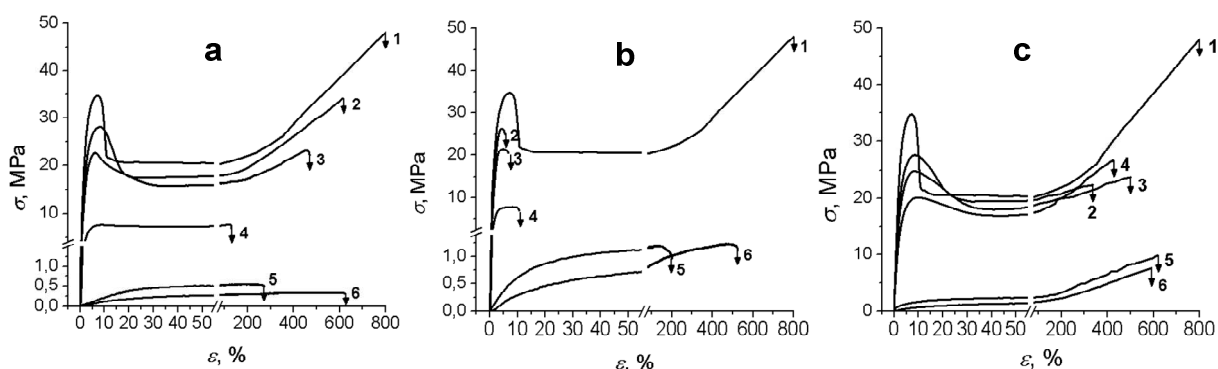


1.8. att. Neapstarotu (1) un apstarotu līdz $D_{\text{abs}} = 50$ kGy (2), 150 kGy (3) un 200 kGy (4) ABPE kompozīciju ar šķērssaistīšanās promotoru – bifenola-a-dimetakrilātu (BAD) sprieguma-deformācijas liknes pie BAD komponenta masas daļas satura 1 (a), 3 (b) un 5 (c) m.%

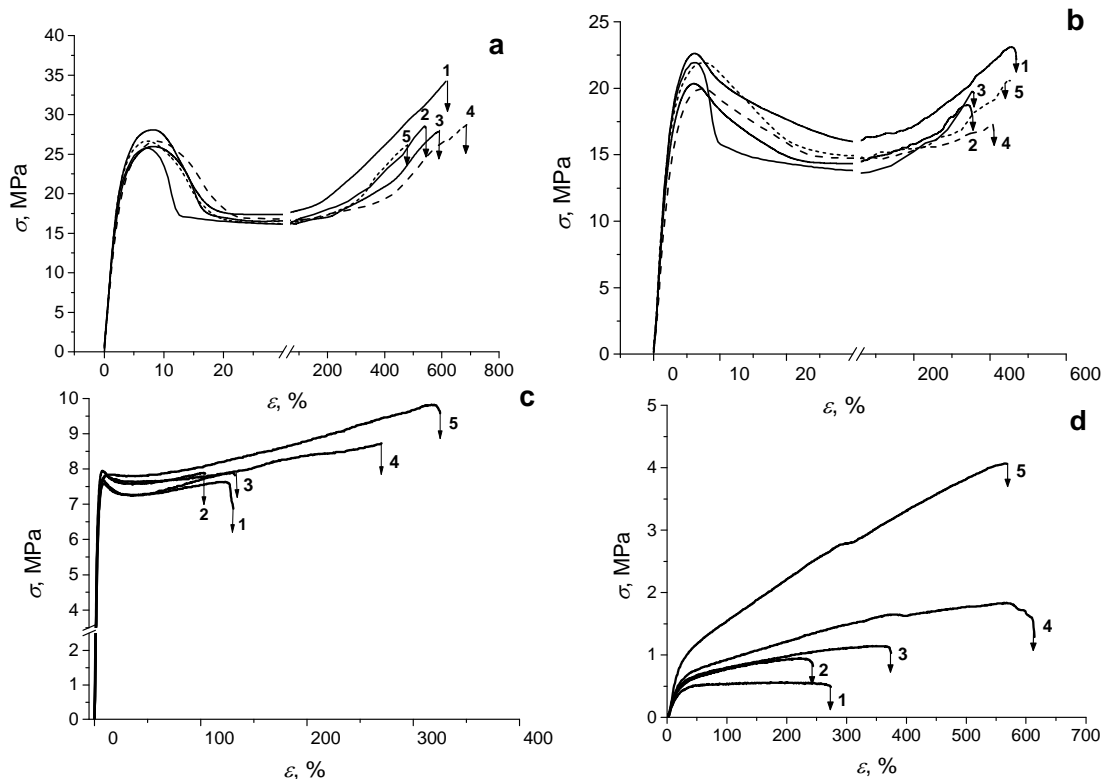
Polipropilēna bināro kompozīciju raksturīgās sprieguma-deformācijas līknes



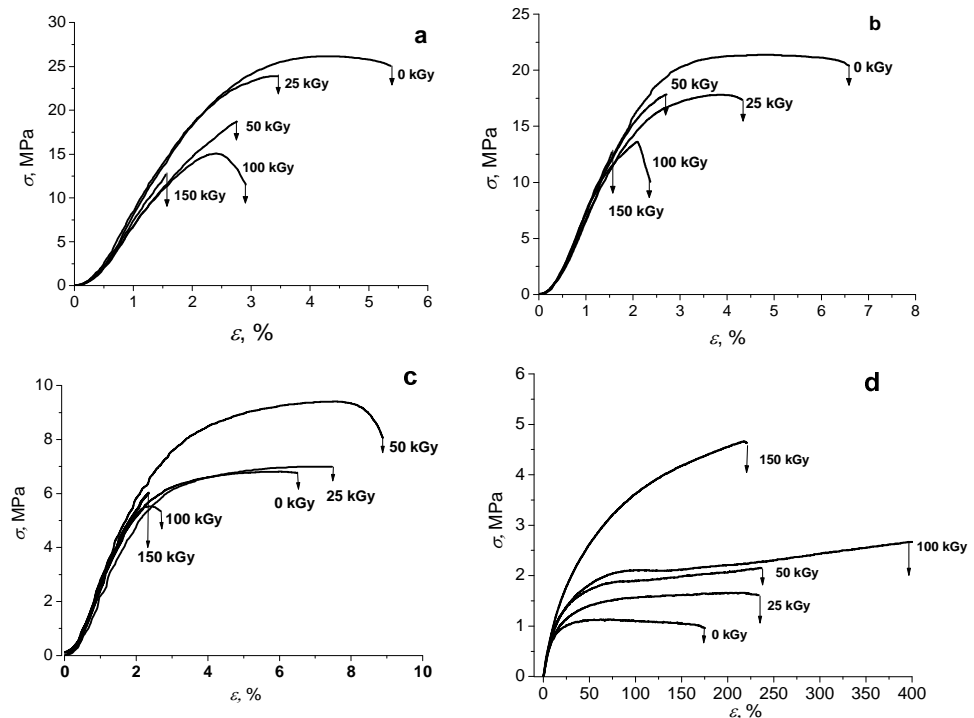
2.1. att. Neapstarota (1) un apstarota līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4) un 150 kGy (5) 100% polipropilēna (PP) sprieguma-deformācijas līknes



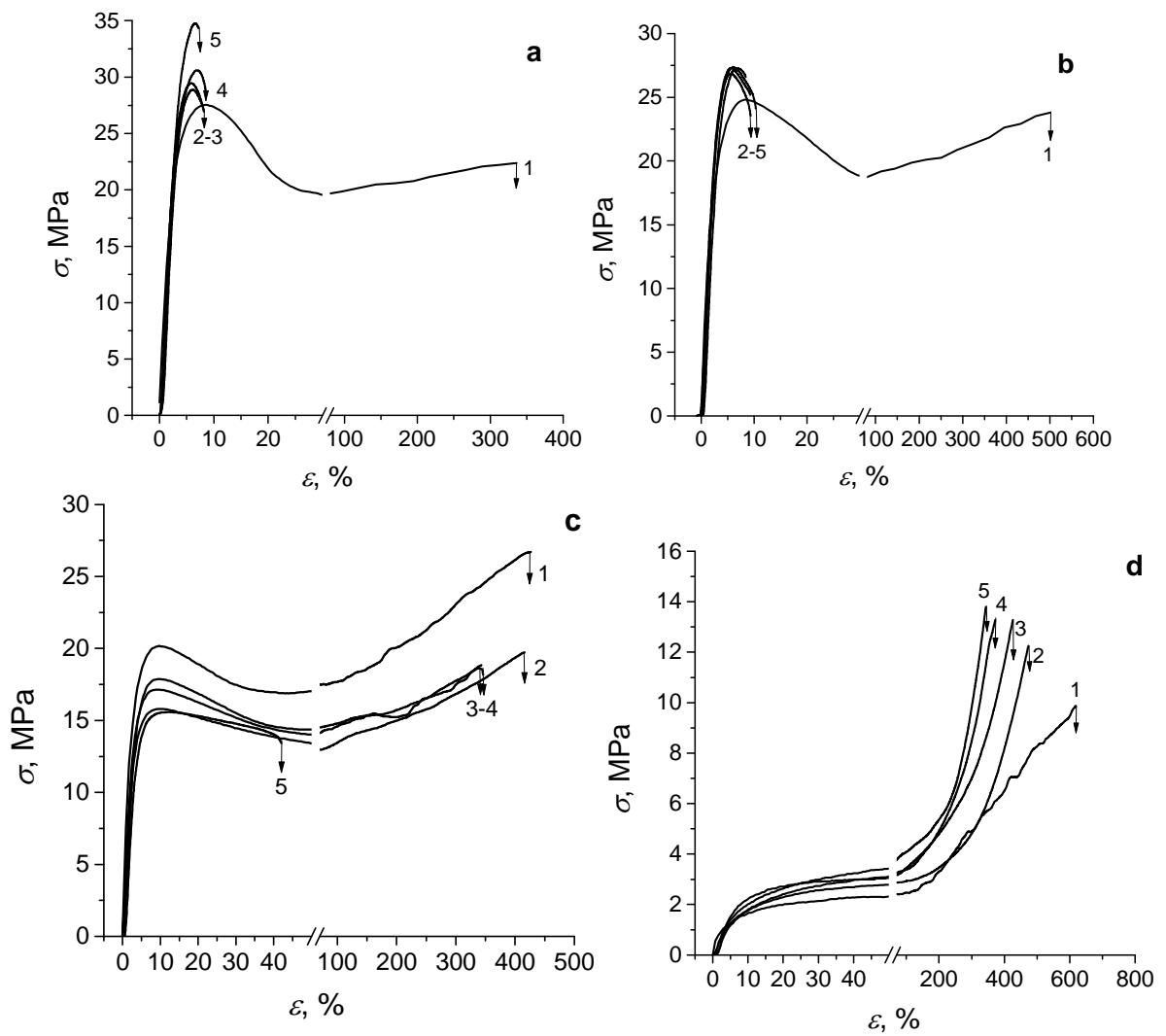
2.2. att. Neapstarotu polipropilēna kompozīciju ar elastomēriem (PP/EPDM – a, PP/NBK – b, PP/HPE – c) sprieguma-deformācijas līknes pie dažāda PP/elastomērs komponentu satura m.%: 100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), 50/50 (4), 20/80 (5), 10/90 (6)



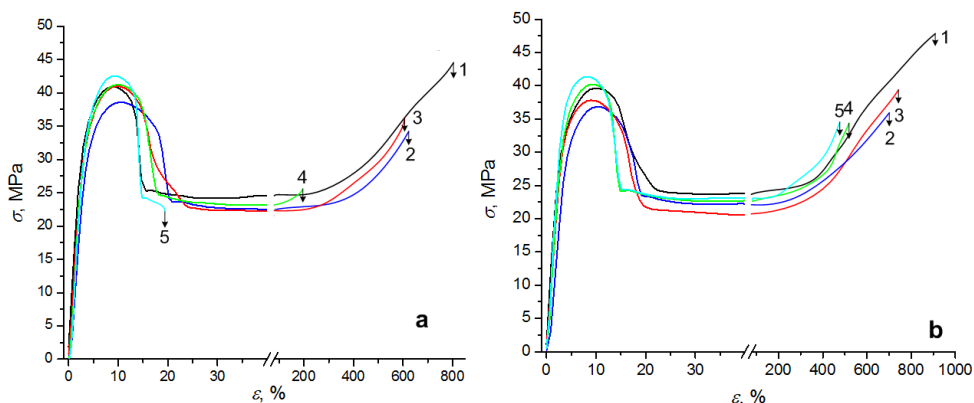
2.3. att. Polipropilēna kompozīciju ar etilēna -propilēna-diēna kopolimēru (PP/EPDM saturs m.%: 90/10 – a, 80/20 – b, 50/50 – c, 20/80 – d) sprieguma-deformācijas līknes: neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz $D_{abs} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4), 150 kGy (5)



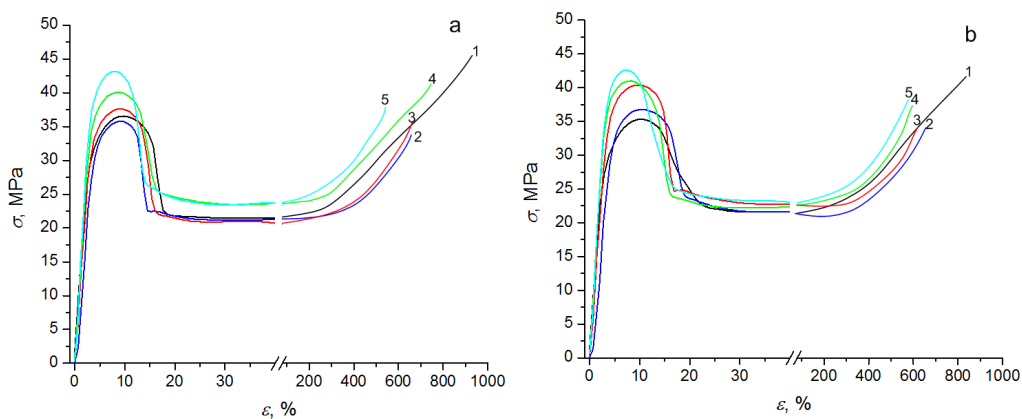
2.4. att. Polipropilēna kompozīciju ar nitrila-butadiēna kopolimēru (PP/NBK saturs m.%: 90/10 – a, 80/20 – b, 50/50 – c, 20/80 – d) sprieguma-deformācijas līknes: neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz $D_{abs} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4), 150 kGy (5)



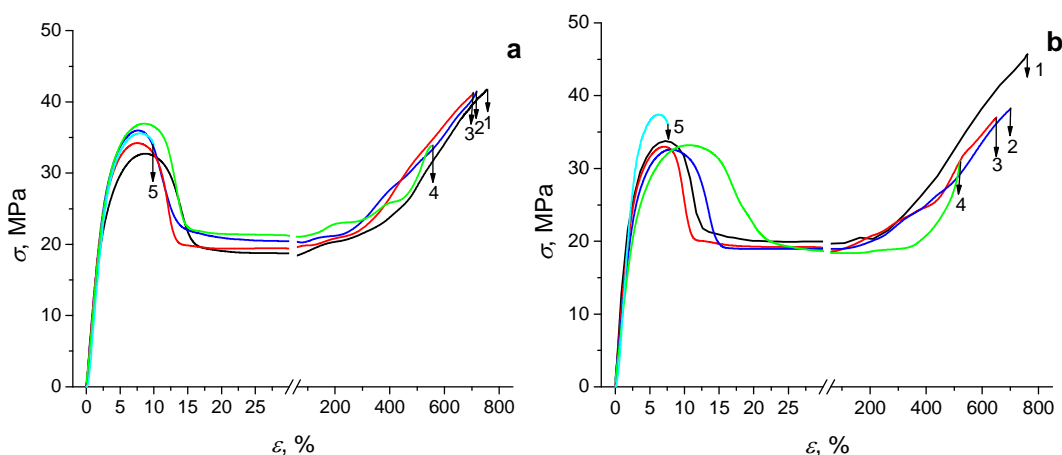
2.5. att. Polipropilēna kompozīciju ar hlorēto polietilēnu (PP/HPE komponentu saturs m.%: 90/10 – a, 80/20 – b, 50/50 – c, 20/80 – d) sprieguma-deformācijas līknes: neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz $D_{abs} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4), 150 kGy (5)



2.6. att. Sprieguma-deformācijas liknes polipropilēna kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotora – triailcianurāta (TAC) saturu 1 m.% – (a); un 3 m.% – (b): neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz $D_{\text{abs}} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4), 150 kGy (5)

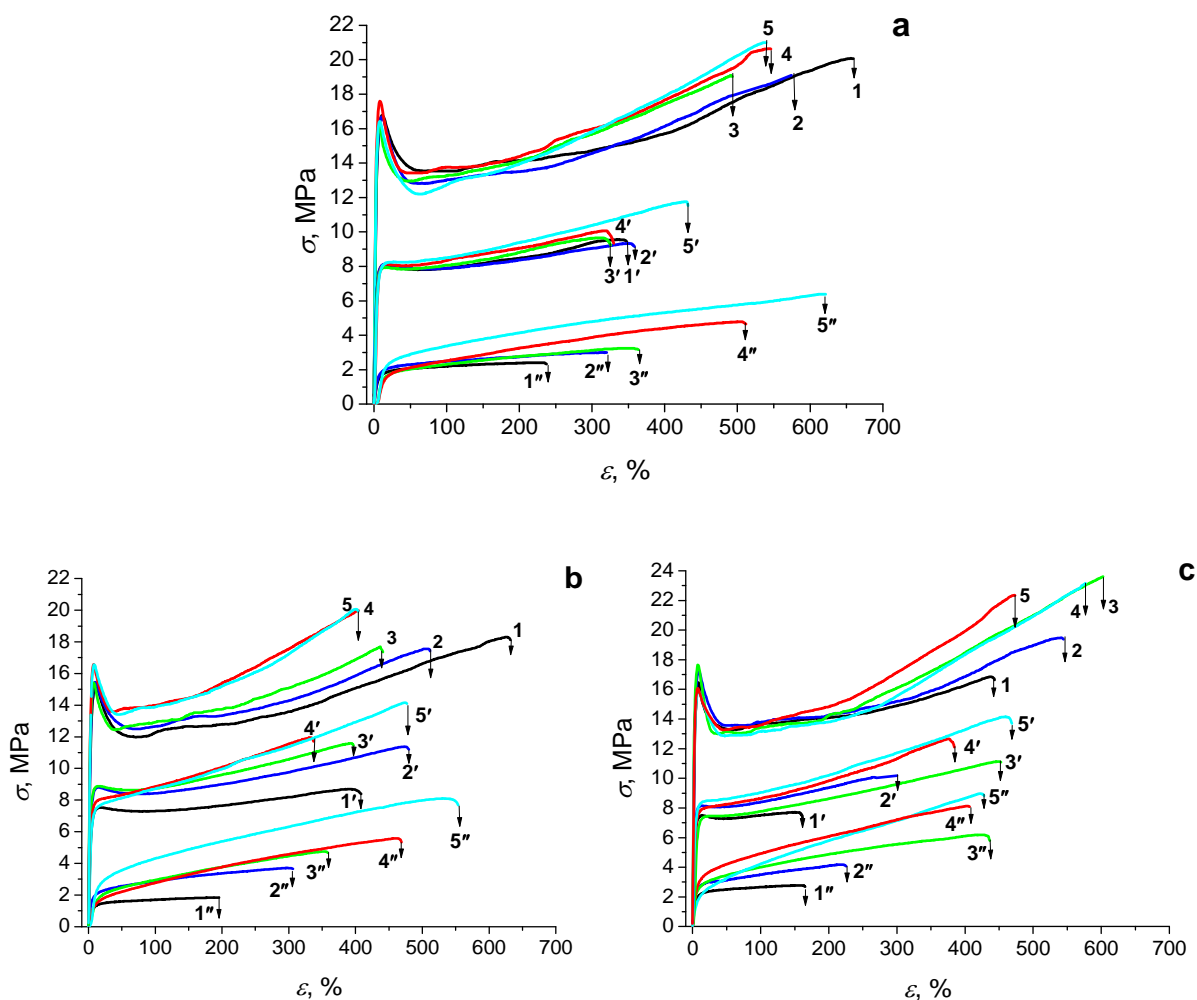


2.7. att. Sprieguma-deformācijas liknes polipropilēna kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotora – bifenola-a-dimetakrilāta (BAD) saturu 1 m.% – (a); un 3 m.% – (b): neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz $D_{\text{abs}} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4), 150 kGy (5)

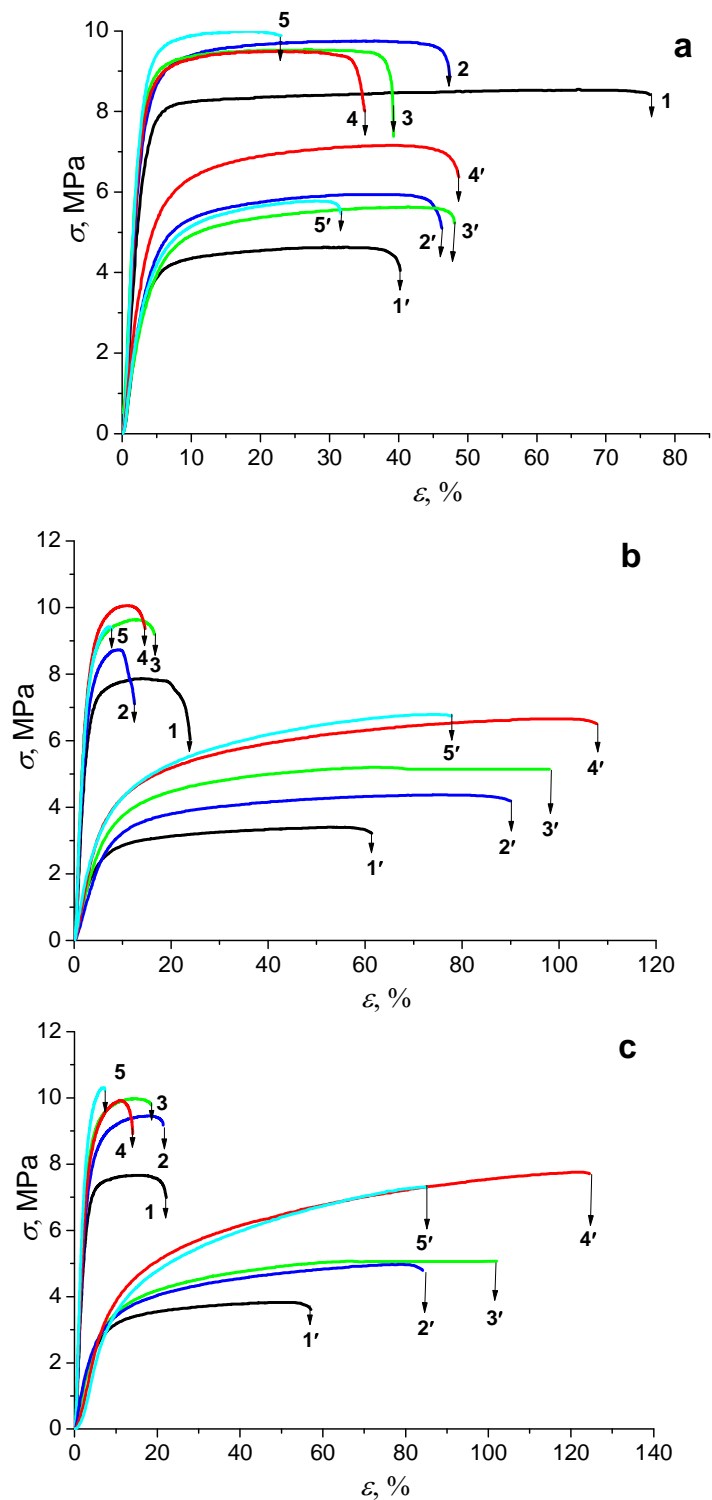


2.8. att. Sprieguma-deformācijas liknes polipropilēna kompozīcijām ar šķērssaistīšanās promotora – trimetilolpropāna triakrilāta (TMPTA) saturu 1 m.% – (a); un 3 m.% – (b): neapstarotas kompozīcijas (1) un apstarotas līdz $D_{\text{abs}} = 25$ kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4) un 150 kGy (5)

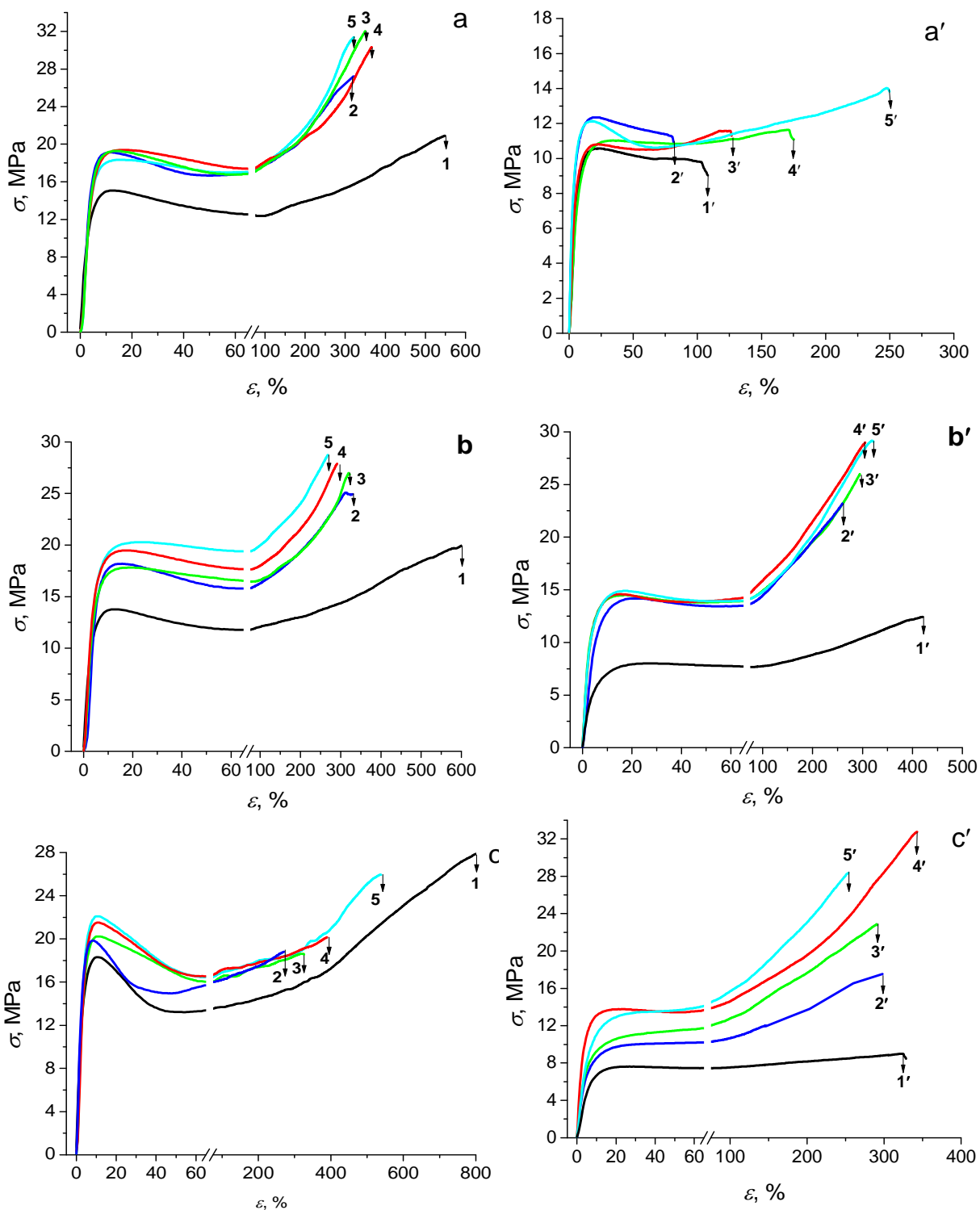
Polipropilēna multifāzu kompozīciju (PP/elastomērs/promotors) raksturīgās sprieguma-deformācijas līknes



3.1. att. Sprieguma-deformācijas līknes polipropilēna – etilēna-propilēna-diēna multifāzu kompozīcijām ar PP/EPDM saturu 70/30 m.% (līknes 1-5), 50/50 m.% (līknes 1'-5'), 30/70 m.% (līknes 1''-5''), 1,5 m.% stearīnskābi (SS) un 3 m.% šķērssaistīšanās promotoriem (BAD, TMPTA) – PP/EPDM/SS (a), PP/EPDM/SS/BAD (b) un PP/EPDM/SS/TMPTA (c): neapstarotas kompozīcijas (1, 1', 1''), apstarotas līdz absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 25$ kGy (2; 2'; 2''), 50 kGy (3; 3'; 3''), 100 kGy (4; 4'; 4''), 150 kGy (5; 5'; 5'')

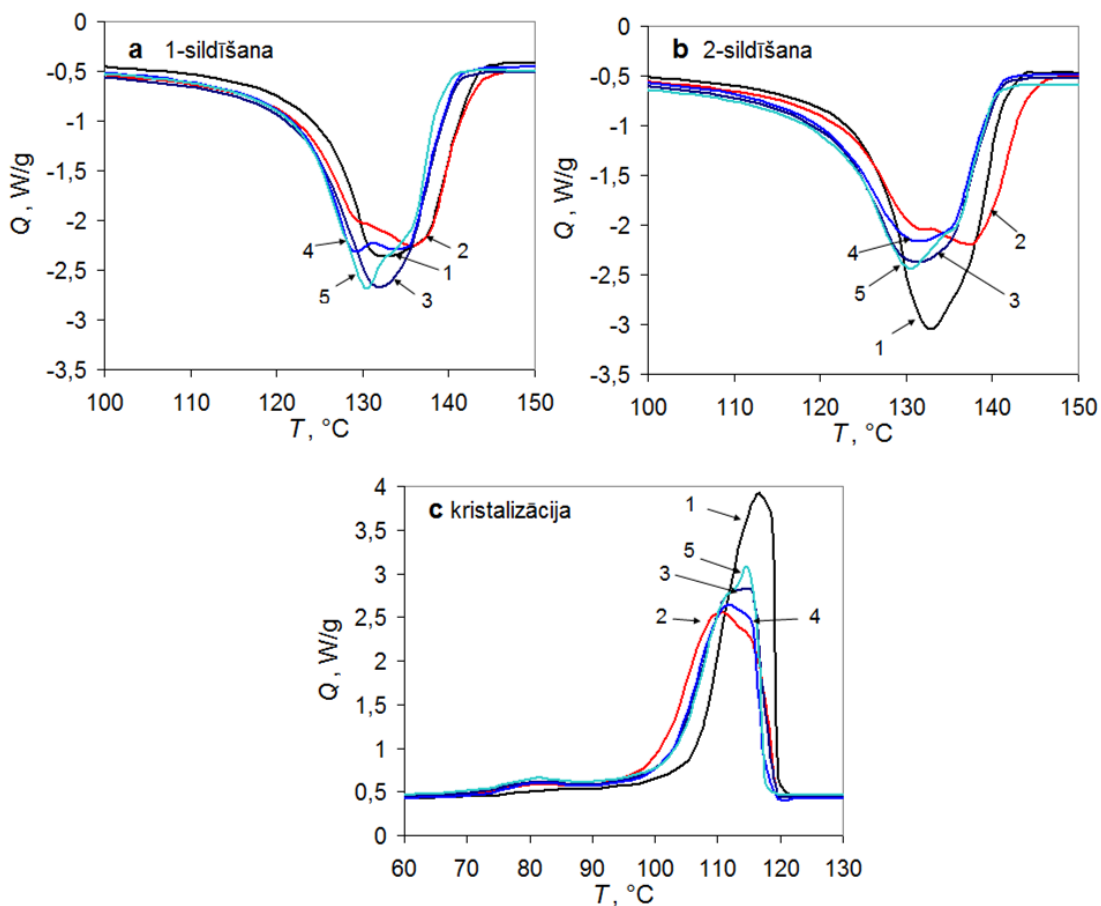


3.2. att. Sprieguma-deformācijas līknes polipropilēna – nitrila-butadiēna kopolimēra multifāzu kompozīcijām ar PP/NBK saturu 50/50 m.% (līknes 1-5), 30/70 m.% (līknes 1'-5'), 1,5 m.% stearīnskābi (SS) un ar 3 m.% šķērssaistīšanās promotoriem (BAD, TMPTA) – PP/NBK/SS (a), PP/NBK/SS/BAD (b) un PP/NBK/SS/TMPTA (c): neapstarotas kompozīcijas (1; 1'), apstarotas līdz absorbētajām dozām $D_{abs} = 25$ kGy (2; 2'), 50 kGy (3; 3'), 100 kGy (4; 4'), 150 kGy (5; 5')

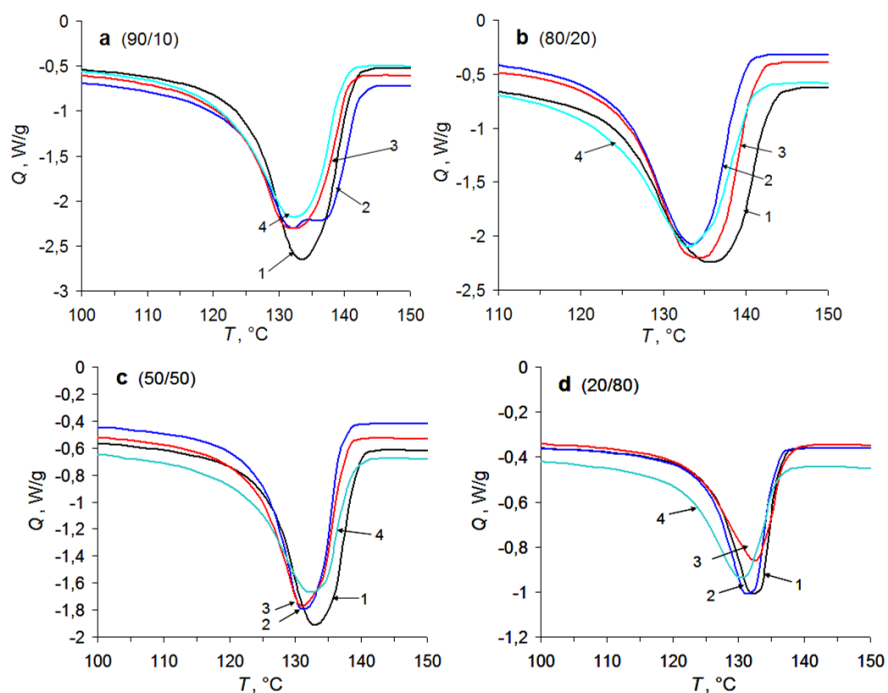


3.3. att. Sprieguma-deformācijas līknes polipropilēna – hlorētā polietilēna multifāzu kompozīcijām ar PP/HPE saturu 50/50 m.% (līknes 1-5) un 30/70 m.% (līknes 1'-5'), 1,5 m.% stearīnskābi (SS) un ar 3 m.% šķērssaistīšanās promotoriem (BAD, TMPTA) – PP/HPE/SS (a), PP/HPE/SS/BAD (b) un PP/HPE/SS/TMPTA (c): neapstarotas kompozīcijas (1; 1'), apstarotas līdz absorbētajām dozām $D_{abs} = 25$ kGy (2; 2'), 50 kGy (3; 3'), 100 kGy (4; 4'), 150 kGy (5; 5')

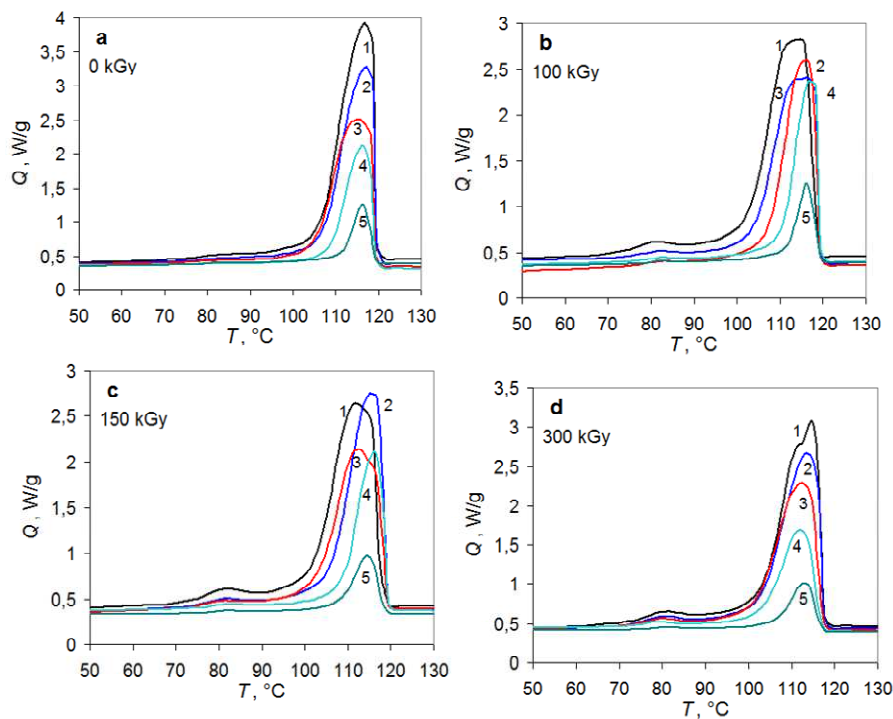
ABPE kompozīciju termiskās (kalorimetriskās) īpašības



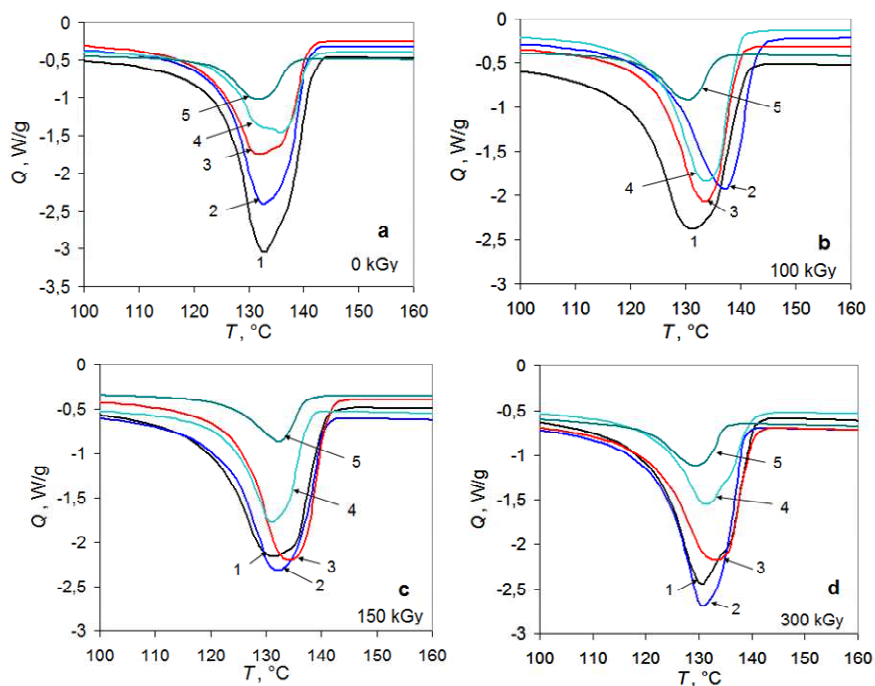
4.1. att. Neapstarota (1) un apstarota līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 50$ kGy – 2, 100 kGy – 3, 150 kGy – 4, 300 kGy – 5 tīra (100%) ABPE diferenciālās skenējošās kalorimetrijas (DSK) termogrammas: 1-sildīšana (kušana) – a, dzesēšana (kristalizācija) – c, 2-sildīšana (kušana) – b



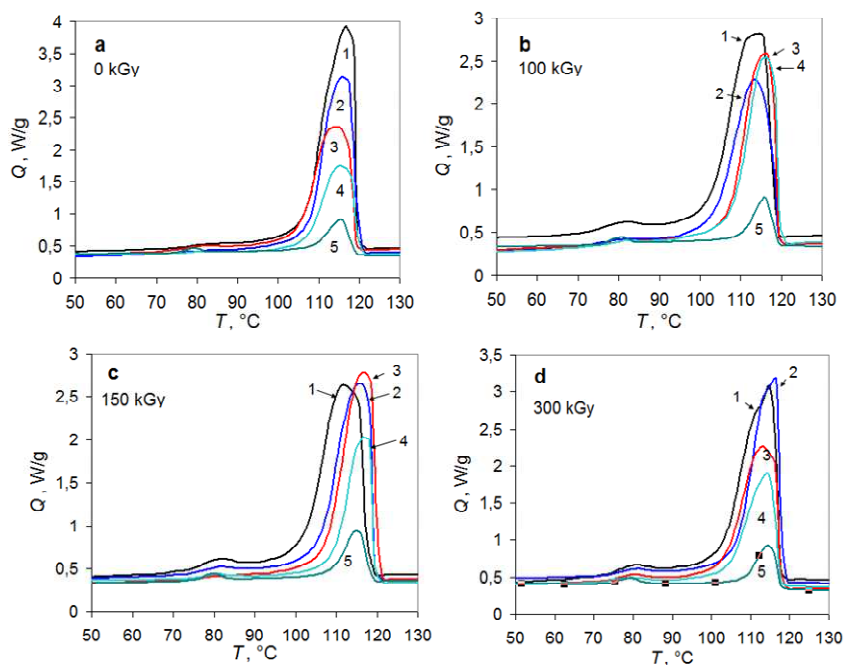
4.2. att. Neapstarotu (1) un apstarotu līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 100$ kGy – 2, 150 kGy – 3, 300 kGy – 4 ABPE/NBK kompozīciju (komponentu saturs m.‰: 90/0 – a; 80/20 – b; 50/50 – c; 20/80 – d) kušanas (2. sildīšanas) endotermiskās līknes



4.3. att. Neapstarotu un apstarotu līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 100$ -300 kGy ABPE/NBK kompozīciju (komponentu saturs m.‰: 100/0 -1; 90/10 – 2; 80/20 – 3; 50/50 – 4; 20/80 – 5) kristalizācijas eksotermiskās līknes

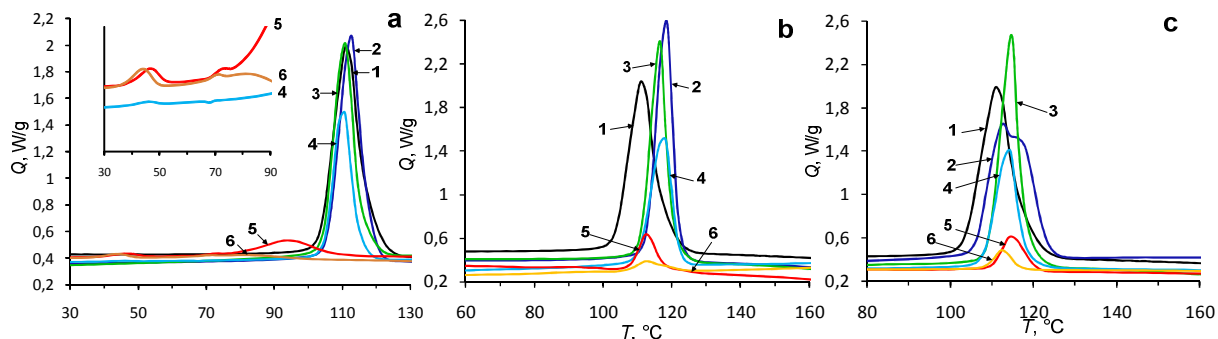


4.4. att. Neapstarotu un radiācijas modificētu ABPE/HPE kompozīciju (komponentu saturs m. %: 100/0 -1; 90/10 – 2; 80/20 – 3; 50/50 – 4; 20/80 – 5) kušanas (2-sildīšanas cikls) endotermiskās līknes

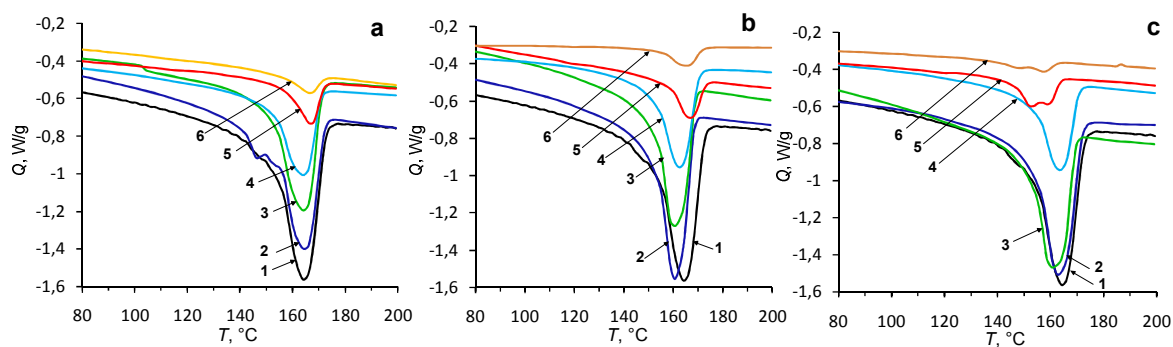


4.5. att. Neapstarotu un radiācijas modificētu ABPE/HPE kompozīciju (komponentu saturs m. %: 100/0 -1; 90/10 – 2; 80/20 – 3; 50/50 – 4; 20/80 – 5) kristalizācijas eksotermiskās līknes

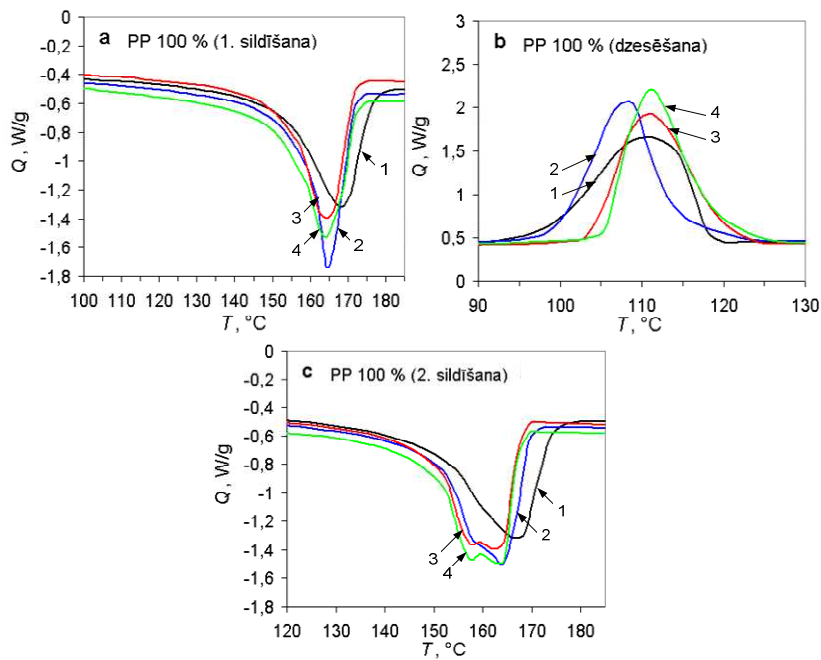
Polipropilēna (PP) kompozīciju termiskās (kalorimetriskās) īpašības



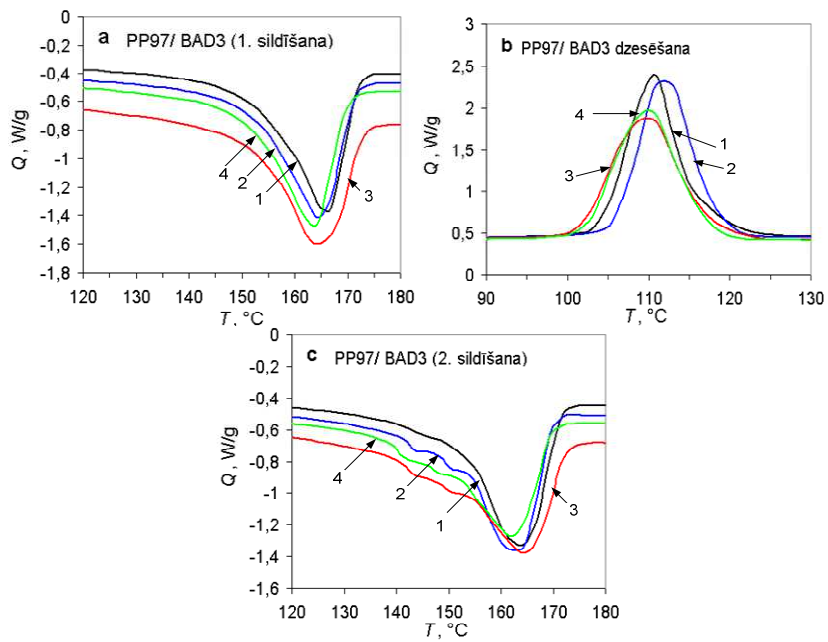
5.1. att. Neapstarotu polipropilēna kompozīciju PP/EPDM (a), PP/NBK (b), PP/HPE (c) kristalizācijas DSK termogrammas; PP/elastomēra masas daļas m.% saturs kompozīcijā 100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), 50/50 (4), 20/80 (5), 10/90 (6)



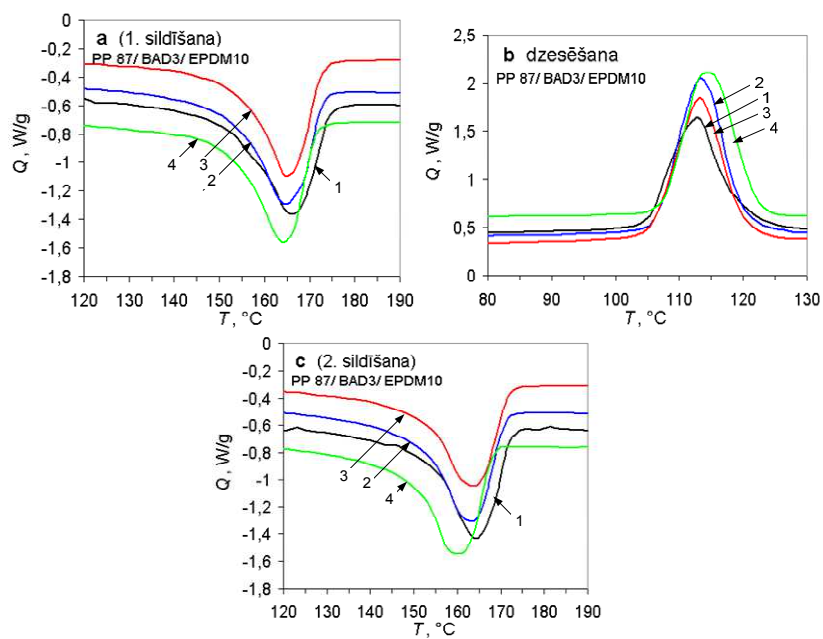
5.2. att. Neapstarotu polipropilēna kompozīciju PP/EPDM (a), PP/NBK (b), PP/HPE (c) kušanas (2. sildīšanas cikls) DSK termogrammas; PP/elastomēra masas daļas m.% saturs kompozīcijā 100/0 (1), 90/10 (2), 80/20 (3), 50/50 (4), 20/80 (5), 10/90 (6)



5.3. att. Neapstarota (1) un apstarota līdz $D_{abs} = 25$ kGy (2); 50 kGy (3) un 100 (4) kGy 100% PP 1. kušanas – (a), kristalizācijas – (b); 2. kušanas (c) DSK termogrammas

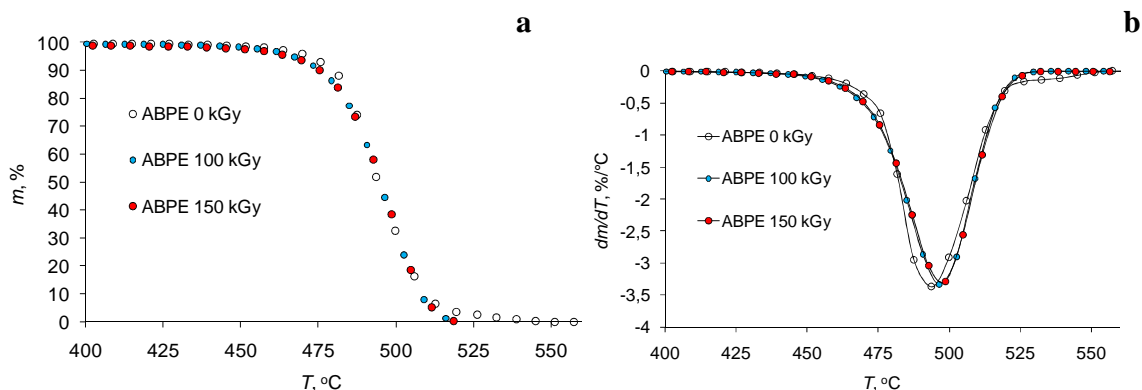


5.4. att. Neapstarotu (1) un apstarotu līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 25$ kGy (2); 50 kGy (3) un 100 kGy (4) PP kompozīciju ar 3 m.% BAD šķērssaistīšanās aģentu 1. kušanas (a); kristalizācijas (b); 2. kušanas (c) DSK termogrammas

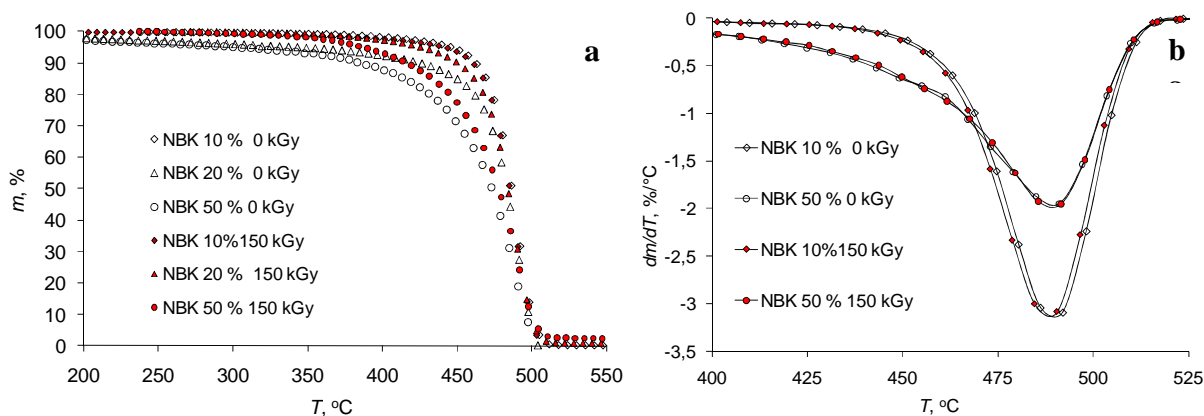


5.5. att. Neapstarotu (1) un apstarotu līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 25$ kGy (2); 50 kGy (3) un 100 kGy(4) PP kompozīciju ar 3 m.% BAD un 10 m.% EPDM 1. kušanas (a); kristalizācijas (b); 2. kušanas (c) DSK termogrammas

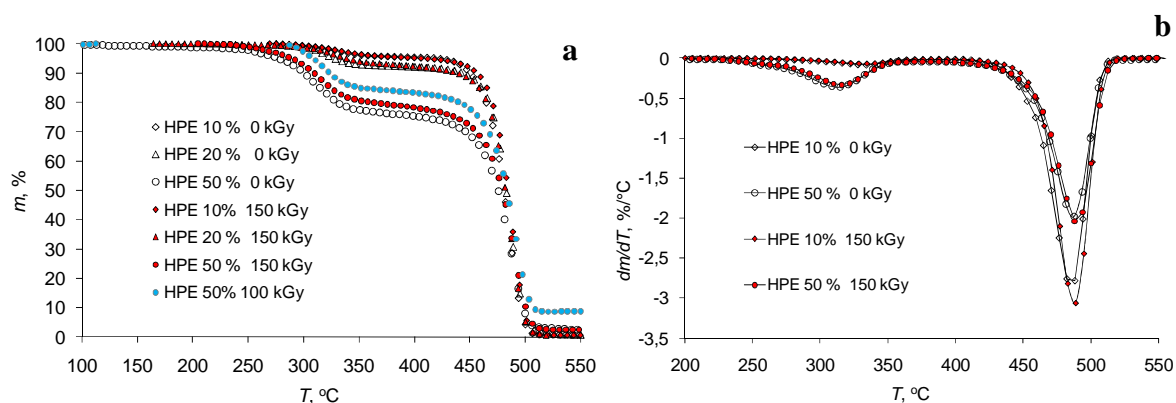
ABPE kompozīciju termogravimetriskās (TGA) līknes



6.1. att. Neapstarota un apstarota līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 100$ un 150 kGy ABPE TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi dm/dT (b)

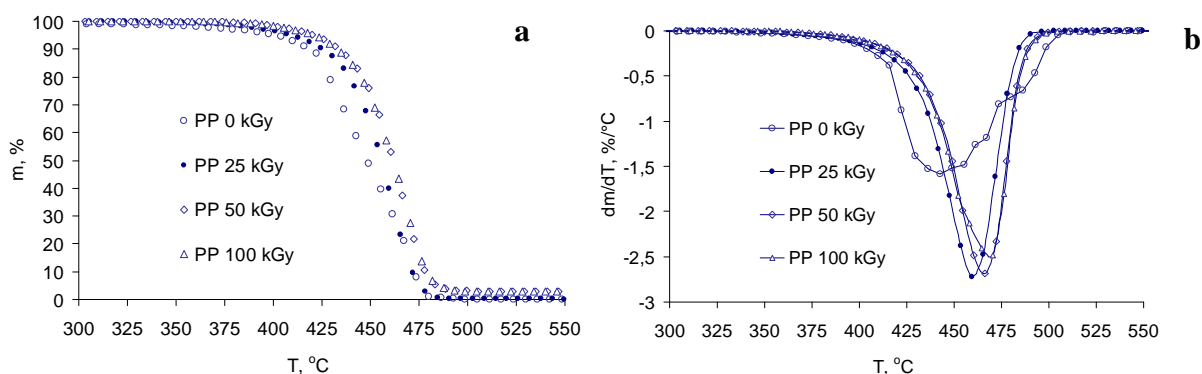


6.2. att. Neapstarotu un apstarotu līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 150$ kGy ABPE/NBK kompozīciju (NBK komponenta saturs – 10, 20 un 50 m.%) TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)

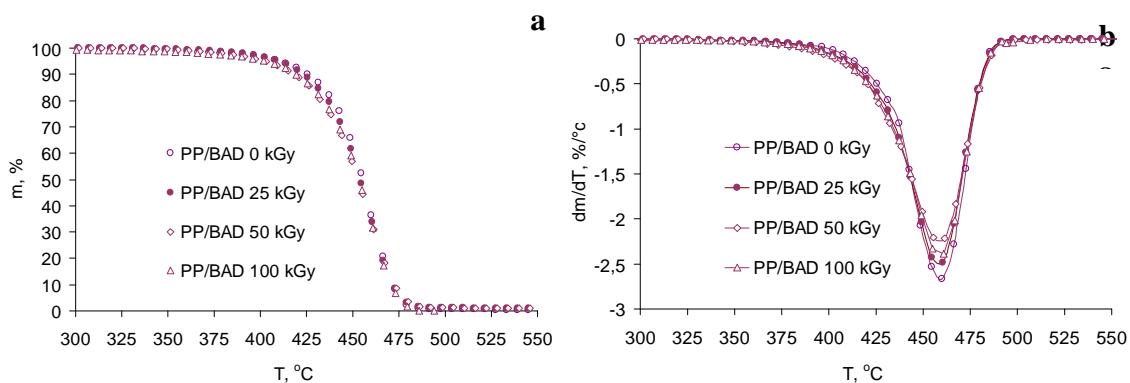


6.3. att. Neapstarotu un apstarotu līdz $D_{\text{abs}} = 100$ un 150 kGy ABPE/HPE kompozīciju (HPE komponenta saturs – 10, 20 un 50 m.%) TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)

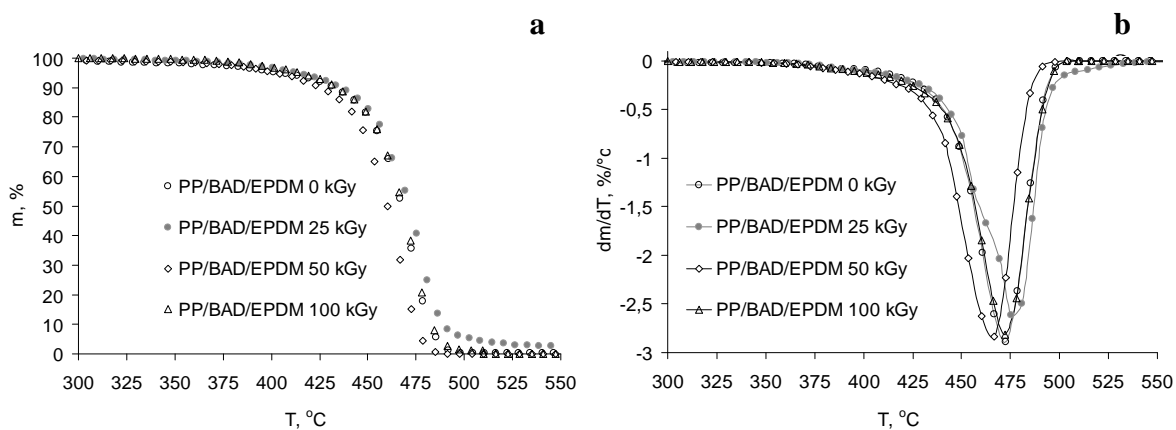
PP kompozīciju termogravimetriskās (TGA) līknes



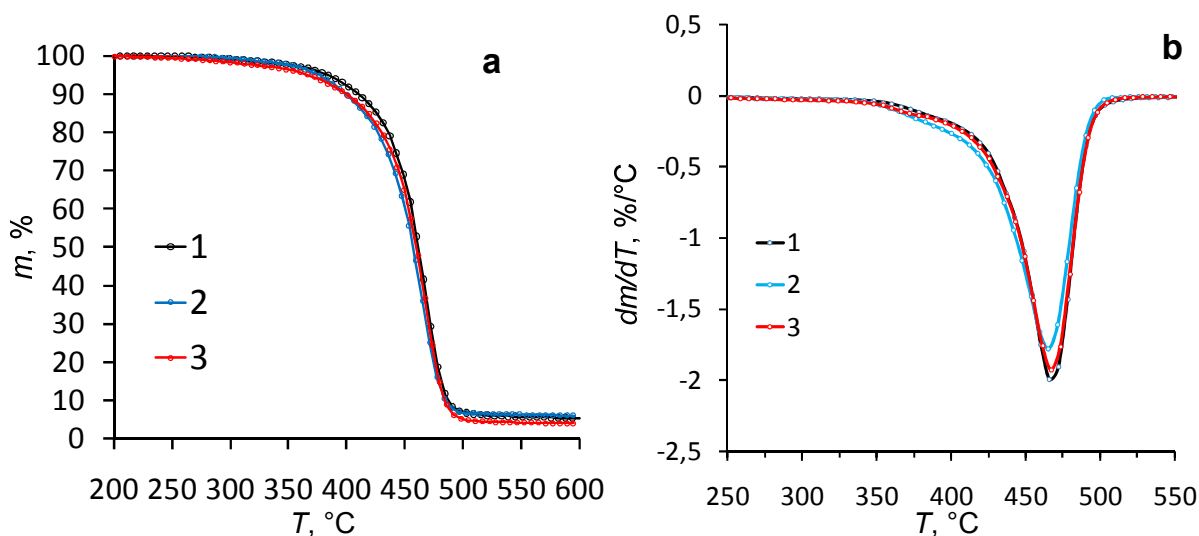
7.1. att. Neapstarota un apstarota līdz $D_{abs} = 25$; 50 un 100 kGy 100% PP TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)



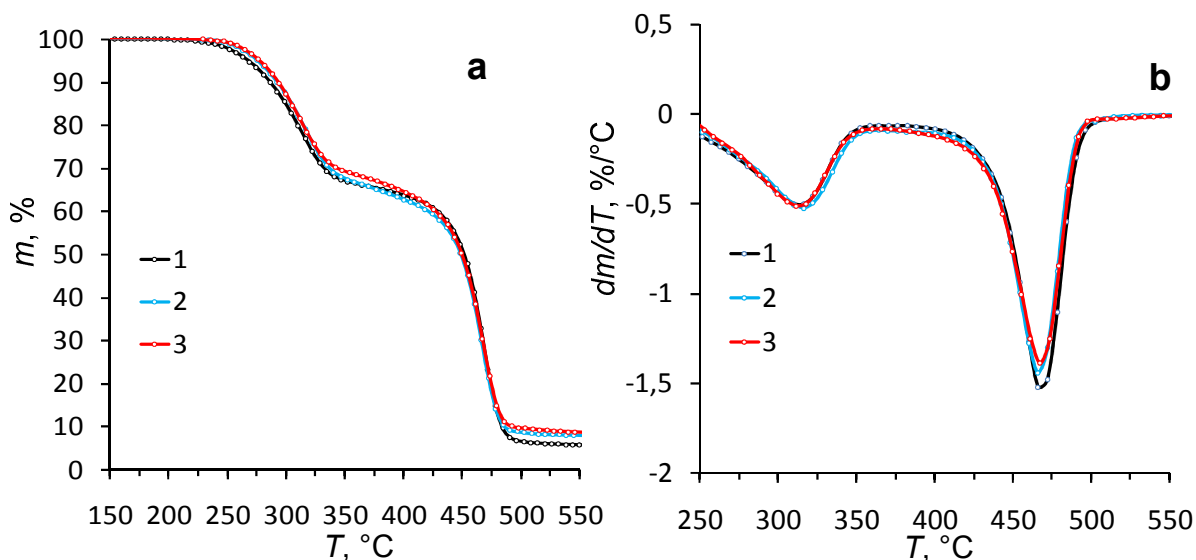
7.2. att. Neapstarotas un apstarotas līdz $D_{abs} = 25$; 50 un 100 kGy PP kompozīcijas ar 3 m.% BAD TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)



7.3. att. Neapstarotas un apstarotu līdz $D_{abs} = 25$; 50 un 100 kGy PP kompozīcijas ar 3 m.% BAD un 10 m. % EPDM kopolimēru TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)

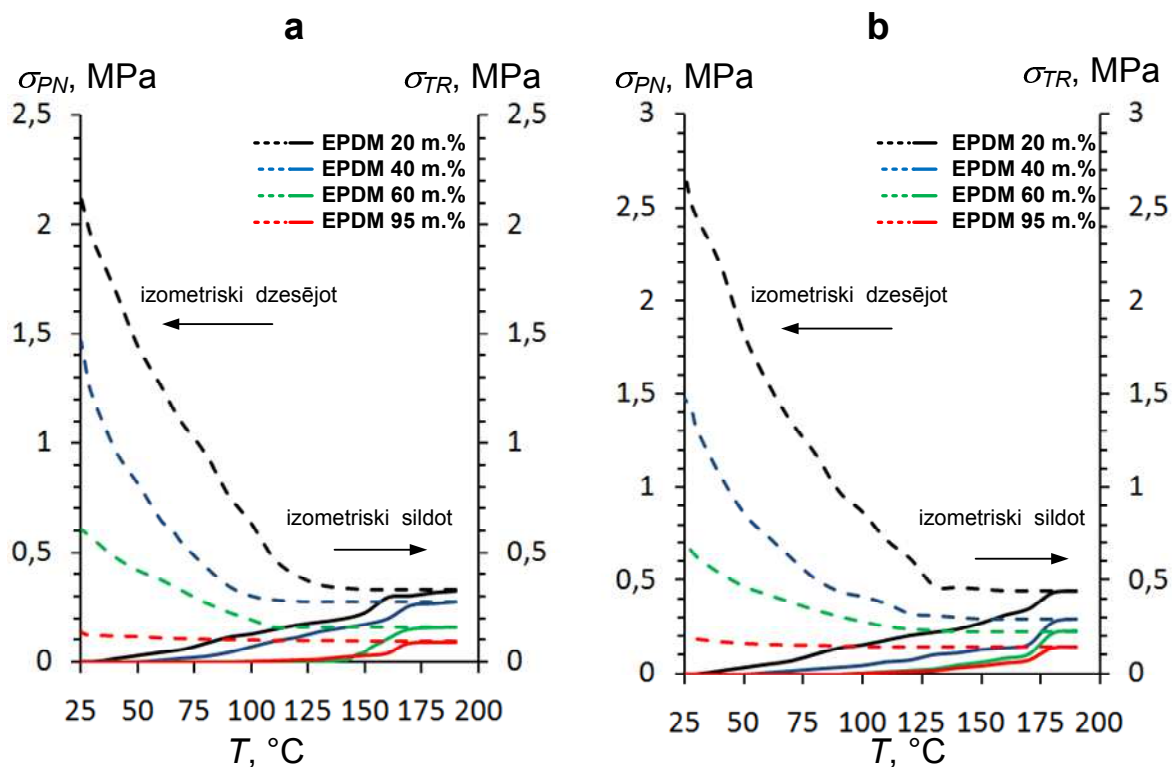


7.4. att. Apstarotu līdz $D_{abs} = 50$ kGy PP/EPDM/SS 30/70/1 m.% (1) kompozīciju ar 3 m.% BAD (2) un 3 m.% TMPTA (3) TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)

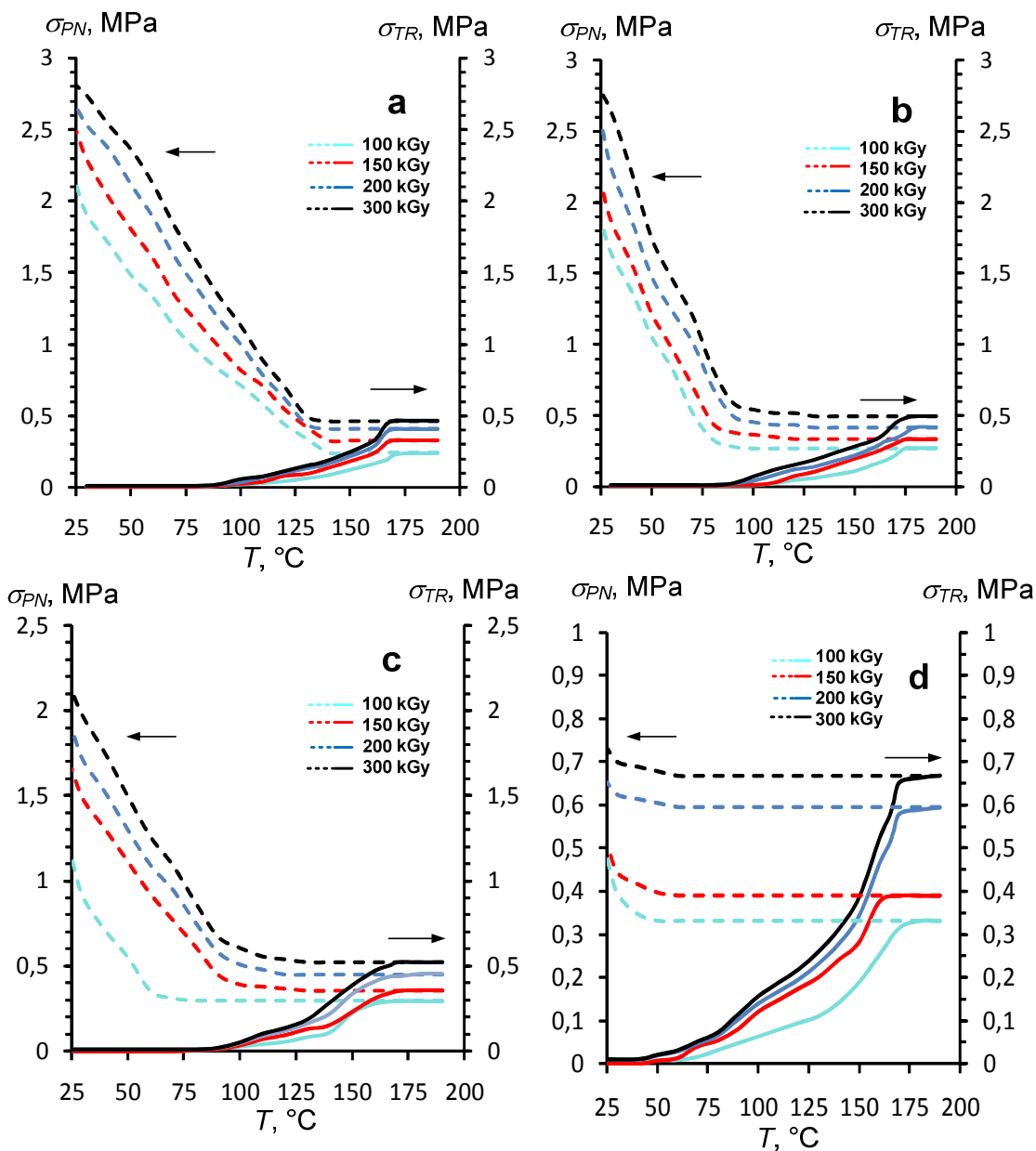


7.5. att. Apstarotu līdz $D_{abs} = 50$ kGy PP/HPE/SS 30/70/1 m.% (1) kompozīciju ar 3 m.% BAD (2) un 3 m.% TMPTA (3) TGA līknes (a) un to 1 kārtas atvasinājumi (b)

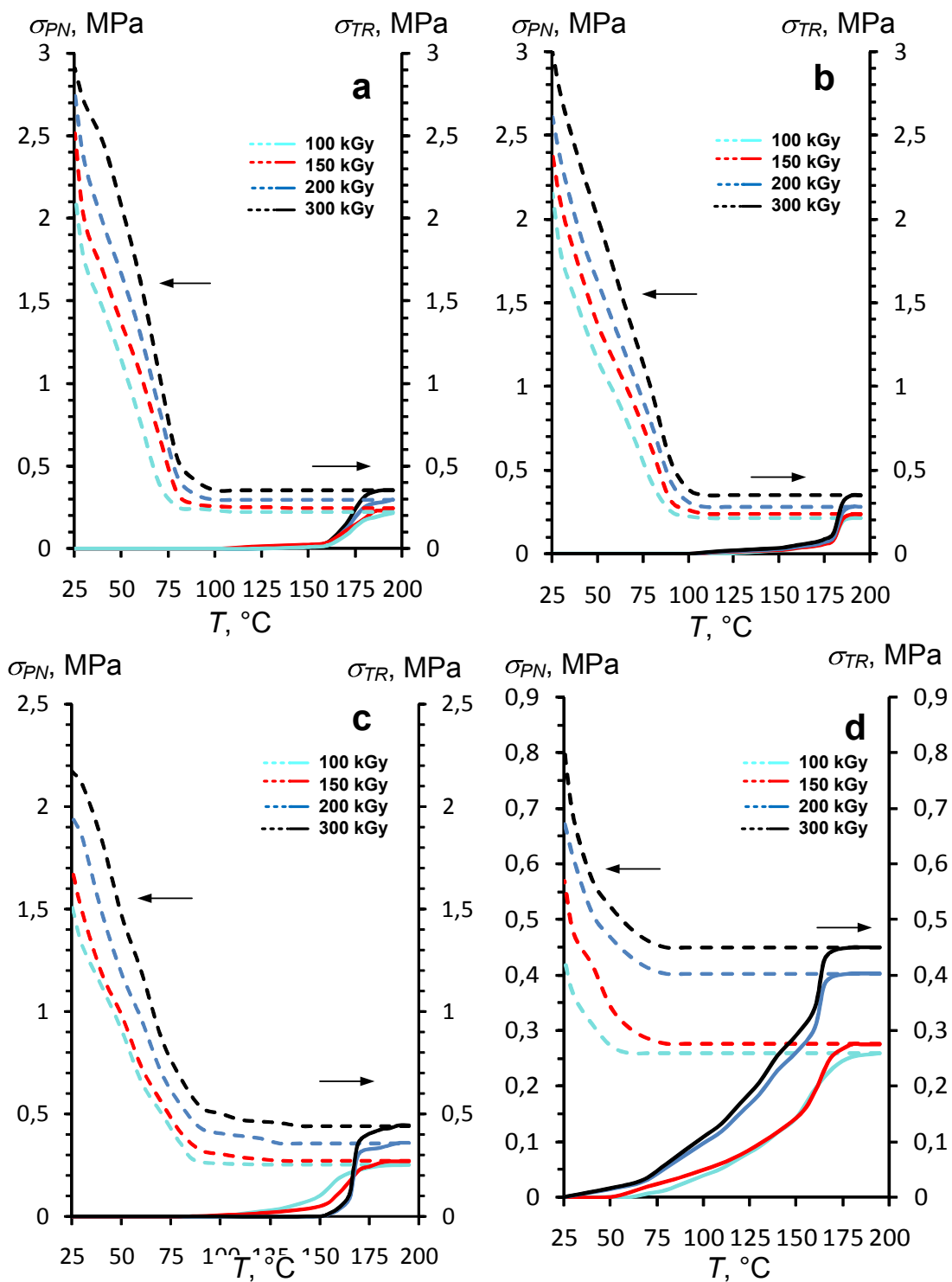
ABPE kompozīciju termomehāniskās sildīšanas-dzesēšanas diagrammas



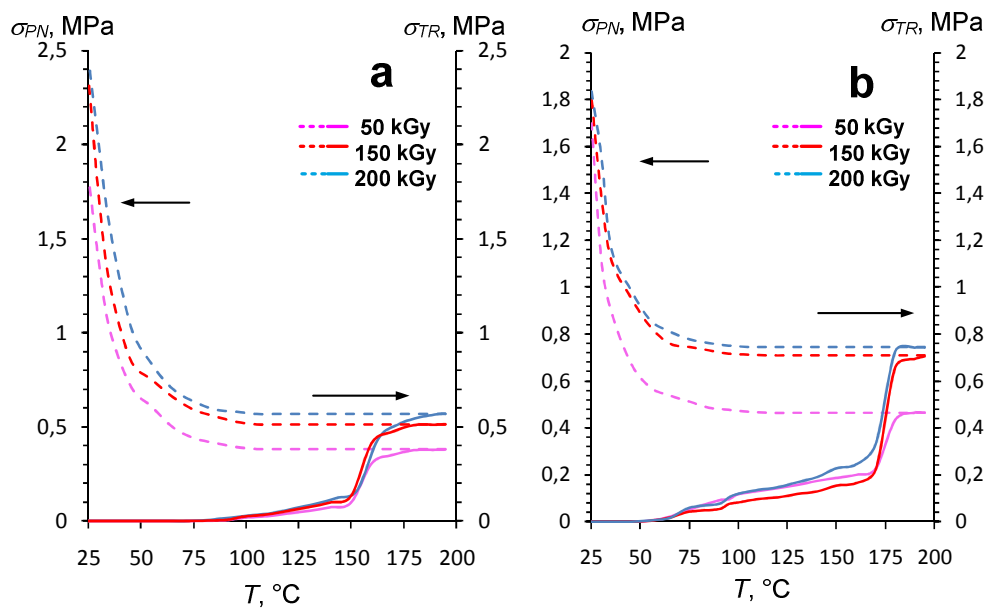
8.1. att. Orientētu ($\epsilon = 100\%$) radiācijķīmiski modificētu līdz JS absorbētām dozām $D_{abs} = 100$ kGy (a) un 150 kGy (b) augsta blīvuma polietilēna kompozīciju ar etilēna-propilēna diēnu (ABPE/EPDM) termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas un dzesēšanas režīmā; EPDM komponenta sastāvs kompozīcijā – 20-95 m.%



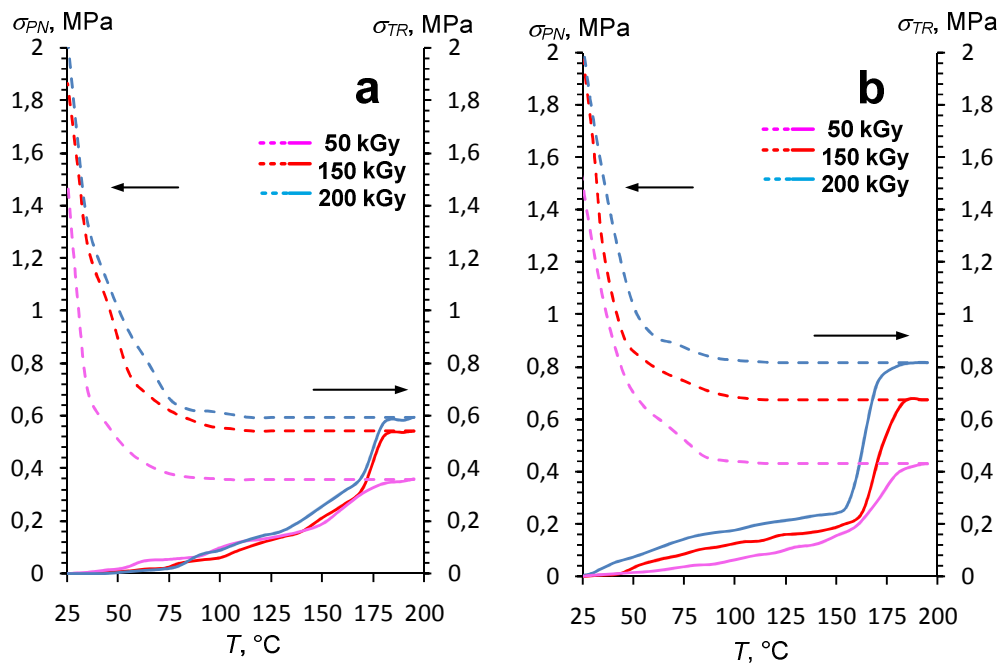
8.2. att. Orientētu ($\varepsilon = 100\%$) radiācijķīmiski modificētu līdz JS absorbētajām dozām $D_{abs} = 100$ kGy; 150 kGy, 200 kGy un 300 kGy ABPE kompozīciju ar nitrila-butadiēna kopolimēru termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas un dzesēšanas režīmā pie ABPE/NBK komponentu satūra kompozīcijā m.%: 90/10 (a); 80/20 (b); 50/50 (c) un 20/80 (d)



8.3. att. Orientētu ($\varepsilon = 100\%$) radiācijķīmiski modificētu līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 100$ kGy; 150 kGy, 200 kGy un 300 kGy ABPE kompozīciju ar hlorēto polietilēnu termomehāniskās liknes sildīšanas un dzesēšanas režīmā pie ABPE/HPE komponentu attiecībām m.% 90/10 (a); 80/20 (b); 50/50 (c) un 20/80 (d)

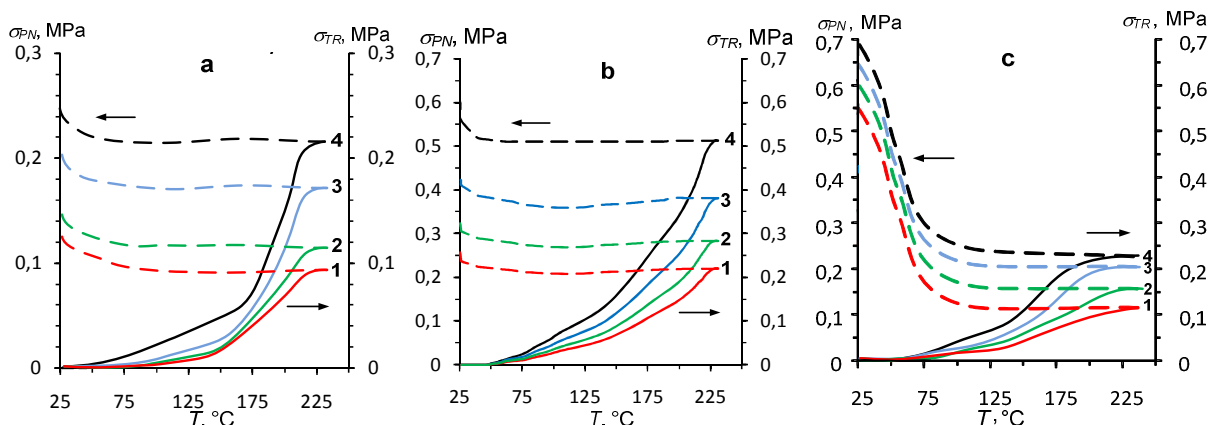


8.4. att. Orientētu ($\varepsilon = 100\%$) radiācijķīmiski modificētu līdz $D_{abs} = 50\text{-}200$ kGy augsta blīvuma polietilēna kompozīciju ABPE/TAC ar šķērssaistīšanās promotora (TAC) saturu 1 m.% (a) un 3 m.% (b) termomehāniskās liknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā

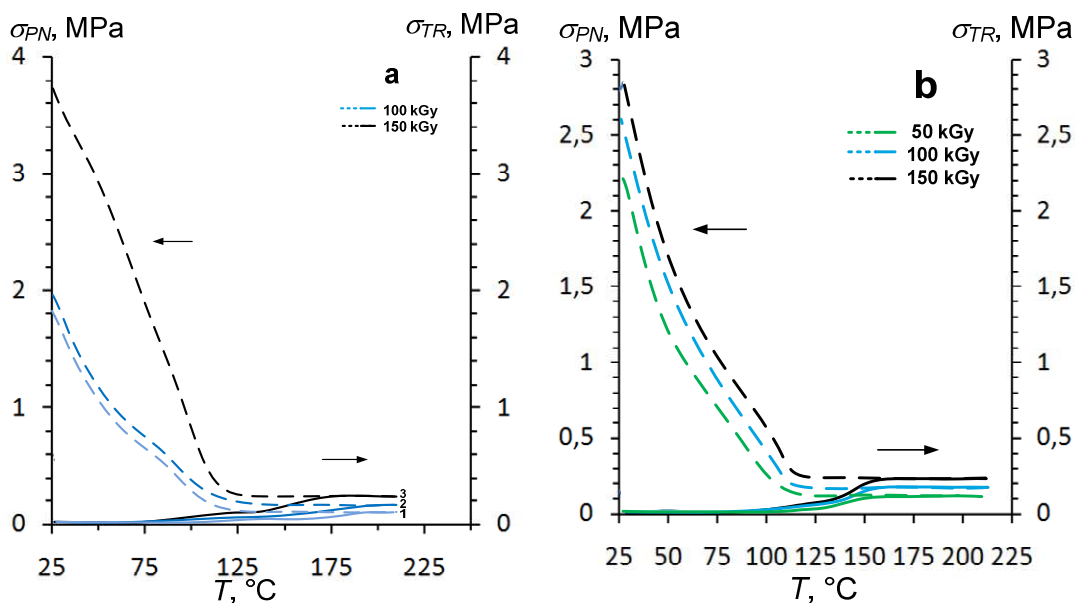


8.5. att. Orientētu ($\varepsilon = 100\%$) radiācijķīmiski modificētu līdz $D_{abs} = 50\text{-}200$ kGy augsta blīvuma polietilēna kompozīciju ABPE/BAD ar šķērssaistīšanās promotora (BAD) saturu 1 m.% (a) un 3 m.% (b) termomehāniskās liknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā

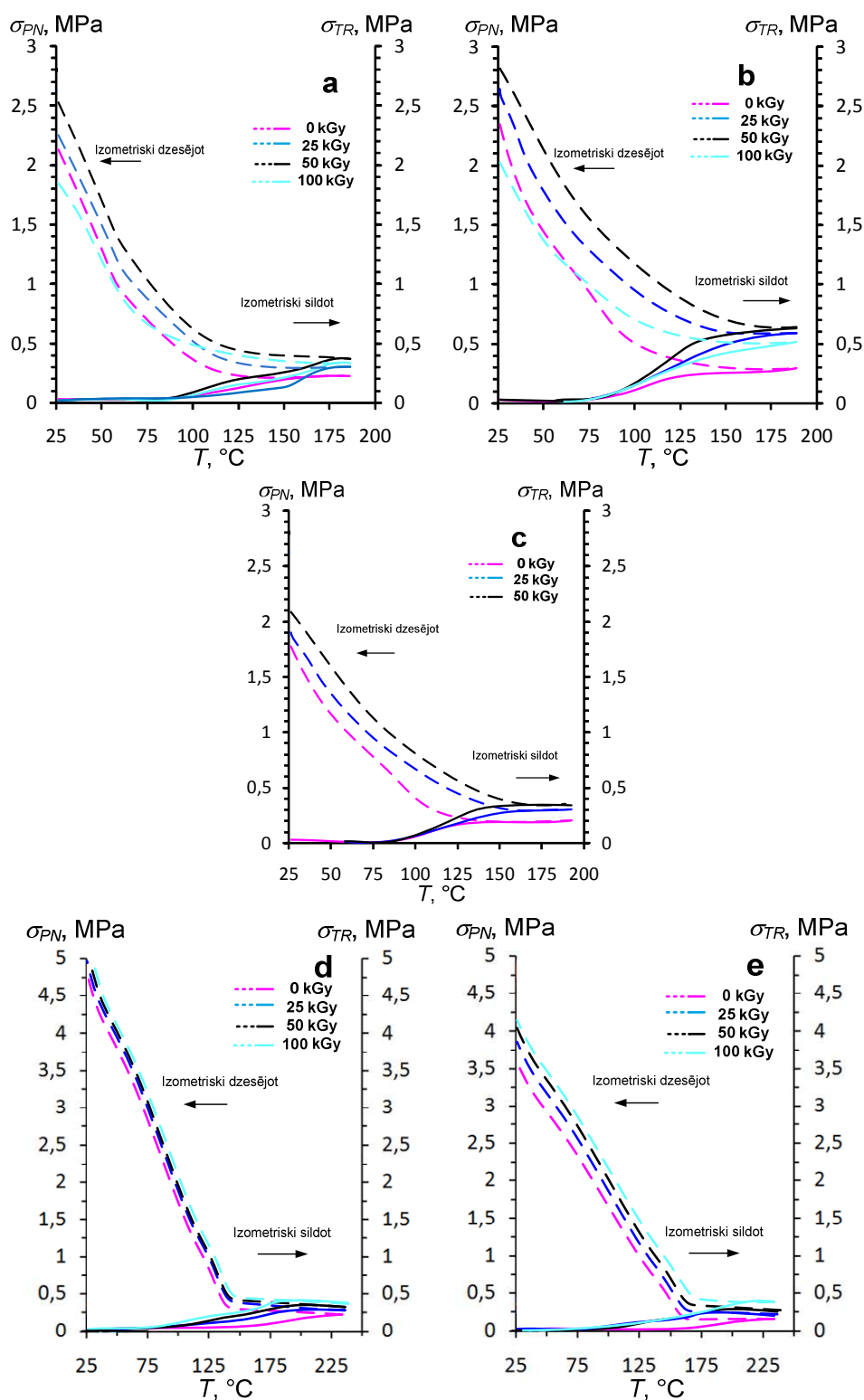
PP kompozīciju termomehāniskās sildīšanas-dzesēšanas diagrammas



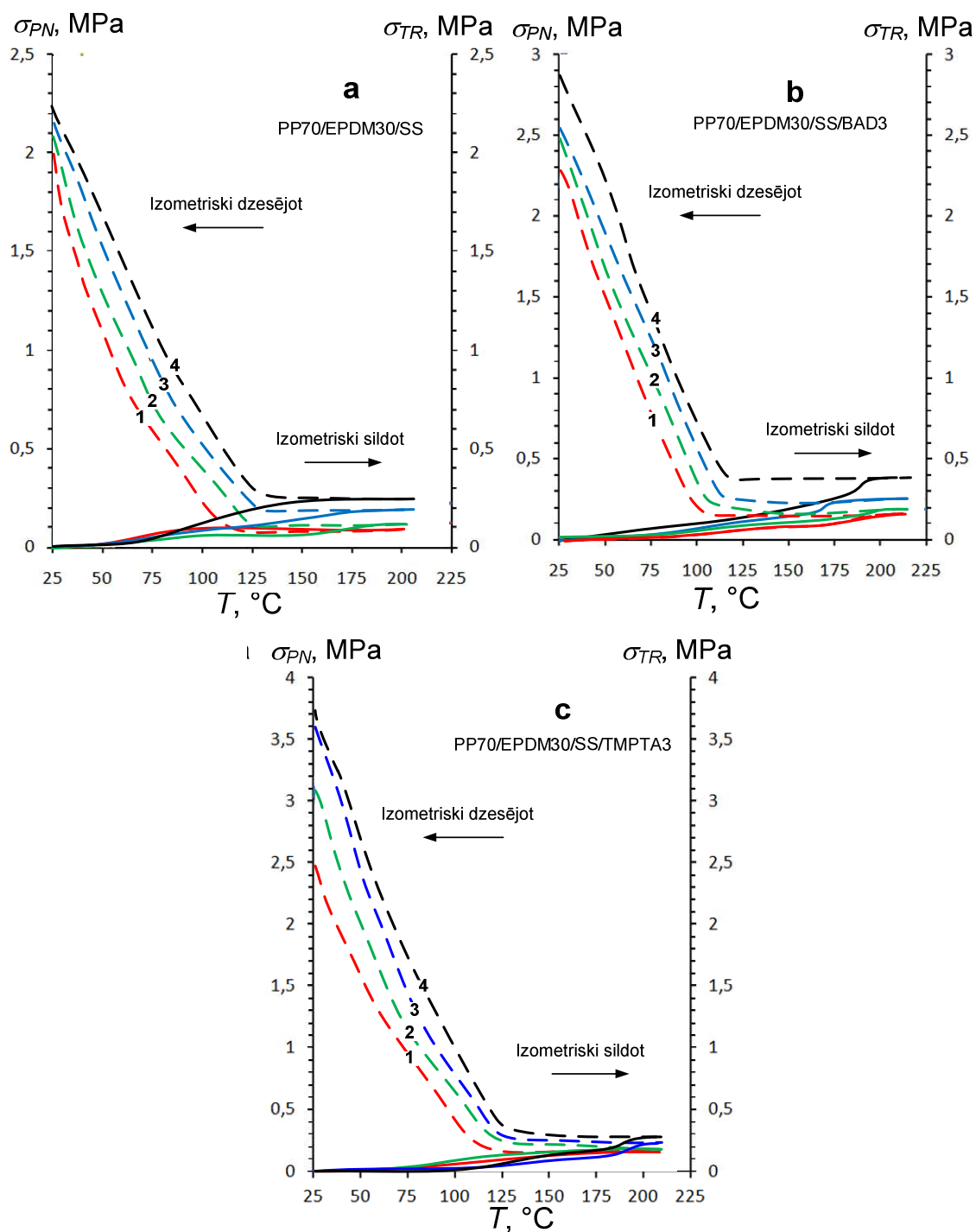
9.1. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/NBK 20/80 m.% (a), PP/EPDM 20/80 m.% (b) un PP/HPE 20/80 m.% (c) orientētām ($\epsilon = 100\%$) kompozīcijām atkarībā no JS absorbētās dozas: 25 kGy (1), 50 kGy (2), 100 kGy (3), 150 kGy (4)



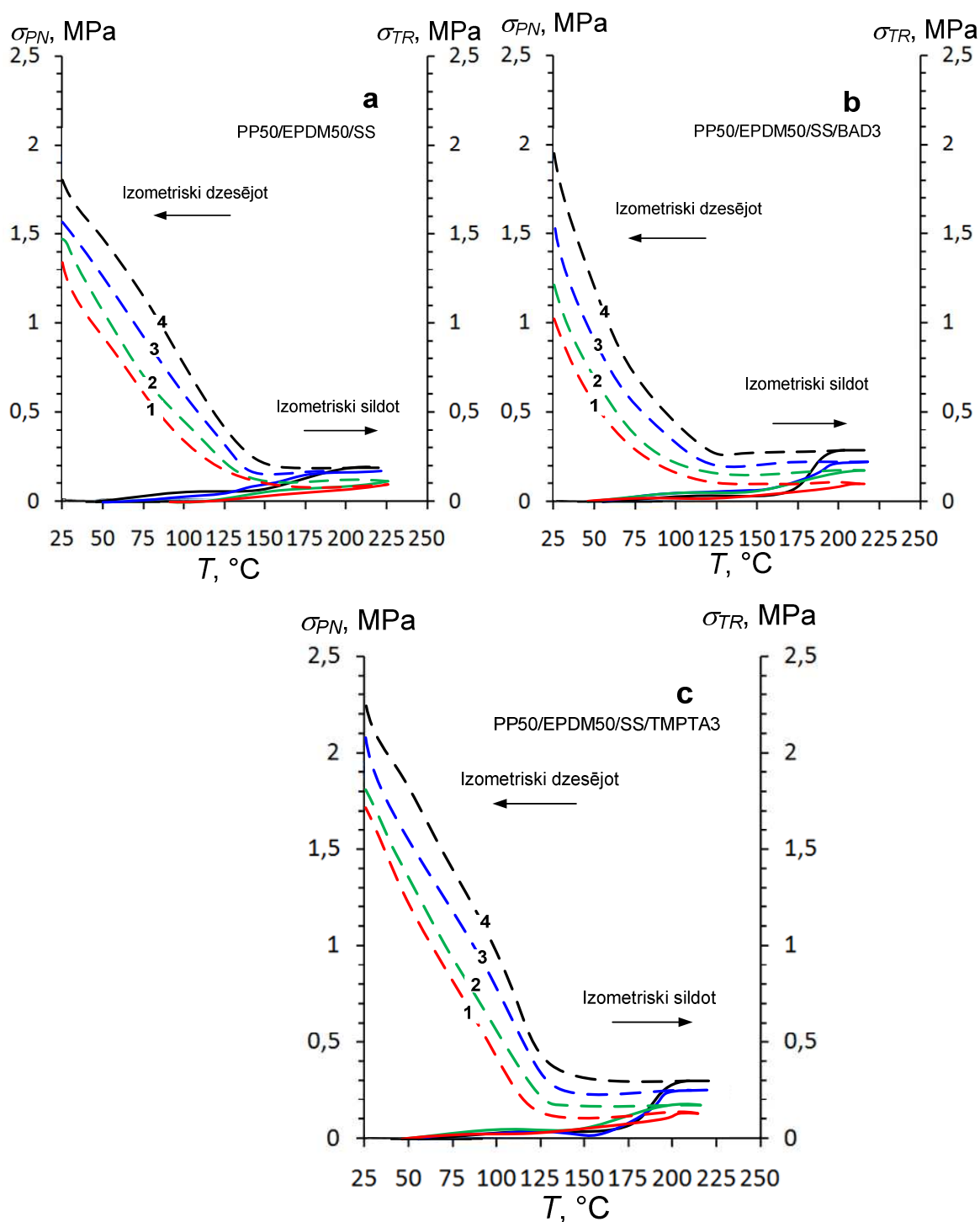
9.2. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas-dzesēšanas režīmā orientētām ($\epsilon = 100\%$) apstarotām līdz absorbētām dozām $D_{abs} = 50, 100$ un 150 kGy kompozīcijām: a – PP/EPDM 80/20 m.% (3) un PP/EPDM 50/50 m.%, (1, 2), b– PP/HPE 50/50 m.%



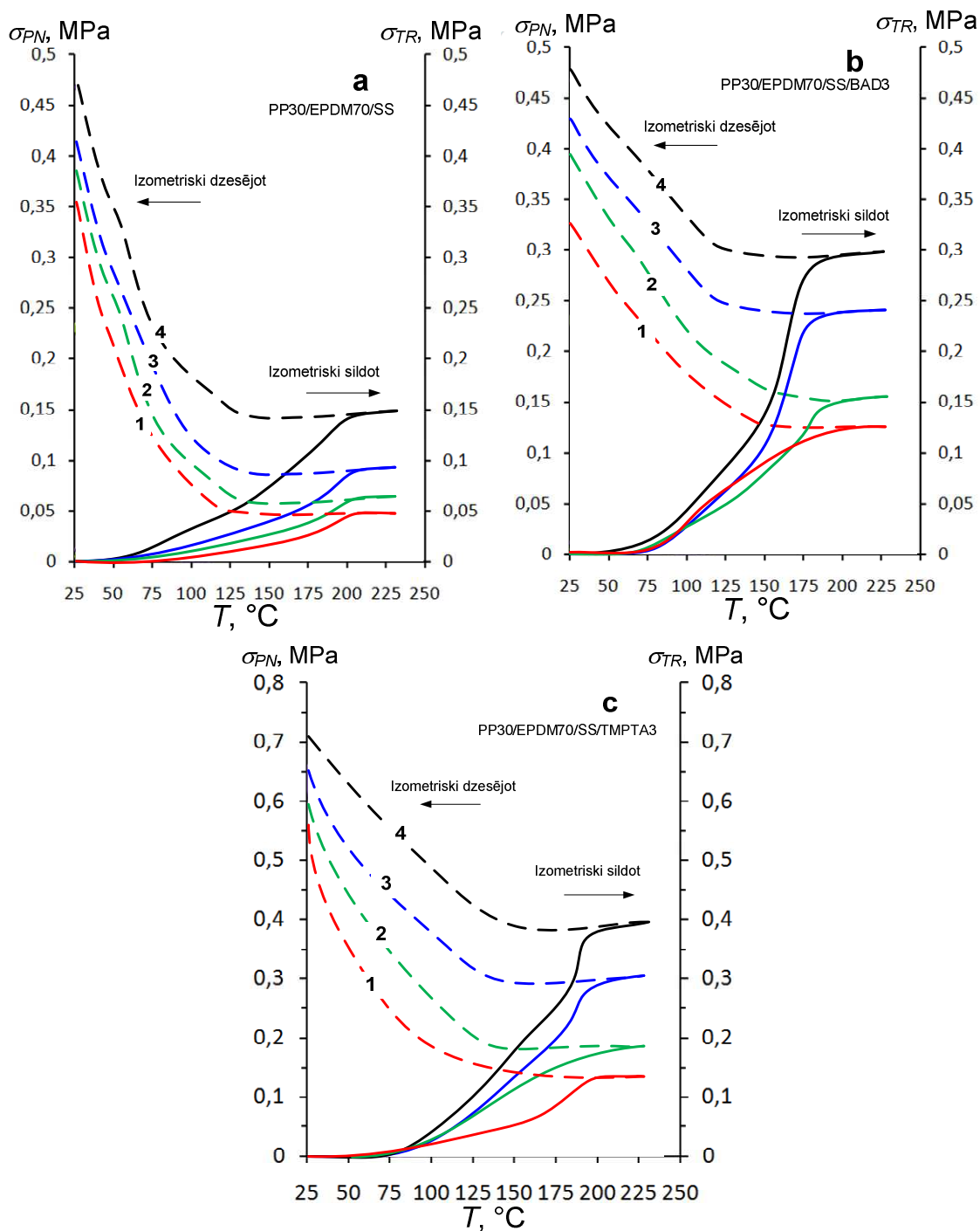
9.3. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā orientētām ($\epsilon = 100\%$) PP kompozīcijām ar 3 m.% promotoru piedevu: PP/TAC – (a), PP/BAD – (b), PP/TMPTA – (d) un PP/BAD kompozīcijām ar 1 m.% BAD – (c) un PP/TMPTA ar 1 m.% TMPTA – (e) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy, 25 kGy, 50 kGy, 100 kGy



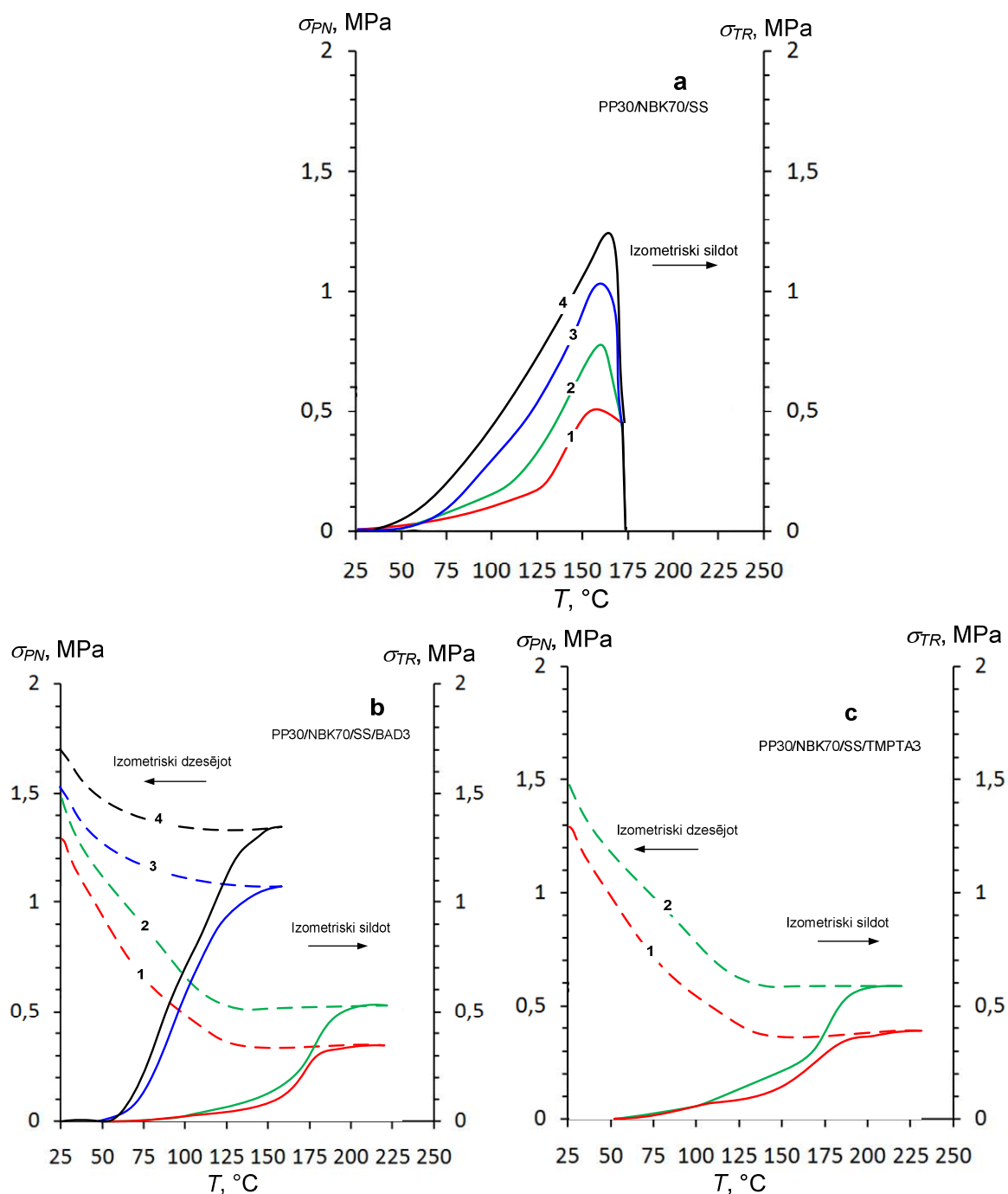
9.4. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/EPDM 70/30 m.% kompozīcijām PP/EPDM/SS (a), PP/EPDM/SS/BAD (b), PP/EPDM/SS/TMPTA (c) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy (1), 25 kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4); SS -1 m.%, promotoru (BAD, TMPTA) saturs – 3 m.%; orientācijas pakāpe – 100%



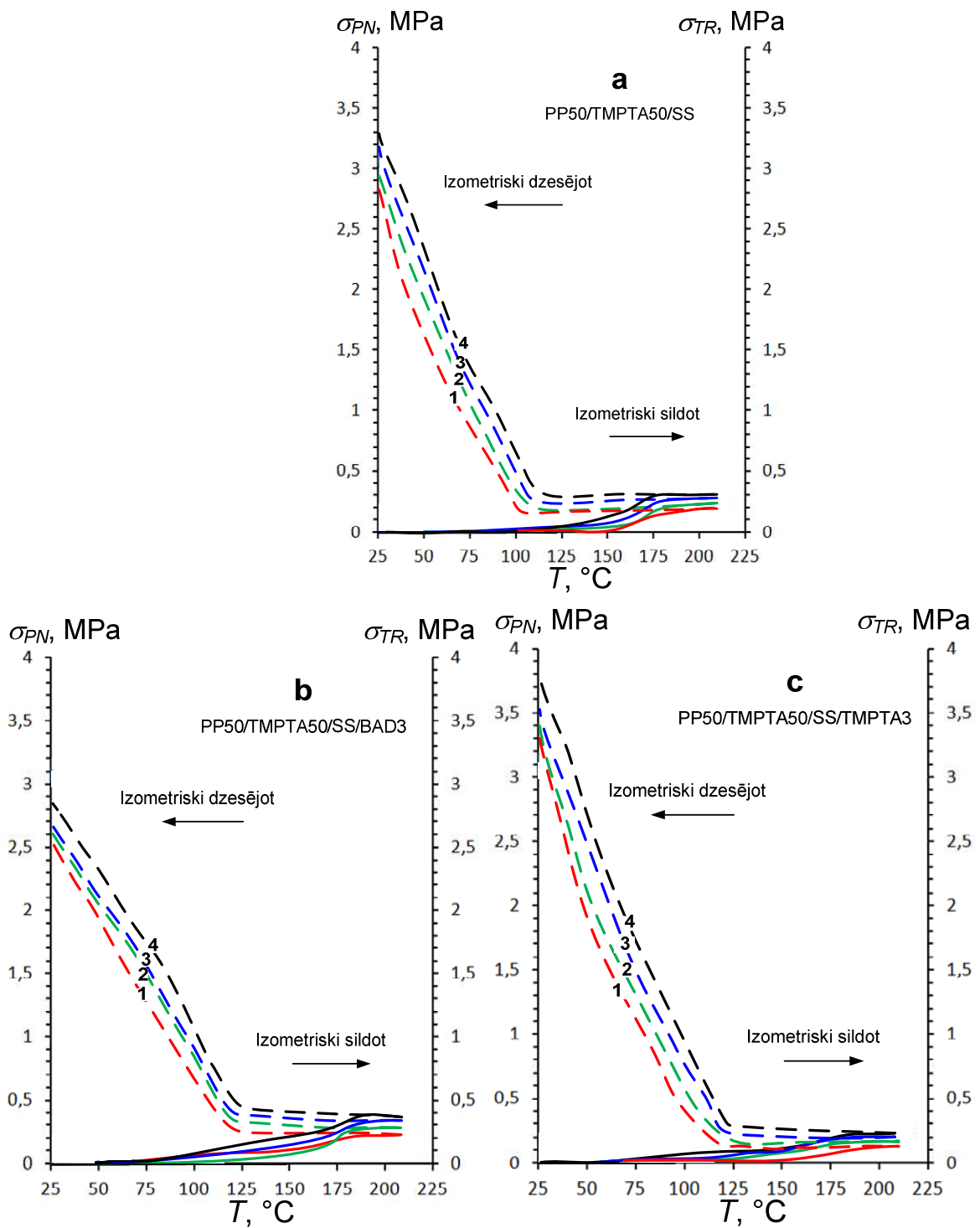
9.5. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/EPDM 50/50 m.% kompozīcijām PP/EPDM/SS (a), PP/EPDM/SS/BAD (b), PP/EPDM/SS/TMPTA (c) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy (1), 25 kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4); SS -1 m.%, promotoru (BAD, TMPTA) saturs – 3 m.% ; orientācijas pakāpe – 100%



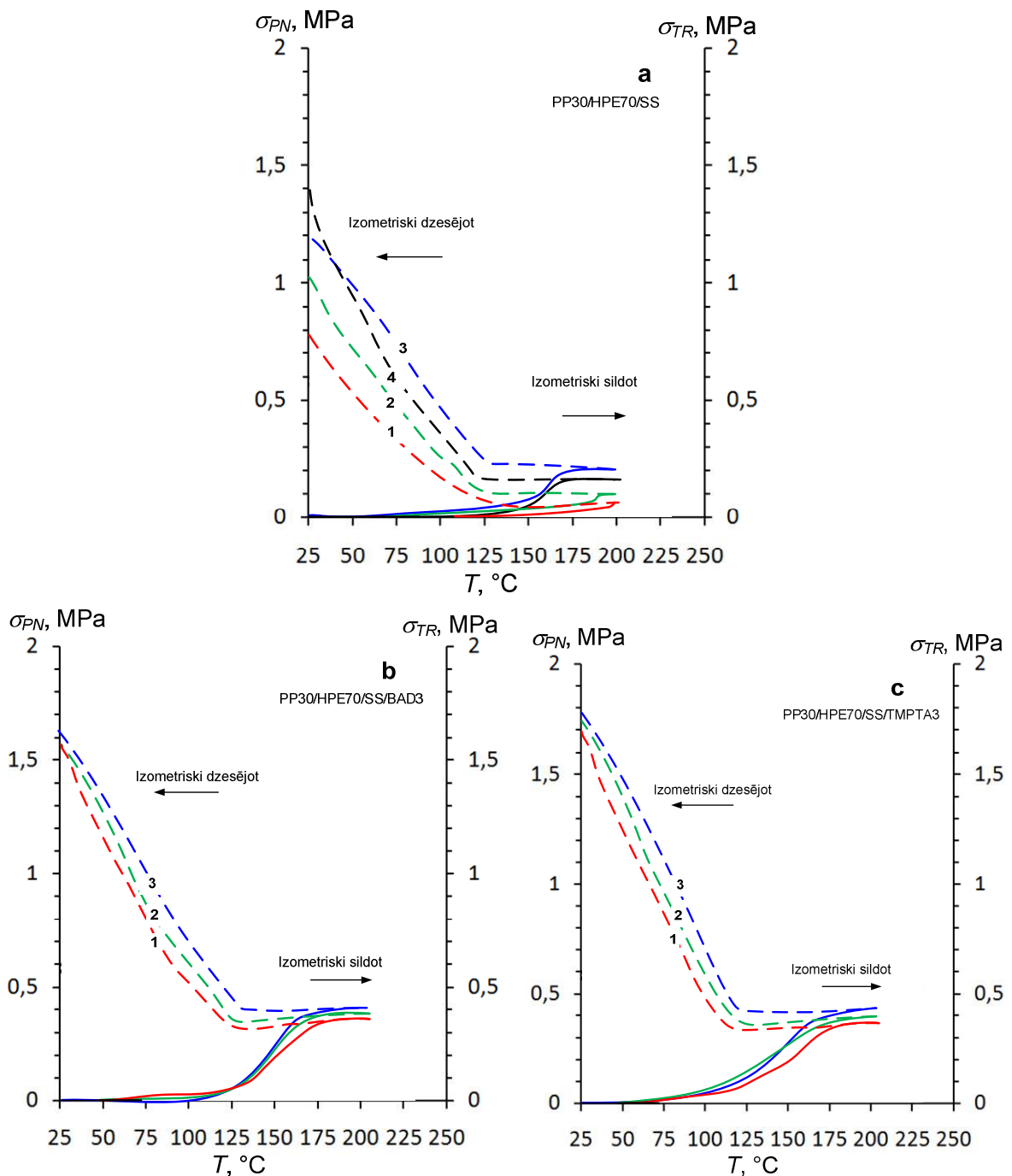
9.6. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/EPDM 30/70 m.% kompozīcijām PP/EPDM/SS (a), PP/EPDM/SS/BAD (b), PP/EPDM/SS/TMPTA (c) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy (1), 25 kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4); SS saturs – 1 m.%, promotoru (BAD, TMPTA) saturs – 3 m.% ; orientācijas pakāpe – 100%



9.7. att. Termomehāniskās liknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/NBK 30/70 m.% kompozīcijām PP/NBK/SS (a), PP/EPDM/SS/BAD (b), PP/EPDM/SS/TMPTA (c) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy (1), 25 kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4); SS saturs – 1 m.%, promotoru (BAD, TMPTA) saturs – 3 m.%; orientācijas pakāpe – 100%

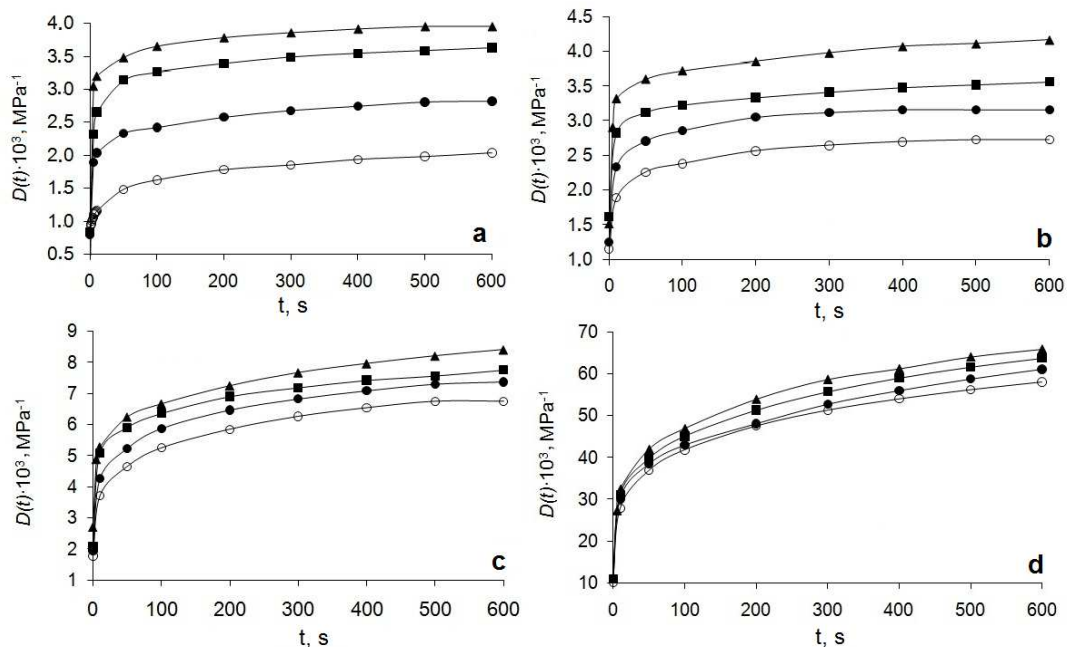


9.8. att. Termomehāniskās liknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/HPE 50/50 m.% kompozīcijām PP/HPE/SS (a), PP/HPE/SS/BAD (b), PP/HPE/SS/TMPTA (c) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy (1), 25 kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4); SS saturs – 1 m.%, promotoru (BAD, TMPTA) saturs – 3 m.% ; orientācijas pakāpe – 100%

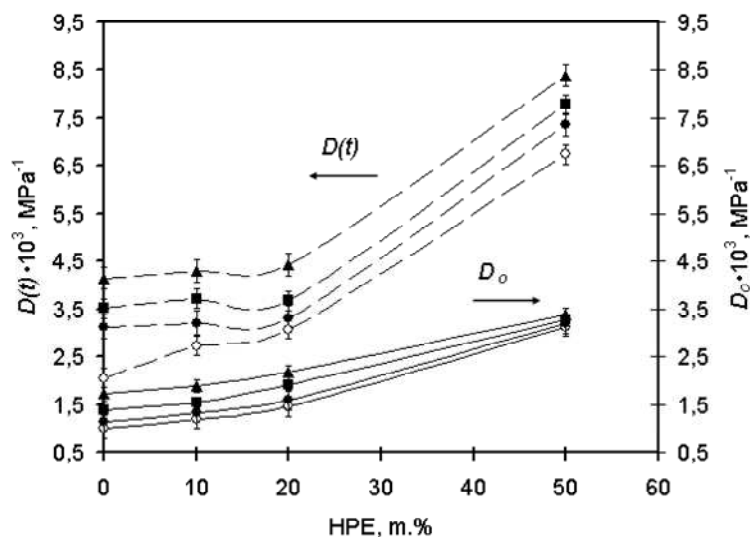


9.9. att. Termomehāniskās līknes izometriskas sildīšanas - dzesēšanas režīmā PP/HPE 30/70 m.% kompozīcijām PP/HPE/SS (a), PP/HPE/SS/BAD (b), PP/HPE/SS/TMPTA (c) atkarībā no JS absorbētās dozas: $D_{abs} = 0$ kGy (1), 25 kGy (2), 50 kGy (3), 100 kGy (4); SS saturs – 1 m.%, promotoru (BAD, TMPTA) saturs – 3 m.% ; orientācijas pakāpe – 100%

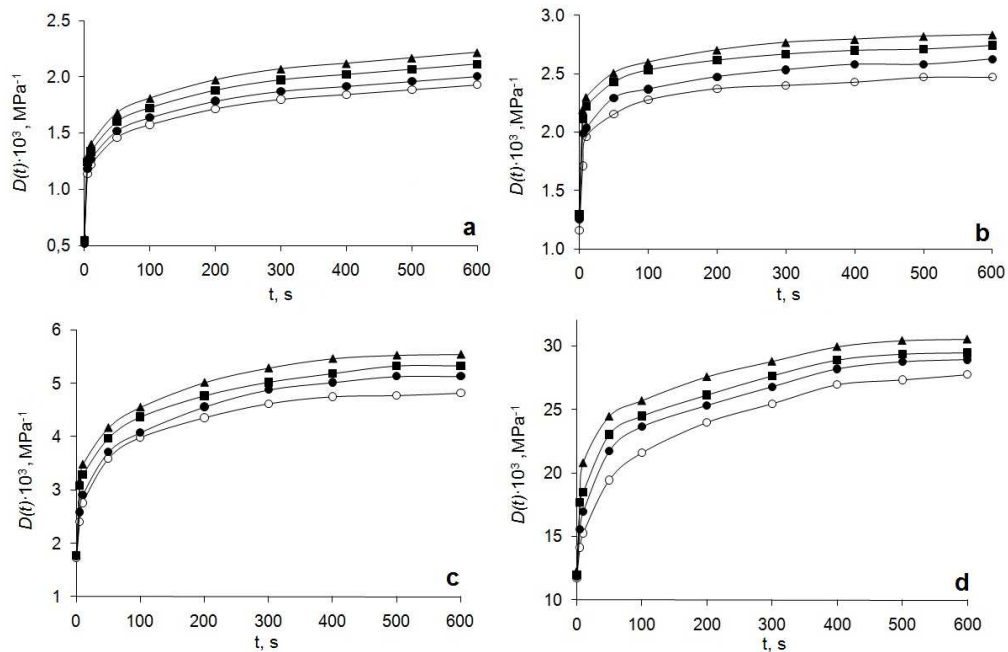
Poliolefīnu kompozīciju deformatīvās īpašības magnētiskā laukā



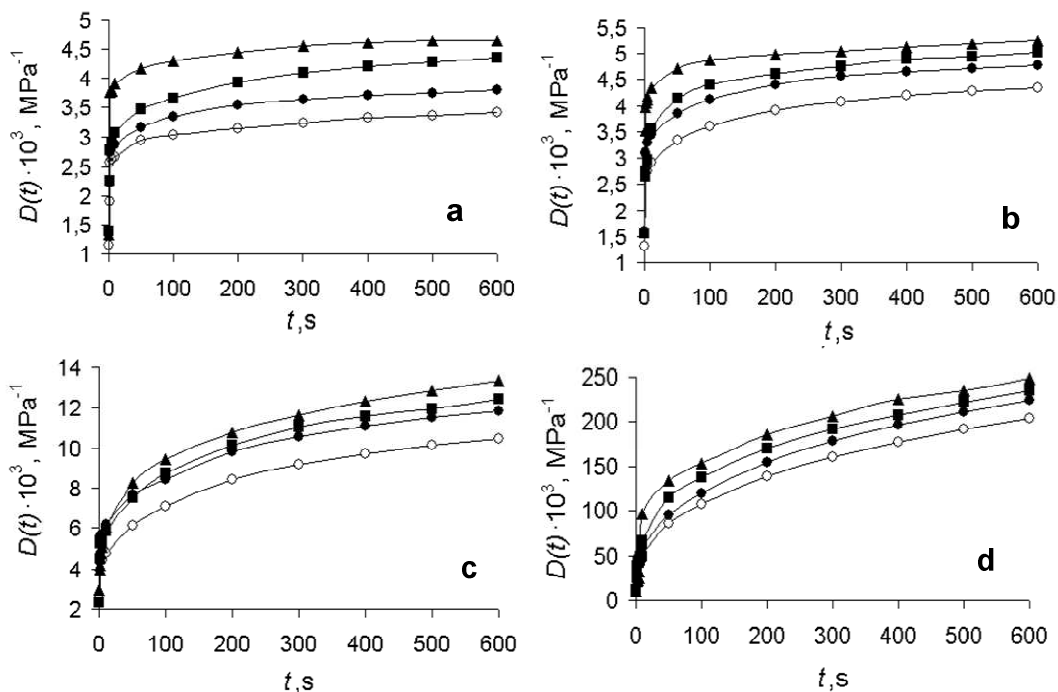
10.1. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ liknes neapstarotām ABPE/HPE kompozīcijām ar ABPE/HPE saturu m.% 100/0 (a), 90/10 (b), 50/50 (c), 20/80 (d) – iegūtas īslaicīgās šķūdes mērījumos pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0$ (○); 1,0 (●); 1,5 (■) un 1,7 T (▲)



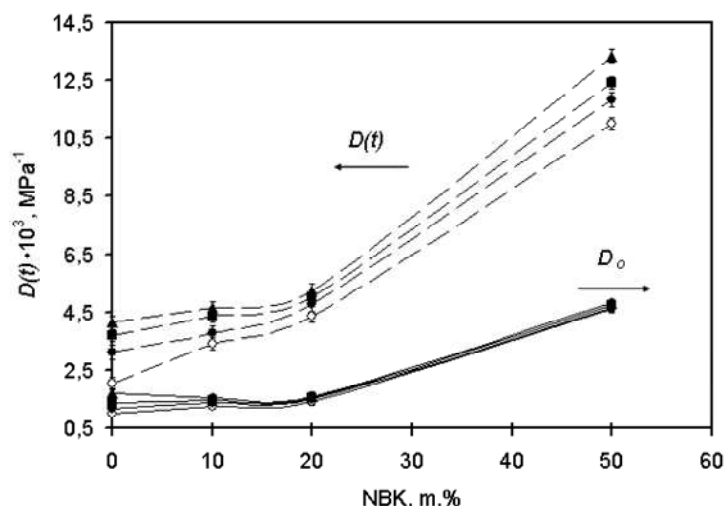
10.2. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ un elastiskā padevīguma D_0 vidējās vērtības, mainoties HPE m.% saturam ABPE/HPE kompozīcijā pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0$ (○); 1,0 (●); 1,5 (■) un 1,7 T (▲)



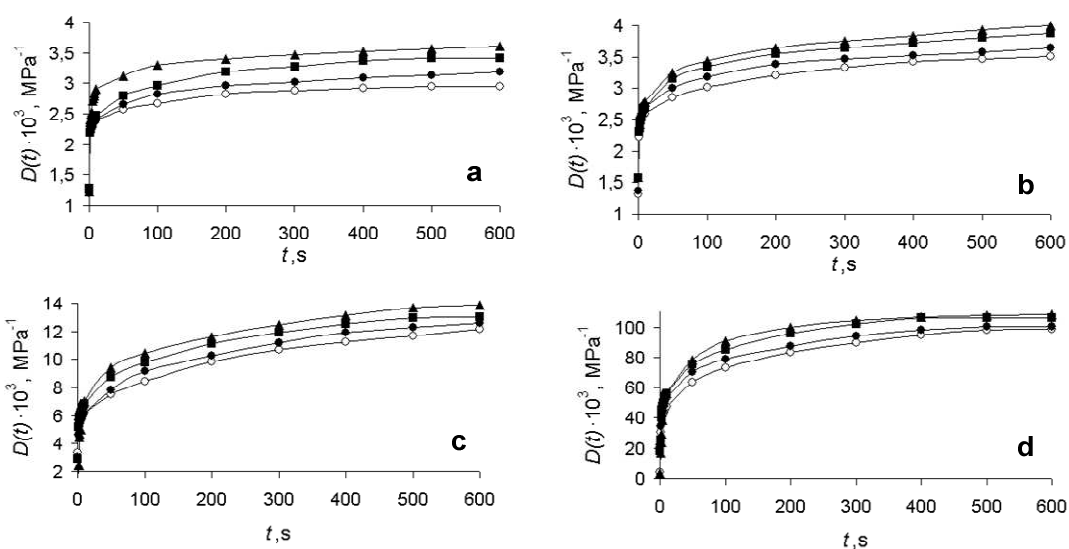
10.3. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ līknes līdz 150 kGy apstarotām ABPE/HPE kompozīcijām ar ABPE/HPE saturu m.% 100/0 (a), 90/10 (b), 50/50 (c), 20/80 (d) – iegūtas īslaicīgās šķīdes mērījumos pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0$ (○); 1,0 (●), 1,5 (■) un 1,7 T (▲)



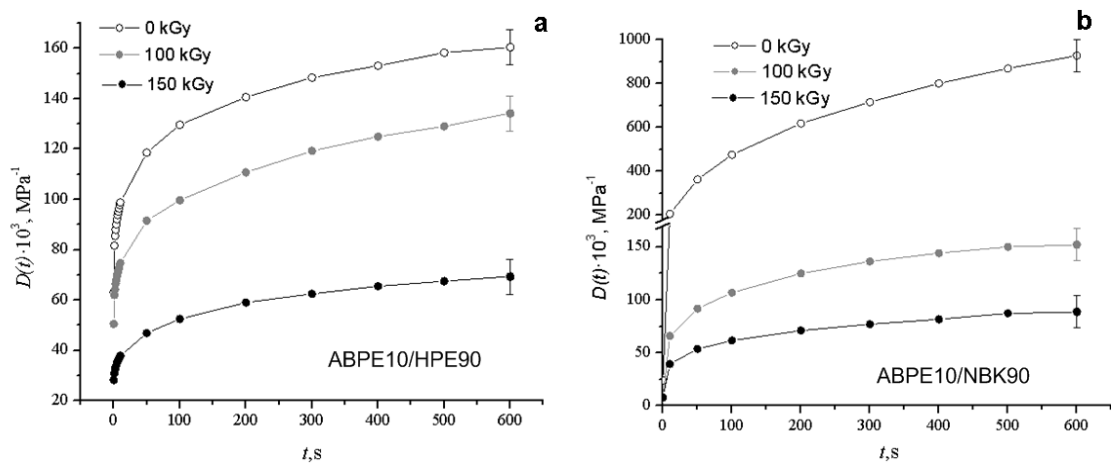
10.4. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ līknes neapstarotām ABPE/NBK kompozīcijām ar ABPE/NBK saturu m.% 90/10 (a), 80/20 (b), 50/50 (c), 20/80 (d) – iegūtas īslaicīgās šķīdes mērījumos pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0$ (○); 1,0 (●), 1,5 (■) un 1,7 T (▲)



10.5. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ un elastiskā padevīguma D_0 vidējās vērtības, mainoties NBK m.% saturam ABPE/NBK kompozīcijā pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0(\circ)$ un 1,0 (\bullet), 1,5 (\blacksquare) un 1,7 T (\blacktriangle)

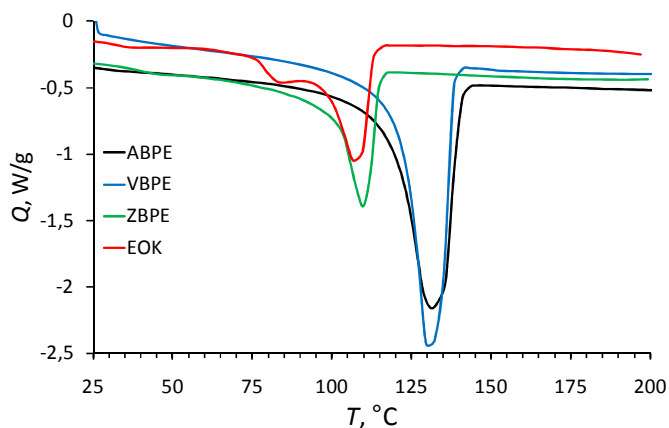


10.6. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ līknes apstarotām līdz $D_{\text{abs}} = 150$ kGy ABPE/NBK kompozīcijām ar ABPE/NBK saturu m.% 90/10 (a), 80/20 (b), 50/50 (c), 20/80 (d) – iegūtas īslaicīgās šķīdes mērījumos pie magnētiskā lauka indukcijas $B = 0(\circ)$; 1,0 (\bullet), 1,5 (\blacksquare) un 1,7 T (\blacktriangle)

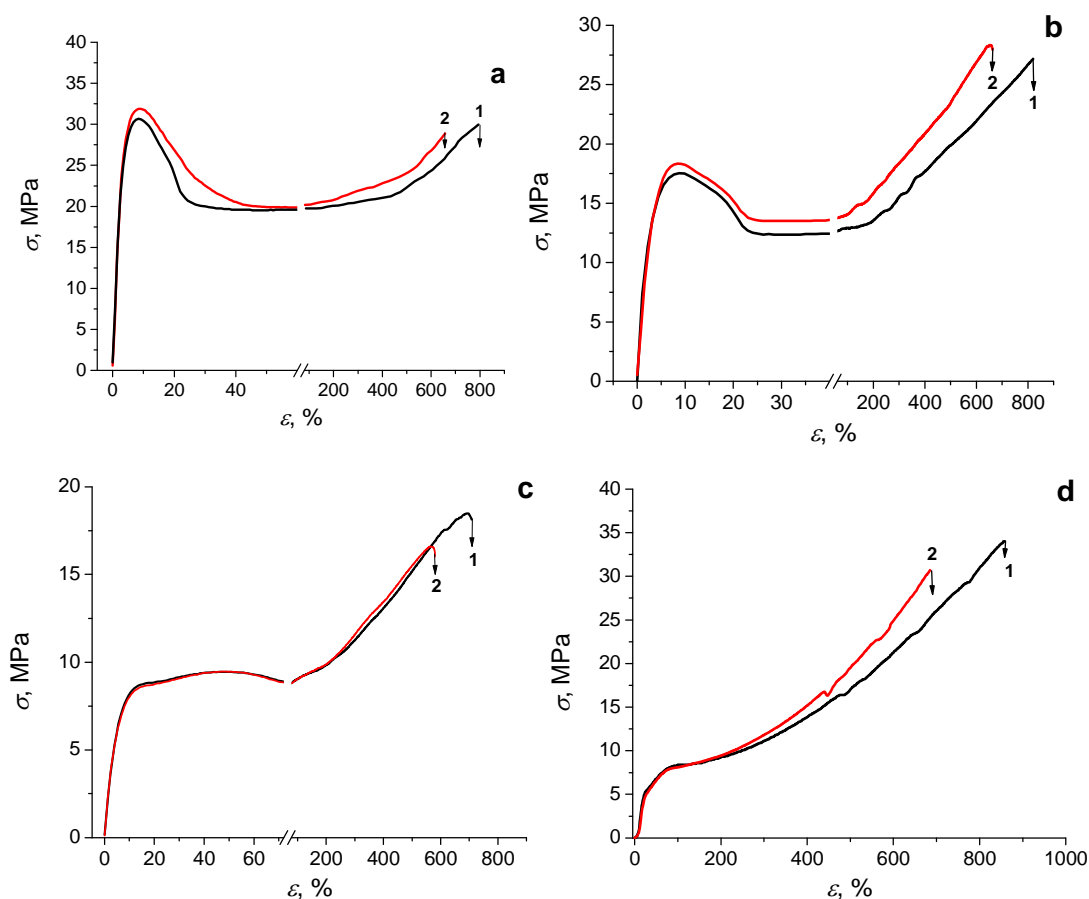


10.7. att. Eksperimentālās pilnā padevīguma $D(t)$ liknes ($B = 0$ T) neapstarotām un apstarotām līdz JS absorbētajām dozām $D_{\text{abs}} = 100$ un 150 kGy ABPE/HPE (a) un ABPE/NBK kompozīcijām ar komponentu saturu 10/90 m.%

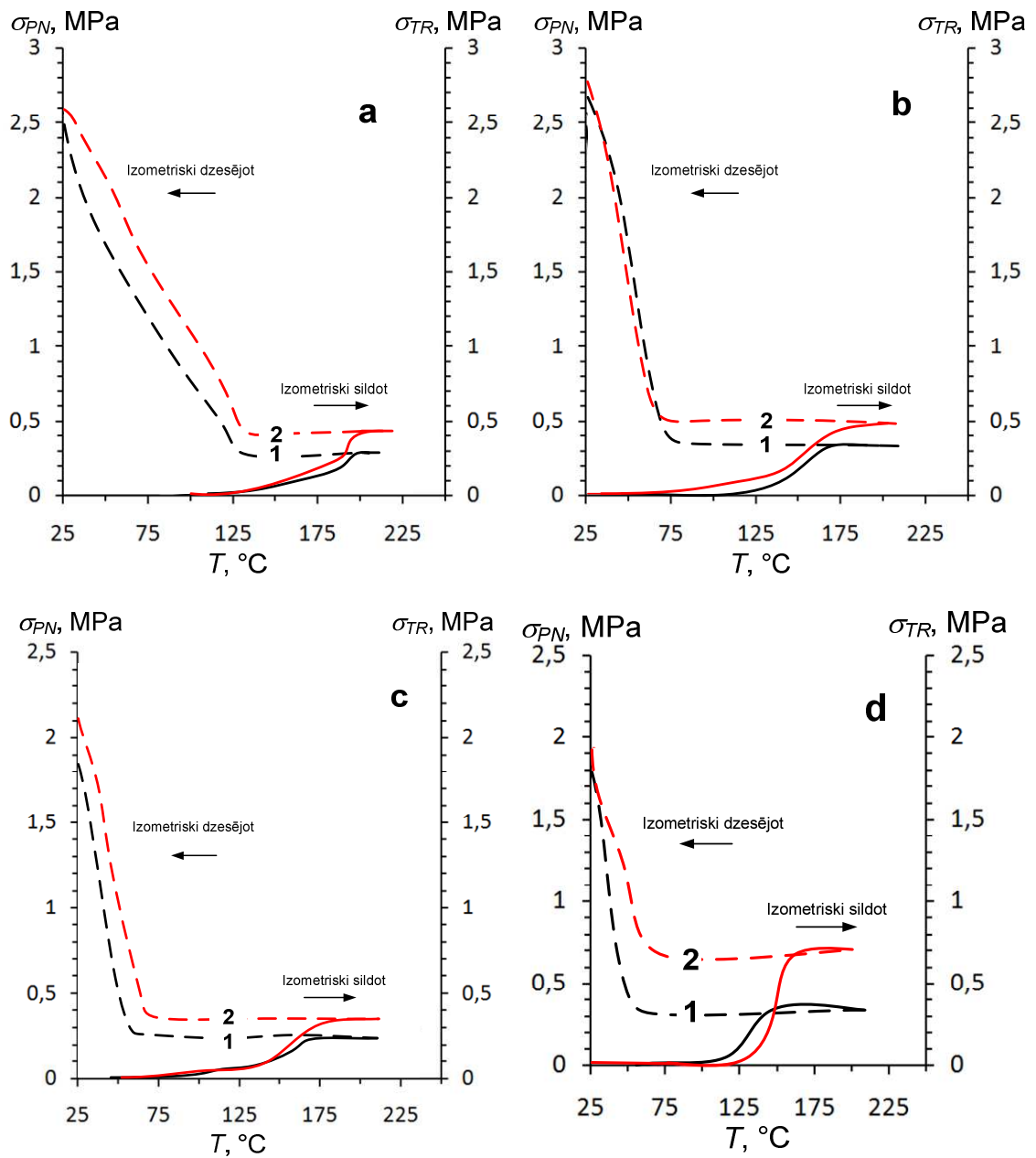
Magnētiskā laukā apstarotu ar paātrinātiem elektroniem poliolefīnu īpašības



11.1. att. Neapstarotu poliolefīnu (ABPE – augsta blīvuma polietilēna, VBPE – vidēja blīvuma polietilēna, ZBPE – zema blīvuma polietilēna, EOK – etilēna-1-oktēna kopolimēra) DSK kušanas termogrammas (1 sildīšanas cikls) kristāliskuma pakāpes aprēķiniem



11.2. att. Radiācijķīmiski modificētu ($D_{\text{abs}} = 100$ kGy) bez magnētiskā lauka ietekmes (1) un magnētiskajā laukā ar $B = 1,7$ T (2) poliolefīnu (ABPE – a, VBPE – b, ZBPE – c, EOK – d) sprieguma-deformācijas līknes



11.3. att. Radiācijķīmiski modificētu ($D_{\text{abs}} = 100$ kGy) bez magnētiskā lauka ietekmes (1) un magnētiskā laukā ar $B = 1,7$ T (2) poliolefinu (ABPE – a, VBPE – b, ZBPE – c, EOK – d) termomehāniskās liknes izometriskā sildīšanas-dzesēšanas režīmā pēc paraugu orientācijas līdz 100% (orientācijas temperatūra – 150°C)

Promocijas darbs „Jauni viedie materiāli no multifāzu polimēru kompozīcijām, to fizikāli – mehānisko, deformatīvo un struktūras īpašību izmaiņas jonizējošā starojuma un magnētiskā lauka ietekmē” izstrādāts LU Ķīmijas fakultātes Neorganiskās ķīmijas katedrā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autors: Ingars Reinholds

Paraksts: _____ / I.Reinholds /

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai:

Zinātniskais vadītājs: profesors Dr.habil.chem. Valdis Kaļķis

Paraksts: _____ / V.Kaļķis /

Darbs iesniegts

LU Ķīmijas nozares promocijas padomē _____

Padomes sekretāre: _____

Darbs aizstāvēts Promocijas padomes sēdē:

_____ protokols Nr. _____

Padomes sekretāre: _____