

РАДИАЦИОННАЯ МОДИФИКАЦИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ МАТРИЦ

С.Р. Аллаяров¹⁾, Ю.Н. Смирнов¹⁾, В. А. Лесничая¹⁾, Ю.А. Ольхов¹⁾, Г.П. Белов¹⁾,
Д.А. Диксон²⁾, Л.Д. Кисперт²⁾

¹⁾ Институт проблем химической физики Российской академии наук,
142432, г. Черноголовка, Московская обл., проспект акад. Н.Н. Семенова, 1
E-mail: sadush@icp.ac.ru

²⁾ **Алабамский университет, Химический факультет, Таскалууса,
Алабама, США, 35487-0336. E-Mail: dadixon@as.ua.edu

С целью получения полимерных композиционных материалов, с использованием наиболее дешевых крупнотоннажных термопластов, исследована радиационная модификация стеклопластиков (СП), на основе армирующей стеклоткани, полиэтиленовой (ПЭ) и полиамидной (ПА) матриц. Образцы изготавливались методом пленочной технологии. Облучение образцов проводили γ -лучами ^{60}Co установки «Гамма-100» на воздухе и в вакууме. За процессом радиолитического СП и исходных полимерных матриц следили по изменению прочности при растяжении и при изгибе. За изменением топологической и надмолекулярной структуры полимерных матриц по ходу радиолитического следили с помощью метода термомеханической спектроскопии. Установлено, что результаты радиолитического зависят от соотношения скоростей совместно протекающих процессов структурной (физической) модификации, заключающейся в преобразовании надмолекулярной структуры полимеров при сохранении химического строения цепей макромолекул, и химической модификации полимерных матриц, включающей образование ковалентных связей между различными макроцепями или между макроцепями и поверхностью стекловолокон. Действие ионизирующих излучений на полимерные матрицы приводит либо к их преимущественному структурированию - ПЭ, либо к преобладающей деструкции ПА. Установлено, что наблюдаемый при малых дозах облучения рост прочностных характеристик стеклопластиков на основе ПЭ, преимущественно обусловлен образованием оптимальной топологической и надмолекулярной структурной организации полимерной матрицы.

Введение

Полимерные композиционные материалы (ПКМ), на основе термопластичных матриц, обладают рядом эксплуатационных и технологических преимуществ перед ПКМ, на основе термоактивных матриц [1]. К эксплуатационным преимуществам относятся: повышенная деформативность (работоспособность), более высокая релаксационная способность и, соответственно, более низкий уровень остаточных напряжений, лучшие демпфирующие свойства и ударная вязкость, а также химическая и криогенная стойкость. К технологическим преимуществам относятся [2]: неограниченная жизнеспособность полуфабрикатов на основе термопластичных матриц, повышение производительности процессов и расширение технологических возможностей переработки ПКМ [3].

Основная часть

С целью получения конструкционных ПКМ с использованием наиболее дешевых крупнотоннажных термопластов, исследована радиационная модификация стеклопластиков на основе полиэтиленовой и полиамидной матриц, армированных стеклотканью Э-180. Для изготовления образцов армирующую стеклоткань совмещали с термопластичной матрицей методом пленочной технологии [4] при нагревании в расплаве под давлением. Радиолитические образцы гамма - лучами ^{60}Co проводили на воздухе и в вакууме при комнатной температуре на установке «Гамма-100». Мощность дозы облучения 2.8×10^{-2} кГр/сек. За процессом радиолитического стеклопластиков и исходных полимерных пленок следили по изменению прочностных характеристик (на растяжение и изгиб), а также топологической и надмолекуляр-

ной структур, контролируемых с помощью метода термомеханической спектроскопии.

В работе обнаружено два интересных эффекта, наблюдавшихся при радиолитическом ПКМ, в целом, и их компонентов в отдельности. Во - первых, эффект резкого возрастания разрывной прочности облученных образцов стеклопластиков на основе ПЭ матрицы в области малых доз 0-12 Мрад (рис. 1а, б). Во - вторых, эффект резкого понижения разрывной прочности облученных образцов стеклопластиков на основе ПА матрицы в области малых доз облучения 0-10 Мрад (2а, б).

Первый эффект относится к радиационной модификации полимерных композитов, а второй - к проблеме их радиационной устойчивости в присутствии армирующей ткани.

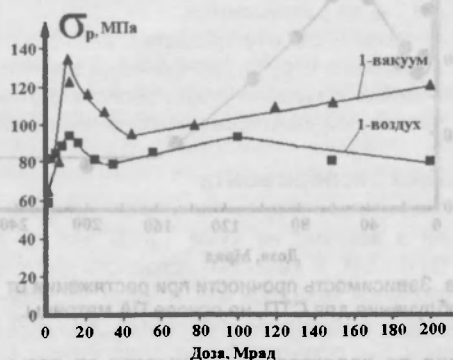


Рис. 1а. Зависимость прочности при растяжении от дозы облучения для СП, на основе ПЭ матрицы.

Под воздействием малых доз радиации происходит прежде всего разрушение напряженных участков полимерных цепей, т.е. в этих наноразмерных микроучастках происходит генерация первичных радикалов. Чем больше локальная

напряженность в полимерных цепях, тем выше начальная концентрация активных радикалов –

ями матрицы и поверхностью армирующих волокон.

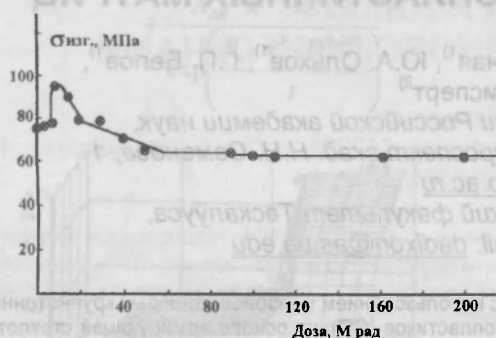


Рис. 16 Зависимость прочности при изгибе от дозы облучения для СТП, на основе ПЭ матрицы.

выше радикальный выход. Причем, результаты наших предшествующих исследований [8] показывают - чем выше механическая прочность стеклопластиков на основе термопластичной матрицы, тем выше внутренние напряжения термического характера, локализованные на границе межфазного раздела компонентов композита. В случае не полярной ПЭ матрицы физическая взаимосвязь компонентов незначительна, поэтому термические напряжения меньше и они играют менее заметную роль в формировании прочностных свойств композита. Поэтому при формировании прочностных свойств стеклопластика под действием гамма - радиации доминирует влияние так называемого холодного радиационного отжига, оптимизирующего аморфно – кристаллическую структуру и релаксационные свойства полимерной матрицы на границе раздела с армирующим волокном. Это и приводит к проявлению эффекта 1.

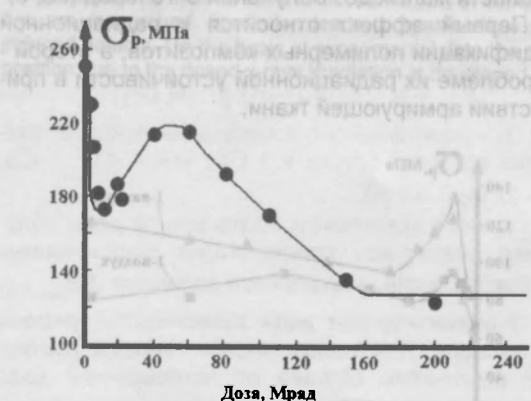


Рис. 2а. Зависимость прочности при растяжении от дозы облучения для СТП, на основе ПА матрицы.

Судя по характеру зависимости от дозы облучения прочностных показателей исходной пленки он может быть усилен образованием химических связей между цепями линейного полимера. При облучении в вакууме этот эффект усиливается. Это связано с уменьшением содержания в реакционной зоне кислорода, что приводит к росту количества более активных алкильных макро-радикалов, взаимодействующих с полимерными це-

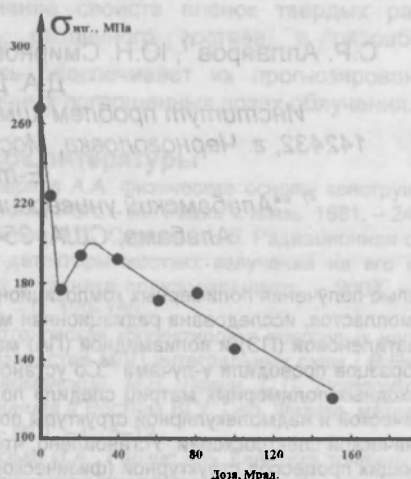


Рис. 2б. Зависимость прочности при изгибе от дозы облучения для СТП, на основе ПА матрицы.

В случае полярной ПА матрицы величина адгезионного взаимодействия между компонентами и, следовательно, остаточные термические напряжения существенно возрастают. Они начинают играть в области малых доз облучения доминирующую роль, обеспечивая проявление эффекта 2. Этот эффект наблюдается также при радиоллизе углепластиков на основе ПЭ матрицы. Термические напряжения в этом случае должны возрастать из-за большей разности коэффициентов термического расширения армирующих углеволокон и матрицы.

Заключение

Предполагается, что полученные результаты, особенно, по влиянию вакуума и остаточных внутренних напряжений на интенсивность эффекта упрочнения СТП на основе ПЭ матрицы, будут продолжены в виде исследования процесса радиоллиза СТП, с нанесенными на поверхность стекловолокон промежуточными полимерными и мономерными аппретами. Они должны выполнять три функции: способствовать генерации активных радикалов, взаимодействующих с поверхностью армирующих волокон, снижать остаточные напряжения на границе раздела матрица – поверхность волокна и увеличивать количество химических и физических связей между матрицей, поверхностью волокна и аппретом.

Работа выполнена при финансовой поддержке ОХНМ РАН, программ № 3 и №9, а также в рамках проекта по программе CRDF (the Cooperative Grants Program of the U.S. Civilian Research and Development Foundation) (проект RUC2-2287-CG-06).

Список литературы

1. Термопласты конструкционного назначения, под ред. Тростянской Е.Б. М.: Химия, 1975. 219 с.
2. Головкин Г.С. // Пластмассы. 1984. № 12. С. 23-26.

3. Дмитренко В.П., Головин Г.С. // Пластмассы. 1990. № 12. С. 3-6.
4. Головкин Г.С., Шибанов А.К. // Пластмассы. 1978. №11. С.38-39.
5. Заборская Л.В., Довгяло В.А., Юркевич О.Р. // Мех. композ. мат. 1991. № 2. С. 200 -205.
6. Заборская Л.В., Юркевич О.Р. // Мех. композ. мат. 1995. Т.31. № 3. С.411-416.

7. Зеленецкий А.Н., Горбаткина Ю.А., Куперман А.М., Пирогов О.Н., Товмасын М.А., Денисов К.А., Васильев И.А. // Высокомол. соед. А. 1995. Т.37. № 5. С.775-780.
8. Аллаяров С.Р., Смирнов Ю.Н., Белов Г.П., Кисперт Л.Д., Трешер Ж.С., Никельс Д.Е. //Химия высоких энергий. 2005. Т.39. № 5. С.343-347.

RADIATION MODIFICATION OF GLASS FIBER - REINFORCED PLASTICS

S.R. Allayarov¹⁾, Yu.N. Smirnov¹⁾, V.A. Lesnichaya¹⁾, Yu.A. Olkhov¹⁾, D.A. Dixon²⁾, L.D. Kispert²⁾.

¹⁾ *Institute of Problems of Chemical Physics of the Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, the Moscow, Russia, 142432; E-Mail: sadush@icp.ac.ru*

²⁾ *Department of Chemistry, the University of Alabama, Tuscaloosa, Alabama, USA, 35487-0336; E-Mail: dadixon@as.ua.edu*

Modification of glass fiber - reinforced plastics (GFRPs) by γ -irradiation has been researched to receipt of polymeric composite materials. They were produced by the film - technology method and the cheapest thermoplastics (polythene (PE), polyamide (PA)) were used as polymeric matrixes for their manufacture. GFRPs were irradiated with ^{60}Co γ -rays from a Gammatok-100 source in air and in vacuum. The strength properties of GFRPs and initial polymeric matrixes were investigated before and after radiolysis. Molecular - topological structure of the polymeric matrixes were tested by the method of thermomechanical spectroscopy. The strength properties of GFRPs depend on a parity of speeds of structural (physical) and chemical modification of the polymeric matrixes. These two processes proceed simultaneously. The structural modification includes physical transformation of polymers at preservation of their chemical structure. Covalent bonds between various macromolecules or between macromolecules and surface of fibreglasses are formed at the chemical modification of polymeric matrixes induced by radiation. Action of ionizing radiation on the used polymeric matrix results to its structurization (polythene) or to destruction (polyamide). Increasing of durability of GFRPs containing polythene is caused by formation of the optimum molecular topological structure of the polymeric matrix.