

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПОЛИМЕРОВ

В.А. ОСКОЛОНОВ

*Институт Радиационных Проблем НАН Азербайджана
AZ 1143, Баку, ул. Ф.Агеева 9*

The processes taking place on the surface and the volume of polymer body at macromolecules deformation by foreign matter and small additions of immiscible components, partial electric discharge and γ -radiation have been revealed by visualization method of oxidizing processes.

The visualization is carried out by low-temperature oxidation in-line mode. The process visualization gives direction vector of prospecting work and promotes deep knowing of process dynamics.

Методом визуализации окислительных явлений в полимерах выявлены процессы происходящие на поверхности и в объёме полимерного тела при деформации макромолекул инородными веществами и малыми добавками несмешиваемых компонентов, частичными электрическими разрядами и γ - илучением.

Визуализация выполнена низкотемпературным окислением в поточном режиме. Визуализация процессов даёт вектор направления поисковых работ и способствует углублённому пониманию динамики протекающих явлений.

В 1970г. Гасан Багирович Абдуллаев, президент АН Азерб. ССР, награждённый медалью АН СССР им С.И. Вавилова за заслуги в пропаганде экономических и научных знаний, выдвинул идею, о том, что ценность разработок научных идей должна находить применение в народном хозяйстве и награждённый Золотой медалью ВДНХ СССР за создание прибора «Автогипотерм» предложил представлять к защите те диссертации, у которых имеются авторское свидетельство. В лаборатории «Полимерных диэлектриков» института Физики АН Азерб. ССР, определялись эффекты влияния продуктов разряда на диэлектрические характеристики плёночных изоляционных полимерных материалов [1,16]. Было установлено, что значительные изменения в структуре полимерных диэлектриков, работающих в силовых высоковольтных устройствах, локализуются в областях, где частичные разряды происходит в средах имеющим в своём составе кислород. Воздействие кислорода, активированного ВЧ разрядом, на плёночные материалы, применяемые для создания высоковольтных изделий, приводит к иницированию активных функциональных групп. Активные группы, дрейфующие вглубь полимерного материала, под действием высоковольтного поля [1], вызывают деформацию структурных молекул основы полимера стерического характера. Деформация структурных молекул сопровождается возникновением ловушек для зарядов в полимерном материале высоковольтных деталей. Ловушки изменяют надмолекулярную структуру ухудшая электро-технические характеристики изоляции.

Процесс происходит по следующей схеме: на первом этапе в областях полимерной матрицы, с изменённым активационным барьером из за деформации, происходят более интенсивно окислительные процессы. Возросшая β и γ -активность макромолекул приводят к деструкции концевых групп структурных цепей полимера. Продуктами этого процесса являются активные функциональные группы. К этим группам относятся возбуждённые радикалы, дрейфующие из газового разряда и короткие полимерные цепи, образующиеся и имеющиеся, по технологическим причинам, в структуре поверхности полимера.

Полимерные цепи имеют подвижные реакционно-способные концевые участки, значительно облегчающее преодоление активационного барьера стерического характера, при окислении и структурировании [1,2]. Структурные перестройки (структурирование полимерного материала), поддерживаются внешним полем и внутренним кооперативным воздействием соседних макромолекул. Подтверждением указанного механизма является факт исчезновения визуализации, проявления, при обработке струёй активированного кислорода материала полимера и появление следов нанесённого растворителя через значительное время (полгода, а растворитель испаряется с полимерной поверхности быстро, в течение минут). Проявление следов происходит, в этом случае, после более длительной обработки в струе активированного кислорода. Увеличение времени обработки, в два- три раза в газовой струе активированного кислорода, необходимо для удаления повреждённых и восстановившихся структурных цепей, экранирующих взаимодействие атомов кислорода с деформированными растворителем и продвинутыми в глубь материала в течение времени хранения диффузионными процессами. β –релаксация деформированных макромолекул поддерживает процесс диффузии. Иллюстрацией данного процесса является отпечаток пальца Гасан Багировича Абдуллаева, оставленный им во время обхода лабораторий и представленный на рис.-1 для подтверждения и обнаружения физико-химических изменений полимерной поверхности. Эффект может быть отнесён к нанотехнологии.

Деформация поверхности полимера ПЭВД осуществлена касанием руки полимерной плёнки и проявленного в струе активированного кислорода. Это указывает на сложный и многоканальный характер окислительных процессов происходящих в полимерном материале и возможности низкотемпературного окисления в струе активированного кислорода. Признанием и утверждением данного способа является получение А.С. СССР [1]. Установка демонстрировалась на выставке в Академии наук Азербайджанской республики и на выставке достижений народного хозяйства Азербайджанской республики.

Необычный характер низкотемпературных окислительных процессов, происходящих с полимерным материалом, проявляется при деформации растворителем поверхности. Обработкой в струе АК удаётся обнаружить стерические эффекты последовательного нанесения слоёв растворителя «не взаимодействующего» с полимером в обычном способе т.е. не являющегося рекомендованным его растворителем.



Рис.1 Поверхностная структура ПЭВД деформированная касанием пальца выявленная низкотемпературным окислением. (Иллюстрация отпечатка пальца Гасана Багировича Абдуллаева)

Два контура изображения цифры «б» нанесённой, протягиванием капли пропилового спирта, по поверхности ПЭВД плёнки. Одно изображение, после нанесения испарилось. Вторичный обвод, по предполагаемому нанесённому ранее контуру, вынужденный, чтобы гарантировать изображение полного (узнаваемого) контура знака. Фрагменты контура обводились по неоднократному заходу 3,4 показанному на рис.2. Контакт поверхности полиэтиленовой плёнки ПЭВД с растворителем оставляет стерический след в поверхностном слое строения макромолекул плёнки. Вторичное написание также оставляет свой изменённый след. Так, участок полимерной плёнки модифицированной нанесённым растворителем обработали в струе АК. Проявленное и зафиксированное изображение показано на рис. 2.

Возможно, что нанесение растворителя по поверхности полиэтиленовой плёнки растворяет низкомолекулярные продукты и технологические загрязнения на поверхности полимера и общее их воздействие, совместное с молекулами растворителя, участвуют в модификации поверхностных макромолекул полимера. Разнообразия в модификации поверхностных макромолекул полимера приводит к разнообразию в скоростях взаимодействия с атомами кислорода и, в конечном результате, проявляется в разнообразной оптической картины изображения поверхности полиэтиленовой плёнки при обработке (модификации) в струе активированного кислорода. Таким образом, можно установить хронологию и очерёдность нанесения инородных веществ по поверхности полимера.

Обработка струёй, содержащей атомы кислорода, выявляет разность в стерическом молекулярном строении полимерных макромолекул, по разнице скоростей взаимодействия с активным окислителем.



Рис.2. Последующие стерические эффекты низкотемпературного окисления. Два контура изображения цифры «б» на поверхности полиэтиленовой плёнки. 1-контур, написанный первым, испарился. 2- контур, написанный поверх первого, 3,4- дополнительные исправления нанесения фрагментов контуров.

Продукты окисления полимерных макромолекул в струе активированного кислорода являются газами [2] и удаляются при обработке (модификации) образцов при эвакуации продуктов реакции из рабочей камеры. Также можно представить деформацию структурных макромолекул легированием малыми добавками несмешиваемых компонентов полимерной и инородной основы. Деформация вызывает рост межфазного слоя, возникновение критических явлений и аномальному росту окислительных процессов. Указанные явления удобно рассматривать в координатах процентного содержания легирующей добавки в матрице основного полимерного тела. Деформация структурных макромолекул растёт и при росте размеров глобул.

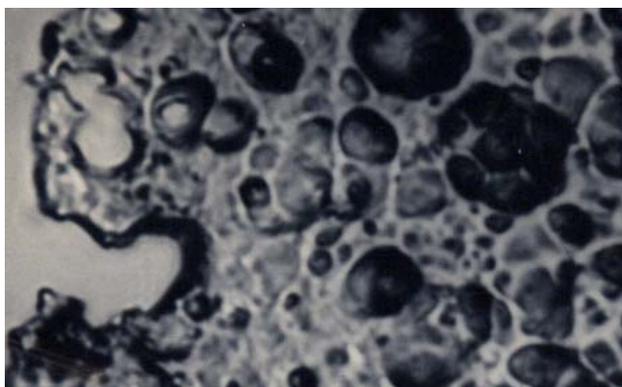
Можно представить деформацию макромолекул полимерного тела УФ- излучением [4], частичными электрическими разрядами в работающей изоляции, деформацию кристаллитами и окружающим макромолекулами (структурный эффект а, б, с на рис.3) по изменении скорости низкотемпературного окисления-

На Рис. 4 видна очерёдность взаимодействия молекул растворителя (пропилового спирта) с структурными макромолекулами полимера и нанесений инородных веществ, а так же структуризация полимера, инициированная пото-жировыми (низкомолекулярная инородная фаза) нанесениями инородных веществ локализованных на поверхности полимера. Структуризация проявляется по наличию более контрастного визуального следа и показана на рис.4 (сравнить с изображением на рис. 1).

Методом РТЛ показано, что структуризация происходит на поверхностях включений имеющей температуру стеклования более высокой. ТАК на примере смеси ПП с ПЭВД показан пик стеклования имеющий более высокую температуру $T_{ст}$

СТЕРИЧЕСКИЕ ЭФФЕКТЫ ПОЛИМЕРОВ

Стерические эффекты аморфных макромолекул изображённые на Рис. 5 указывают, как аморфные участки деформируют структуру полимера, понижают $T_{пл}$ макромолекул и активационный барьер окислительных реакций, выявленный низкотемпературным окислением и деформацию макромолекул смесевых композиций γ - излучением, по изменению механической прочности в координатах процентного содержания компонентов.



а



б



с

Рис.3 Модификация низкотемпературным окислением поверхности полимеров. Стерические эффекты деформации а- неравномерностью флуктуации плотности ПЭВД (линейного полимера), б- полимера содержащих бензольные кольца, с- полимера содержащие имидные циклы. Время модификации $T_{мод}=5ч20мин$

Облучение смесей ПП с ПЭНД при температуре 278К сопровождалось наличием свободных радикалов [3] концентрация, которых согласуется с аддитивными значениями, и зависит только от природы компонентов.

Механическая прочность бинарных смесей ПП с ПЭНД от их состава при температуре облучения 298К с дозой облучения 0,25МГр и без облучения представлена на рис 6. кривая 2 [7].

Особое внимание составляет смесь в соотношении 90/10, для которой наблюдается повышенная

концентрация стабилизированных радикалов при температуре 298К.



Рис.4 Модификация поверхности полимера ПЭВД стерическими проявлениями деформации молекулами растворителя (не «взаимодействующего» с структурными макромолекулами) слева, справа-случайные деформации пото-жировыми отложениями и проявленные через шесть месяцев хранения образца.



Рис.5 Структура поверхности полимера (ПЭВД) после модификации γ - излучением (с дозой облучения 0,2МГр) выявленная низкотемпературным окислением. Рост аморфной фазы.

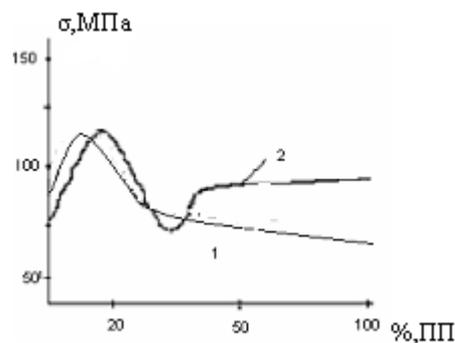


Рис.6 Зависимость механической прочности бинарных смесей ПП с ПЭНД от их состава при температуре облучения 298К 1- дозой 0,25МГр , 2-без облучения.

В этой области, концентрационных соотношений компонентов, наблюдается резкое изменение, колебание

механической прочности, в координатах процентного содержания.

Достигая точки перегиба, на кривой механической прочности, зависимость, столь же резко опускается и одновременно падает температура стеклования $T_{ст}$ смеси. Указанные явления можно связать с изменениями когезии в отдельных областях полимерного материала, связанное с переменной строения (упаковки) макромолекул полимерного тела, (стерические проявления деформации макромолекул) и, как результат, росту аморфной фазы и снижению кристалличности и $T_{ст}$ смеси в соотношении 90/10. Снижение прочности химических связей, наблюдаемое по изменению кривой механической прочности, активизирует α - процесс макромолекул полимерного тела и росту когезии межмолекулярных связей.

Наиболее значительное повышение степени межмолекулярного сшивания при облучении смесей наблюдалось для ПЭНД с ПП в области 1-10%, которое вероятнее всего, связано с понижением степени упорядоченности молекул полиэтилена в смеси, с переменной строения (упаковки) макромолекул полимерного тела (стерические проявления деформации макромолекул поглощённой дозой), и росту процента содержания аморфной фазы.

Смещение максимума зависимости механической прочности σ отмечается и при модификации смеси этилен-пропиленовым эластомером [5], с максимумом

легирования при 2-х процентной добавкой. Таким образом, учитывая выводы [4-6], можно предположить, что 2-х процентной степени модификации γ – облучением, являющейся стерическими проявлениями деформации макромолекул смеси дозой γ - излучения, необходимо и достаточно для оптимального модифицирования смеси полиолефинов, состоящих из несмешиваемых компонентов, а именно для ПЭНД с ПП в области 1-10% смешения (масс) т.е. области концентраций ПП в смеси, в композите ПЭНД+ПП, где наблюдается подъём механической прочности и структуризация по изменению кристалличности, росту однородности, и связанной с этим, улучшению потребительских и электротехнических характеристик, возникновению и изменению максимумов на спектре радио-термолюминисценции РТЛ полимерных изделий и т.д.

При электрическом старении полимерной изоляции, учитывая выводы [4-6,8] можно предположить, что 2-х процентной степени модификации поверхности частичными разрядами, являющейся стерическими проявлениями деформации макромолекул слоя дозой зависящей от приложенного напряжения и времени воздействия достаточно для улучшения электротехнических характеристик работающей изоляции. При дальнейшей эксплуатации в таком режиме происходит ухудшение свойств от нарастания деформационных явлений.

-
- [1]. *М.А.Багиров, Р.Х.Абрамов, В.П.Малин., В.А. Осколонов.* Роль газообразных продуктов, образующихся при электрическом разряде в воздухе в изменении структуры и электрических свойств полистирола. *Высок. Молек. Соед.*, 16Б, №8, 1974г. с.604.
- [2]. *М.А. Багиров, Е.Я. Волченков, В. А. Осколонов.* Способ выявления следов контакта инородных веществ. А. С. СССР №491376, 22.07.1975.
- [3]. *С.Я. Пщежецкий, А.Г. Котов, В.К. Милинчук и др.* ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.:Химия, 1972. 480с.
- [4]. *М.А. Багиров, А.М. Магеррамов, В.А. Осколонов.* К вопросу о применении галогенов в композитах в условиях повышенной радиационной активности. *Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение, ФКАМ Х*, 2007, стр.182-200.
- [5]. *Т.М. Велиев, М.Д. Зейналова, С.Д. Абасов, И.К. Алиева, С.Ш. Бедирханова.* Механическая прочность композиции полипропилен-полиэтилен низкой плотности, модифицированной этилен-пропиленовым эластомером. *FIZIKA, cild VI 32*, Баку, 2000, С.10-12.
- [6]. *В.П. Гордиенко, В.П. Соломко.* Структура и свойства сшитых кристаллизирующихся полимеров. *Итоги науки и техники. ВИНТИ. Сер. Химия и технология высоко. молекул. соединений.*-1980.-13- С.116-188.
- [7]. *Т.М. Велиев, М.Д. Зейналова, С.Д. Абасов, И.К. Алиева, С.Ш. Бедирханова.* Механическая прочность и деформационные свойства композиций полипропилен-полиэтилен низкой плотности. *FIZIKA, cild V №4*, Баку, 1999, С.55-57.
- [8]. *М.А. Багиров, В.П. Малин.* Электрическое старение полимерных диэлектриков. Баку, 1987, с. 208. с. 56 рис.14, с.113, рис. 35.