

**ВОЗДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫХ ЛУЧЕЙ НА МЕХАНИЗМ
ОБРАЗОВАНИЯ ПОПЕРЕЧНЫХ ПРОСТРАНСТВЕННЫХ СВЯЗЕЙ
КОМПОЗИЦИЙ ПОЛИЭТИЛЕНА**

Работа посвящена созданию полимерных материалов с заданными свойствами, потребность в которых обусловлена развитием новых технологий, является способ модификации полиэтилена, сшивка - образование пространственных связей, что повышает технический уровень и надежность электротехнических изделий. В статье приведены анализ механической прочности ПЭ при воздействии температуры. Показан способ устранения недостатков механической прочности ПЭ облучением и воздействия излучения в ПЭ по образованию пространственной сшитой структуры. Приведены стадии старения под воздействием света, процесс светостарения условно разбит на ряд стадий. Рекомендовано в качестве источника фото ионизирующего излучения могут быть использованы ртутно-кварцевые лампы, и гелиоустановки, позволяющие направлять на объект исследования поток ультрафиолетового излучения солнечного спектра.

Ключевые слова: полиэтилен, сшивка, светостарения, стабилизация, энергия, окисления, фотолиз, структура.

Z.R. Maxkamov, D. Yakubova, A. Badalov
Tashkent state technical university, Uzbekistan

**INFLUENCES ULTRAVIOLET RAY ON MECHANISM OF THE FORMING THE
TRANSVERSE SPATIAL RELATIONSHIPS COMPOSITION POLYETHYLENE**

The actual direction of creation polymer materials with given properties, the necessity of which is aimed by new technologies development, is the method of modification for polyethylene connection. This method increases technical level and reliability of power engineering products. The article presents the analysis of the mechanical strength of PE under the influence of temperature. Showed a way to eliminate the disadvantages of mechanical strength PE exposure and radiation exposure in PE on spatial formation of cross-linked structure. Results stage of aging when exposed to light, the process of photoaging divided into a number of stages. Recommended in Mercury quartz lamps can be used as the source of the photo-ionizing radiation, and solar, to channel the flow of research on the subject of solar ultraviolet radiation spectrum

Key words: polyethylene, stitching, light aging, stabilization, aging, energy, oxidation, photolysis, structure.

Решение фундаментальных и практических задач – по разработке доступного экономичного способа получения новых видов изоляционных материалов с повышенной стойкостью к воздействующим эксплуатационным факторам и срока службы на основе изучения механизма изменения физико-химических, механических и электрических параметров исходных композиций полиэтилена (ПЭ) при усиленном воздействии ультрафиолетового спектра солнечных лучей является актуальной.

Высокая химическая и термическая устойчивость, технологичность, превосходные диэлектрические показатели, хорошие деформационно-прочностные свойства обусловили широкое его применение в различных отраслях промышленности, сельском хозяйстве и в быту. Современный этап развития техники характеризуется

ужесточением требований к использованию полимерных материалов. Однако малая теплостойкость, значительные потери прочности при повышенных температурах ограничивают расширение областей применения ПЭ [1].

При температурах выше 80 С механическая прочность ПЭ становится сравнительно невысокой, он проявляет текучесть под действием даже не очень длительных нагрузок, что может привести к электрическому пробое изоляции. Ухудшение механических свойств при повышении температуры обусловлено снижением содержания в ПЭ кристаллических областей, которые при температуре 110-115⁰С полностью исчезают. Одним из способов устранения этих недостатков является облучение. При воздействии излучения в ПЭ образуется пространственная сшитая структура.

Вследствие образования пространственной сетки, сшитые ПЭ не хладотекучи, упругость увеличивается, снижается водопоглощаемость, увеличивается рабочая температура и срок службы.

К числу молекулярно-структурных изменений, возникающих при облучении ПЭ, относится не только образование поперечных связей, но и изменение разветвленности цепи, общего содержания двойных связей.

Известно, солнечный свет вызывает старение материалов, сказывается на надежности изготавливаемых из них изделий и приводит к сокращению их срока службы.

В процессе эксплуатации в полимерах происходят определенные изменения в полимерах, например ускоренное старение, под воздействием света. Так процесс светостарения условно разбито на ряд стадий:

1. Инициирование: $S + \gamma h \xrightarrow{K_1} S^*$

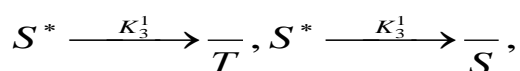
где, S- макромолекула в исходном состоянии до облучения

S*- то же макромолекула с поглощенной группой в возбужденном синглетном состоянии.

2. Переходы макромолекулы с возбужденным участком:

а) исходное состояние путем высвечивание: $S^* \xrightarrow{K_2} S + \gamma^1 h$

б) триплетное возбужденное состояние T и переход в безизлучательный перенос

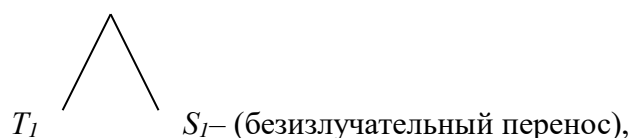
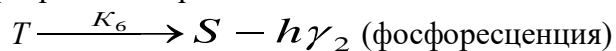


где \bar{S} -молекула в возбужденном колебательном состоянии;

в) исходное состояние путем синглетного переноса энергии (тушение флуоресценции) $S^* + A \xrightarrow{K_4} S + A$, где A –молекула акцентора

г) в состоянии фотодиссоциации $S^* \xrightarrow{K_5} 2R$

3. Превращение триплетного состояния:



S– основное состояние

T₁ – новое триплетное состояние.

4.Образование фотолитических продуктов: $M - M + R \xrightarrow{K_7} R + P$

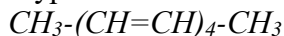
где M-M₁ участок макромолекулы без поглощающего центра.

5. Сшивка (обрыв цепей) и диффузия микрорадикалов из полимерной матрицы (линейный обрыв): $2R \xrightarrow{K_8} C$;

R конденсаторная фаза $\xrightarrow{\frac{K^1}{8}}$ R (газ)

6. Окислительные процессы: $R + O_2 \xrightarrow{K_0} P_o + R$, здесь P_o – продукты окисления; K_1 – K_3 постоянных скоростей соответствующего процесса; γ – частота действующего света; γ^1 – частота света испускаемого при флуоресценции.

Спектр поглощения наиболее распространенных полимеров – поливинилхлорида, полиметилметакрилата, полиэтилена, полистирола, полиаминов и пр. не имеющих светостабилизаторов, подвергаются быстрому разрушению солнечным светом. Отсюда следует, что именно небольшая доля коротковолнового излучения солнца в области 300 нм инициирует фотохимические процессы, приводящие к световому старению полимера. В эту область заходят полосы поглощения, приписываемые карбонильным группам ($C=O$) и сопряженным структурам.



Очевидно, для многих полимеров разрыв основной цепи идет по связям соседним с карбональной группой, входящий в состав макромолекулы ($CH_2-CO-CH_2$... например для полиэтилена). В результате разрыва основной цепи полимера образуются свободные радикалы, имеющие свободную валентность и вследствие этого большую реакционную способность. Высокую реакционную способность имеет также участок полимерной цепи, возбужденной воздействием света, но не поглощенного данным участком и не вызывавшего фотодиссоциацию. Такие, возбужденные участки полимерной цепи взаимодействуют с соседними участками цепи, свободными радикалами и т.п. вызывая химический процесс старения полимерного материала.

Развивающиеся вторично фотохимические процессы обрываются при гибели радикалов – квадратичный обрыв или без их столкновении – линейный обрыв (стадия 5). Стадии 1-5 определяют кинетику светового старения в отсутствие кислорода, т.е. фотолиз. Вся совокупность стадий 1-6 описывает окислительное старение [1;2].

Для многих полимеров процесс светового старения являются очень сложными.

Световое старение ПЭ это, прежде всего, реакция окисления, инициируемая и катализируемая ультрафиолетовыми лучами солнечного света, которая одновременно усиливается окислением, происходящим под действием тепла. Процессы чисто термического разложения играют меньшую роль и полимер в отсутствие кислорода практически устойчив в течении длительного времени при температуре до 300°C, в то время как окислительные процессы идут с заметными скоростями при температурах близки к 100°C. Окисление приводит к образованию различных групп – чаще всего карбональных ($C=O$), а также - OOH , OH , - $COOH$, $C=O_2$, - $C-O$

В процессе окисления вязкость полимера быстро уменьшается, а затем по мере накопления не растворимых структур возрастает. В конечном итоге полимер теряет свои исходные электрические, физико-механические, оптические свойства, изменяет цвет и становится хрупким.

Значительное влияние на ход окисления оказывает и структура полимерной молекулы.

Одним из способов защиты полимерных материалов и изделий из них от старения является введение в них стабилизаторов. Основной задачей стабилизации является сохранение исходных свойств полимеров при воздействии различных внешних климатических, технологических и эксплуатационных факторов. Физические, химические и структурный процесс протекающие при старении различных полимеров различны и поэтому стабилизация всех полимеров не может быть осуществлена единым приемом.

Необходимость стабилизации возникает уже при переработке полимера, которую ведут при повышенной температуре с целью предотвращения бурно развивающихся процесс окисления. Подавляющее большинство полимеров перерабатываются с добавкой стабилизаторов. Стабилизация полимера, т.е. сохранение её свойств, в

процессе эксплуатации при воздействии различных факторов является одним из важных задач.

Работы по стабилизации, в т.ч. (светостабилизации) полимеров, в основном развивается в направлении поиска эффективных стабилизирующих добавок, замедляющих фото деструкцию [2].

Наиболее распространенное мнение о механизме стабилизации сводится к объяснению экранирующего эффекта добавки, т.е. светостабилизатор действует как абсорбент, поглощающий часть ультрафиолетовой радиации ($\lambda = 300 \div 400 \text{ нм}$) и тем самым ослабляющий её действие на полимер.

Стабилизирующее действие (добавки) ингредиентов не всегда можно объяснить экранированием, но и другим механизмом светостабилизации.

Механизм действие добавки зависит не только от её поглощающей способности или фотохимических превращений, но также и способностью этой добавки участвовать в процессе безизлучательного переноса энергии в качестве акцептора (донора). Защитное действие стабилизатора обусловлено безизлучательной передачей энергии от возбужденного центра полимерной молекулы на молекулу стабилизатора, может быть оценено по эффективности гашения люминесценции полимера данным светостабилизатором.

Известно, что для получения изоляционного материала с качественно новыми показателями и повышенной стойкостью к воздействующим эксплуатационным факторам необходимо искусственно развить в исходном полимере поперечные межмолекулярные связи по его объему, т.е. связать (сшить) их. Для использования этих известных способов требуется значительные материальные затраты, что подчеркивает их неэкономичность, а их эксплуатация – небезопасна для обслуживающего персонала. Поэтому исследования по совершенствованию известных и созданию новых способов сшивки композиций полиэтилена с линейной структурой на базе местного сырья, более надежных, экономичных, производительных и безопасных для обслуживающего персонала, актуальны.

По данной работе можно сделать следующие выводы:

1. Одним из самых перспективных способов получения изоляционного материала сшитого полиэтилена с качественно новыми электрофизическими характеристиками является способ полимеризации композиции полиэтилена с линейной структурой при воздействии фото ионизирующих излучений.
2. В качестве источника фото ионизирующего излучения могут быть использованы ртутно-кварцевые лампы, и гелиоустановки, позволяющие направлять на объект исследования, непрерывный или импульсный, усиленный и неискаженный поток ультрафиолетового излучения солнечного спектра.
3. Метод облучения зарекомендовал как очень простой и чувствительный метод по определению светостойкости материалов, оценки их энергии химических связей и степени деструкции материала, но при этом воздействие концентрированных ультрафиолетовых лучей на механизм пространственного упрочнения изоляционного материала не изучалось.
4. Учитывая климатические условия Средней Азии наличие большого количества солнечных дней в году, изучение воздействия фото ионизирующих излучений на электроизоляционные материалы, имеет большое значение, так как при положительном решении данного вопроса, этот способ даст возможность широкого использования солнечного излучения в практике, например получение полимерных материалов с заданными свойствами.

В соответствии выше изложенным, всестороннее исследование воздействия ультрафиолетовых лучей на механизм образования поперечных пространственных связей композиций полиэтилена и разработка на основе этих исследований более экономичного и безопасного способа сшивки изоляционных материалов является

актуальной и перспективной и даст возможность разработки новых технологий использования солнечной энергии.

Литература:

1. **Ахмедов, А.Ш.** Исследование электротехнических параметров ПЭ, выпускаемых Шуртанским ГХК с целью дальнейшего использования в кабельной продукции [Текст] /А.Ш. Ахмедов, А.К. Юлдашев // ТошДТУ Хабарлари.– Ташкент, 2005. - № 1. – С. 24-26.
2. **Махкамов, З.Р.** Современные тенденции развития и применение композиций полиэтилена в кабельно-проводниковой продукции. Фан, таълим ва ишлабчи қаришнинг интеграцияси [Текст] / А.Ш. Ахмедов, З.Р. Махкамов // Республика илмий-техникавий анжуман мақолалар тўплами – Ташкент, 2005. – С.151-156.