

Белорусский государственный университет

УТВЕРЖДАЮ

Декан химического факультета
Белгосуниверситета

Регистрационный № УД-_____/уч.

РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ И МОДИФИКАЦИЯ МАТЕРИАЛОВ

Учебная программа для специальности

1-31 05 01 Химия (по направлениям)

по направлению специальности

1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность)
по направлению специальности

2010 г

СОСТАВИТЕЛИ:

Круль Леонид Петрович, заведующий кафедрой высокомолекулярных соединений Белорусского государственного университета, доктор химических наук, профессор;

Гринюк Евгений Валерьевич, доцент кафедры радиационной химии и химико-фармацевтических технологий Белорусского государственного университета, кандидат химических наук, доцент.

РЕЦЕНЗЕНТЫ:

Прокопчук Николай Романович, заведующий кафедрой технологии нефтехимического синтеза и переработки полимерных материалов Учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет», член-корреспондент НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор;

Кулак Анатолий Иосифович, заместитель директора ГНУ «Институт общей и неорганической химии» НАН Беларуси, доктор химических наук, профессор.

РЕКОМЕНДОВАНА К УТВЕРЖДЕНИЮ:

Кафедрой радиационной химии и химико-фармацевтических технологий Белорусского государственного университета» (протокол №__от_____)

Учебно-методической комиссией химического факультета
Белгосуниверситета

(дата, номер протокола)

Председатель

(подпись)

(И.О.Фамилия)

Ответственный за редакцию: Л.П. Круль

Ответственный за выпуск: Е.В. Гринюк

Пояснительная записка

Дисциплина «Радиационная полимеризация и модификация материалов» предназначена для студентов специальности G 1-31 05 01-01 06 «Радиационная химия и радиохимия» направления G 1-31 05 01-01 Химия (научно-производственная деятельность).

Дисциплина базируется на знаниях, полученных студентами при изучении общих курсов органической, физической и коллоидной химии, а также специальных курсов «Введение в ядерную химию», «Радиохимия», «Взаимодействие излучений с веществом», «Радиационная химия воды и водных растворов», «Дозиметрия ионизирующих излучений». Знания, полученные студентами при изучении курса «Радиационная полимеризация и модификация материалов», используются для изучения специального курса «Воздействие ионизирующих излучений на биологические объекты», а также при выполнении курсовых работ, учебной исследовательской работы студентов (УИРС) и дипломных работ.

Основной целью дисциплины является получение студентами знаний и навыков профессиональной деятельности, касающихся воздействия ионизирующих излучений на полимерные материалы и возможностей использования ионизирующего излучения при синтезе и модифицировании полимеров.

Главной задачей изучения дисциплины является ознакомление будущих специалистов с радиационной стойкостью полимеров, особенностями радиационной полимеризации и модификации полимерных материалов.

При изучении дисциплины большое внимание уделяется рассмотрению механизмов и способов проведения радиационной полимеризации, а также освоенным в производстве технологическим процессам, основанным на реакциях радиационной полимеризации (радиационное отверждение полимерных покрытий, радиационно-химическое производство древесно-пластмассовых и бетоно-полимерных материалов, изготовление оптических изделий). Подробно рассматриваются процессы деструкции и сшивания, протекающие при действии ионизирующего излучения на макромолекулы, а также основанные на них способы направленного изменения свойств полимерных материалов и вопросы, касающиеся радиационной стойкости полимеров. Затрагиваются вопросы радиационной стерилизации полимерных материалов медицинского назначения. При изучении дисциплины студенты приобретают навыки работы с мономерами и высокомолекулярными соединениями, используемыми в радиационной химии полимеров, а также навыки оценки свойств облученных полимерных материалов.

Программа дисциплины разработана с учетом последних достижений химии высокомолекулярных соединений и химии высоких энергий науки в области радиационной химии полимеров.

После изучения дисциплины студент должен **знать**:

– физико-химические закономерности процессов гомо-, со- и прививочной полимеризации мономеров, инициированных ионизирующим излучением и протекающих по цепному механизму;

– механизмы процессов, протекающих при действии ионизирующих излучений на макромолекулы различного химического строения и определяющих их радиационную стойкость, а также направления радиационного модифицирования;

– основные направления практического использования методов радиационной полимеризации и модификации полимерных материалов.

Уметь:

– рассчитывать радиационно-химический выход процессов полимеризации, деструкции и сшивания макромолекул;

– определять основные характеристики радиационно-модифицированных полимеров.

Учебный план предусматривает для изучения дисциплины следующее количество часов:

Всего – 72, из них лекции – 22, лабораторные занятия – 36, семинарские занятия – 10, КСР – 4.

Примерный тематический план дисциплины

№п/п	Название темы	Количество аудиторных часов			
		ЛК	ЛЗ	СЗ	Всего
1	Введение	2	–	–	2
2	Раздел 1 Радиационное модифицирование полимеров	10	24	8	50
3	Раздел 2 Радиационная полимеризация	10	12	2	20

Содержание учебного плана

Введение. Воздействие ионизирующего излучения на макромолекулы и молекулы мономеров

Общие представления о макромолекулах как о молекулярной основе полимерных материалов и о мономерах как исходных веществах для синтеза макромолекул.

Химические превращения макромолекул при действии ионизирующих излучений как причина возможных изменений физико-химических свойств полимерных материалов. Радиационное материаловедение полимеров.

Разновидности полимерных материалов, используемых на АЭС (электроизоляционные, строительные конструкционные и отделочные, клеевые, герметизирующие и др. материалы). Химическое строение макромолекул отдельных полимеров (полиэтилен, поливинилхлорид, эпоксидные смолы, карбоцепные и кремнийорганические каучуки).

Источники ионизирующих излучений, используемые для радиационной полимеризации и модификации полимерных материалов. Ядерные источники γ -излучения. Радиационные контуры.

Взаимодействие ионизирующих излучений с полимерами. Первичные и вторичные радиационно-химические процессы.

Обратимые радиационные эффекты в полимерах (наведенная электрическая проводимость, возрастание скорости ползучести в поле излучения) как следствие присутствия в облученном полимере первичных продуктов взаимодействия излучения с веществом.

Необратимые радиационные эффекты в полимерных системах как следствие химических превращений после облучения. Примеры необратимых эффектов в макромолекулах (сшивание, деструкция и окисление, изменение ненасыщенности, циклизация, изомеризация), в мономерах (гомополимеризация, сополимеризация, прививочная полимеризация), в полимерных материалах (аморфизация, кристаллизация) Радиационно-химические выходы в полимерных системах.

Термические эффекты при радиационной обработке полимеров.

Раздел 1. Радиационное модифицирование полимеров

1.1. Химические и физико-химические превращения полимеров при облучении

Сшивание и деструкция. Полимеры, преимущественно сшивающиеся и преимущественно деструктурирующиеся при действии ионизирующего излучения. Радиационно-химический выход сшивания и деструкции макромолекул различных полимеров. Газовыделение и изменение ненасыщенности макромолекул при облучении. Радиационное и пострадиационное окисление полимеров. Влияние линейной передачи энергии на радиолиз полимеров. Особенности радиолиза растворов полимеров.

1.2. Радиационное сшивание макромолекул

Формирование трехмерной структуры макромолекул как способ модифицирования полимерных материалов. Изменение физико-химических свойств полимерных материалов при сшивании. Методы определения физико-химических свойств сшитых полимерных материалов и параметров их трехмерной структуры. Примеры использования реакций сшивания макромолекул для модифицирования свойств полимерных материалов

(вулканизация каучуков, сшивание полиолефинов, отверждение лакокрасочных покрытий).

Механизмы формирования трехмерной структуры в полимерах при действии ионизирующего излучения. Структурирование полиэтилена. Вулканизация эластомеров. Отверждение олигомеров. Сенсibilизация радиационного структурирования.

Особенности радиационного сшивания макромолекул в водных растворах. Радиационное сшивание полиэлектролитов. Получение полиэлектролитных гидрогелей.

Промышленные радиационно-химические процессы, базирующиеся на сшивании полимеров (модифицирование полиэтиленовой и поливинилхлоридной изоляции кабелей и проводов, изготовление упрочненных и термоусаживающихся пленок, трубок и фасонных изделий, получение пенополиэтилена, вулканизация полисилоксановых каучуков с целью изготовления на их основе термостойких самослипающихся электроизоляционных материалов, производство теплостойких полиэтиленовых труб, обработка заготовок элементов автомобильных шин).

Производство кабелей и проводов с радиационно-модифицированной полимерной изоляцией. Используемые полимеры (полиэтилен, поливинилхлорид, хлорсульфированный полиэтилен, поливинилиденфторид, сополимеры этилена с тетрафторэтиленом, этилена с пропиленом и др.) и источники γ -излучения (электронные ускорители). Приемы, обеспечивающие равномерность облучения и снижение величины поглощенной дозы. Термостабилизация и получение радиационно-модифицированной полимерной изоляции с пониженной горючестью.

Упрочненные и термоусаживаемые изделия из радиационно-сшитого полиэтилена. Радиационно-сшитый пенополиэтилен. Термостойкие самослипающиеся электроизоляционные материалы на основе полигетеросилоксанового каучука. Использование ионизирующего излучения для модифицирования шинных материалов и изделий. Теплостойкие трубы из радиационно-сшитого полиэтилена и матрицы для бетонных и железобетонных изделий из наполненного радиационно-сшитого полиэтилена.

1.3. Радиационная деструкция макромолекул

Радиационная деструкция макромолекул и деполимеризация. Радиационная деструкция полиметилметакрилата, политетрафторэтилена, полиизобутилена, декстрана, целлюлозы.

Промышленные радиационно-химические процессы, базирующиеся на реакциях деструкции макромолекул (получение порошкообразного политетрафторэтилена воска из политетрафторэтилена, регенерация отработанных изделий на основе бутилкаучука, переработка природного растительного сырья на основе целлюлозы).

Радиационная деструкция при получении кровезаменителей.

Радиационная стерилизация полимерных материалов медицинского назначения.

1.4. Радиационная стойкость полимеров

Радиационная стойкость полимерных материалов как способность противостоять воздействию ионизирующих излучений. Современные области техники, в которых применение полимерных материалов лимитируется их устойчивостью к действию интенсивных полей ионизирующих излучений (АЭС, космическая техника, радиационно-химические технологии с использованием изотопных источников и электронных ускорителей).

Количественные характеристики радиационной стойкости. Зависимость радиационной стойкости от химического строения макромолекул.

Радиационная защита полимеров. Антирады. Защита типа «губки» и типа «жертвы».

Раздел 2. Радиационная полимеризация

2.1. Особенности радиационной полимеризации по сравнению с другими способами синтеза макромолекул по цепному механизму

Достоинства и недостатки радиационной полимеризации. Типы активных центров. Способы проведения радиационной полимеризации. Основные методы исследования кинетики радиационной полимеризации. Побочные процессы при радиационной полимеризации.

Промышленные процессы, основанные на реакциях радиационной полимеризации (радиационное отверждение полимерных покрытий, радиационно-химическое производство древесно-пластмассовых и бетоно-полимерных материалов, изготовление оптических изделий).

2.2. Радиационная радикальная полимеризация

Признаки радикального механизма при радиационной полимеризации.

Особенности инициирования радиационной радикальной полимеризации. Кинетика и механизм радиационной радикальной полимеризации. Расчет радиационно-химических выходов процесса полимеризации. Влияние различных факторов (поглощенной дозы, мощности поглощенной дозы излучения, температуры, давления, растворителя) на процесс радиационной полимеризации. Гель-эффект. Пост-эффект. Особенности радиационной эмульсионной полимеризации. Радиационная сополимеризация. Теломеризация.

2.3. Радиационная ионная полимеризация

Условия осуществления радиационной полимеризации по ионному механизму. Признаки ионного механизма при радиационной полимеризации.

Ионное и ион-радикальное инициирование радиационной радикальной полимеризации. Кинетика и механизм ионной радиационной полимеризации.

2.4. Твердофазная полимеризация

Особенности радиационной твердофазной полимеризации. Влияние температуры на процесс радиационной твердофазной полимеризации. Пост-эффект в радиационной твердофазной полимеризации. Получение стереорегулярных полимеров. Полимеризация в стеклообразном состоянии.

2.5. Радиационная сополимеризация и прививочная полимеризация

Радиационная сополимеризация. Радиационная прививочная сополимеризация. Методы проведения прививочной полимеризации. Особенности структуры и свойств радиационно-привитых полимерных материалов.

Примерная тематика лабораторных занятий

1. Радиационная жидкофазная прививочная пост-полимеризация 2-акриламид-5-пропансульфокислоты к полиэтилену.
2. Радиационное сшивание полиэтилена.
3. Радиационное сшивание водорастворимых ионогенных полимеров.
4. Радиационная деструкция полилактида.
5. Термоокислительная деструкция радиационно-модифицированных полиолефинов

Литература

Основная

1. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. – Л.: Химия, 1988. – 287 с.
2. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты – М.: Наука, 1987. – 448 с.

Дополнительная

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры: Пер. с англ. / Под ред. Ю.С. Лазуркина, В.Л. Карпова. – М.: Изд-во иностр. лит., 1962. – 383 с.

2. Радиационная модификация полимерных материалов / Г.Н. Пьянков, А.П. Мелешевич, Е.Г. Ярмилко, А.М. Кабакчи, С.И. Омельченко. Киев: Техника, 1969. – 232 с.
3. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. – М.: Атомиздат, 1972. – 328 с.
4. Брагинский Р.П., Финкель Э.Э., Лещенко С.С. Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов. – М.: Химия, 1973. – 200 с.
5. Князев В. Н., Сидоров Н.А. Облученный полиэтилен в технике. – М.: Химия, 1974. – 376 с.
6. Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. – Мн.: Университетское, 1986. – 238 с.
7. Круль Л.П., Поликарпов А.П. Успехи в синтезе привитых материалов методами радиационной прививочной полимеризации // Успехи химии. – 1990. –Т.59, вып. 5. – С. 807-826.
8. Плескачевский Ю.М., Смирнов В.В., Макаренко В.М. Введение в радиационное материаловедение полимерных композитов. – Мн.: Наука и техника, 1991. – 190 с.
9. Сараева В.В. Развитие радиационной химии в России. Вехи истории. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 94 с.
11. Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г., Поликарпов А.П., Кирюхин Д.П., Апель П.Ю. Радиационная химия полимеров // Химия высоких энергий. – 2009. – Т.43, №1. – С. 5-21.

Программа семинарских занятий

Раздел 1. Радиационное модифицирование полимеров (4 занятия)

Занятие 1. Радиационное сшивание макромолекул: определение параметров трехмерной структуры сшитых полимеров

Золь-гель анализ сшитых полимеров. Расчет соотношения процессов деструкции и сшивания макромолекул при воздействии ионизирующего излучения по результатам золь-гель анализа. Выбор растворителей для золь-гель анализа сшитых полимеров.

Термомеханический анализ полимеров. Определение концентрации узлов пространственной структуры полимеров по кривым термомеханического анализа. Определение концентрации узлов пространственной структуры полимеров по величине равновесного набухания.

Литература:

1. Иванов В.С. *Радиационная химия полимеров.* – Л.: Химия, 1988. – 287 с.
2. Тагер А.А. *Физико-химия полимеров.* 4-е изд. – М.: Научный мир, 2007. – 576 с.

Занятие 2. Радиационное сшивание макромолекул: влияние условий радиационного сшивания на его эффективность

Влияние кислорода на эффективность радиационного сшивания полимеров. Зависимость эффективности радиационного сшивания полимеров в присутствии кислорода от толщины облучаемого образца. Влияние добавок ингибиторов свободно-радикальных процессов на радиационное сшивание полимеров в присутствии кислорода. Способы минимизации отрицательного воздействия кислорода на радиационное сшивание полимеров.

Литература:

1. Круль Л.П., Поликарпов А.П., Матусевич Ю.И. *Термомеханические свойства радиационно-сшитого полиэтилена // Известия Академии наук БССР. Серия химических наук.* – 1991. – № 6. – С. 100 – 103.
2. Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Зубец О.В., Кондратович Е.И., Петряев Е.П. *Особенности радиационно-химического сшивания полиэтилена в воздушной среде // Известия Академии наук БССР. Серия физико - энергетических наук.* – 1985. – № 1. – С. 106 – 110.

Занятие 3. Радиационное сшивание водных растворов полиэлектролитов на примере сополимеров акриламида с акрилатом натрия

Формирование разветвленных макромолекул при малых дозах ионизирующего излучения и использование этого явления в технологии получения полимерных клеев.

Зависимость степени сшивания от соотношения содержания акриламидных и акрилатных звеньев в макромолекуле и от концентрации раствора сополимера в воде. Водопоглощение сшитых сополимеров.

Литература:

1. Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Гринюк Е.В., Бражникова Л.Ю., Бражников М.М., Данилович Т.Г., Иванова Т.А., Бутовская Г.В., Мамаев О.И. Водорастворимые полимеры из полиакрилонитрильных волокон и этикеточные клеи на их основе: состояние и перспективы малотоннажного производства // Труды БГУ. Серия «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем». Специальный выпуск. – 2008. – Т.3, ч.2. – С.46-58.
2. Круль Л.П., Матусевич Ю.И., Гринюк Е.В., Бражникова Л.Ю., Якимцова Л.Б., Фомина Е.К., Мурашко Е.А., Данилович Т.Г., Иванова Т.А., Бутовская Г.В., Шадыро О.И., Мамаев О.И., Привалов Ф.И. Полиэлектролитные гидрогели на основе гидролизата нитрона // Труды БГУ. Серия «Физиологические, биохимические и молекулярные основы функционирования биосистем». Специальный выпуск. – 2008. – Т.3, ч.2. – С.59-69.

Занятие 4. Радиационная деструкция полимеров на примере полилактидов и декстрана

Полилактиды и декстран как представители биodeградируемых полимеров. Зависимость молекулярной массы различных конфигурационных изомеров полилактидов и декстрана от дозы ионизирующего излучения. Связь между молекулярной массой полилактидов и температурами релаксационных переходов.

Литература:

1. Штильман М.И. Полимеры медико – биологического назначения. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – 400 с.
2. Garlotta, D. A literature review of poly(lactic acid) // J. Polym. Environ. – 2001. – Vol. 9, № 2. – P. 63–84.
3. Horacek I. Kudlacek L. Influence of molecular weight on the resistance of polylactide fibers by radiation // J. App. Polym. Sci. – 2003. – Vol. 59. № 1. – P. 1–5.
4. Белов Д.А., Круль Л.П., Поликарпов А.П., Климовцова И.А.

Термомеханические свойства полилактидов // Вестник БГУ. Сер. 2. – 2007. – № 3. – С. 30 – 35.

5. *Белов Д.А. Влияние процессов радиационной и гидролитической деструкции на фазовые и релаксационные переходы в поли-L- и поли-D,L-лактидах // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2010. – № 1. – С. 40 – 43.*

Раздел 2. Радиационная полимеризация (1 занятие)

Занятие 5. Радиационная радикальная полимеризация и радиационная прививочная полимеризация

Расчет радиационно-химических выходов процесса радиационной полимеризации. Влияние различных факторов (поглощенной дозы, мощности поглощенной дозы излучения, температуры, давления, растворителя) на процесс радикальной радиационной полимеризации.

Радиационная прививочная полимеризация. Методы проведения прививочной полимеризации. Особенности структуры и свойств радиационно-привитых полимерных материалов.

Литература:

1. *Круль Л.П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. – Мн., Университетское, 1986. – 238 с.*
2. *Круль Л.П., Поликарпов А.П. Успехи в синтезе привитых материалов методами радиационной прививочной полимеризации // Успехи химии. – 1990. – Т.59, вып. 5. – С. 807 – 826.*