

Техническая информация

DOI: 10.32864/polymmattech-2018-4-4-85-90

УДК 537.533.9, 547.514.721

ВЛИЯНИЕ ОБЛУЧЕНИЯ УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОРИСТОГО ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА

М. Ю. КОЖАНОВА¹⁺, О. В. ЛИТВИНЕНКО¹, П. А. ХАХУЛИН², И. С. ГОЛУБЕНКО³

¹Дмитровградский инженерно-технологический институт, филиал НИЯУ МИФИ, ул. Куйбышева, 294, 433511, г. Дмитровград, Ульяновская обл., Россия

²Национальный исследовательский Томский политехнический университет, пр-т Ленина, 43а, корпус 2, 634034, г. Томск, Россия

³ООО «Резонанс Плюс», ул. Лермонтова, 30, 433000, г. Дмитровград, Ульяновская обл., Россия

Полидициклопентадиен — один из перспективных терморезистивных полимеров, технологии синтеза и переработки которого в настоящее время активно совершенствуются и внедряются на производстве. Цель работы — исследование механических свойств радиационно модифицированного пористого полидициклопентадиена. Технология радиационного модифицирования полимеров, при наличии соответствующего оборудования, отличается простотой и позволяет получить материалы с уникальными свойствами. Предварительно в лабораторных условиях, применяя PolyNIRE-технологию, синтезировали пористый полидициклопентадиен. Образцы из данного полимера облучали ускоренными электронами и исследовали их механические свойства. Установлено, что зависимость прочности при растяжении от поглощенной дозы имеет сложный характер. Рост прочности в диапазоне доз 10–40 кГр, может быть связан с преобладанием радиационного сшивания над деструкцией. При увеличении поглощенной дозы свыше 40 кГр материал преимущественно деструктурирует, и прочность снижается. На зависимости деформация–напряжение образца, облученного дозой 10 кГр, обнаружено плато в области деформаций 0,04–0,12 мм, которое, вероятно, обусловлено неоднородностями структуры макромасштаба, связанных с пористостью материала. Экспериментально обнаружено некоторое повышение прочности образцов, облученных дозой 20–40 кГр, до значения, характерного для необлученного образца. Таким образом, установлен режим облучения (20–40 кГр), при котором пористый полидициклопентадиен обладает улучшенными механическими свойствами. Для однозначного утверждения об эффективности радиационного модифицирования пористого полидициклопентадиена необходимы дополнительные исследования структуры, модулей упругости, теплофизических характеристик материала в зависимости от мощности дозы облучения.

Ключевые слова: PolyNIRE-технология, полидициклопентадиен, радиационное модифицирование, поглощенная доза, предел прочности, пористость.

EFFECT OF THE IRRADIATE WITH ACCELERATED ELECTRONS ON MECHANICAL PROPERTIES OF POROUS POLYDICYCLOPENTADIENE

M. YU. KOZHANOVA¹⁺, O. V. LITVINENKO¹, P. A. KHAKHULIN², I. S. GOLUBENKO³

¹Dimitrovgrad Engineering and Technological Institute of the National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Kuibyshev St., 294, 433511, Dimitrovgrad, Ulyanovskaya region, Russia

²National Research Tomsk Polytechnic University, Lenin Ave., 43a, building 2, 634034, Tomsk, Russia

³LLC «Resonance Plus», Lermontov St., 30, 433000, Dimitrovgrad, Ulyanovskaya region, Russia

⁺Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: IVIary.IVIatr@yandex.ru

Polydicyclopentadiene is one of the most promising thermosetting polymers, the synthesis, and processing technologies of which are currently being actively improved and commercialized. The purpose of the work is to study the mechanical properties of radiation-modified porous polydicyclopentadiene. The technology of radiation modification of polymers, with the presence of appropriate equipment, is simple and it allows to get materials with unique properties. Previously porous polydicyclopentadiene was synthesized using PolyHIPE-technology. Polymer samples were irradiated with accelerated electrons and the physicochemical properties were investigated. As a result of deformation-strength tests, the dependence of the tensile strength on the absorbed dose of radiation-modified polydicyclopentadiene was established. The dependence is complicated. Dependence growth in the range of 10–40 kGy may be associated with the predominance of radiation crosslinking over destruction. The material under study behaves as predominantly restructuring due to increase of the absorbed dose of more than 40 kGy. A study of the strain-stress dependence of a sample irradiated with a dose of 10 kGy revealed a plateau in the range of 0.04–0.12 mm, which is likely due to the heterogeneity of the macro-scale structure associated with the porosity of the material. The signs of restoration of the ultimate strength of the samples in the dose range of 20–40 kGy to the level of the non-irradiated sample are experimentally observed. Thus an irradiation regime (20–40 kGy) is established, when the porous polydicyclopentadiene has improved mechanical properties. For an unambiguous statement about the effectiveness of radiation modification of porous polydicyclopentadiene, additional studies of the structure, elastic moduli, and thermophysical characteristics of the material depending on the dose rate are needed.

Keywords: PolyHIPE-technology, polydicyclopentadiene, radiation modifying, absorbed dose, ultimate strength, porosity.

Введение

Одним из наиболее востребованных мономеров для получения терморезактивных полимеров и сырья для тонкого органического синтеза за рубежом стал дициклопентадиен (ДЦПД). Полидициклопентадиен (ПДЦПД), полученный из ДЦПД — терморезактивный сшитый полимер. Обладает уникальными свойствами: низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью к воздействию химических реагентов, а также механической устойчивостью при низких и высоких температурах [1]. Пористый ПДЦПД, полученный по PolyHIPE-технологии, является относительно новым и недостаточно исследованным полимером. Материалы, изготовленные по HIPEs-технологиям (HIPEs – High Internal Phase Emulsions [2]) — это вязкие, пастообразные эмульсии, внутренняя фаза которых (вода) обычно составляет более 70% от объема эмульсии и рассеивается в виде соразмерных однородных капель внутри непрерывной внешней фазы (мономер), образуя эмульсию типа вода-в-масле. Очевидно, что пористый ПДЦПД при всех своих достоинствах не может иметь более высокие показатели прочностных свойств, чем соответствующий монолитный материал. В то же время хорошо известно, что воздействие ионизирующего излучения на многие промышленные полимеры оказывает положительное влияние на их деформационно-прочностные свойства [3]. Поэтому не исключена принципиальная возможность экспериментально подобрать условия радиационного модифицирования ПДЦПД, которые в какой-то степени сгладят отрицательное влияние пористости структуры на его деформационно-прочностные свойства.

Цель работы — исследование механических свойств радиационно модифицированного пористого полидициклопентадиена.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований изготавливали образцы на базе терморезактопласта — полидициклопентадиена, который синтезировали, используя PolyHIPE-технологии. Для синтеза использовали следующие материалы. В качестве мономера — промышленный мономер дициклопентадиен («Hangzhou Uniwise International Co.Ltd.», Китай, 99%). В качестве антиоксиданта использовали антиоксидант фенольного типа агидол-1 («Sigma-Aldrich», Россия) [1]. Применяли также рутениевый катализатор «С-13 LT» (ООО «Сибур», Россия); в качестве стабилизатора эмульсии — блок-сополимер полипропиленгликоль-полиэтиленгликоль-полипропиленгликоль Pluronic L81 («Sigma-Aldrich», Россия). Материал синтезировали по следующей методике. В химическом реакторе при комнатной температуре (23 °С) в атмосфере азота смешивали мономер (20 мас.%), стабилизатор (в количестве 10% от объема мономера), антиоксидант (0,1 мас.% от массы мономера) и катализатор (в соотношении 1:10000 к объему мономера) в течение 1 ч в химическом реакторе. Затем в смесь в течение 1 ч капельно добавили дистиллированную воду (объемом 80% от объема мономера). Далее эмульсия полимеризовалась методом реакционно-инжекционного формования при 90 °С 2 ч, затем при 120 °С в течение 2 ч, образуя пористый материал ПДЦПД плотностью 1,03 г/см³. Образец для исследований вырезали из полученного ПДЦПД (лопатка тип 2, толщина — 2 мм) согласно ГОСТ 11262.

Для радиационного модифицирования использовали облучение материала ускоренными электронами. Выбор данного типа облучения обусловлен возможностью задания дозовой характеристики, лучшими геометрическими характеристиками поля, по сравнению с точечными источниками, и отсутствием возможной остаточной радиоактивности в отличие от реакторного облучения [4]. Облучение образцов проводили на импульсном линейном ускорителе «ИЛУ-6» (Институт ядерной физики СО РАН, Россия), имеющем диапазон рабочей энергии 1,2–2,5 МэВ, мощность пучка до 40 кВт при энергии 2 МэВ и до 20 кВт на верхней и нижней границах энергии [5].

Показатели механических свойств облученного материала определяли на испытательной машине «Zwick roell z2.5» («Zwick GmbH & Co. KG», Германия) при скорости растяжения 1 мм/мин в соответствии с ГОСТ 11262.

Поверхности полимерных образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на электронном микроскопе «LYRA3 SEM-FIB» («TESCAN, a.s.», Чехия) с интегрированной ионной колонной «SEM-FIB». Наблюдала поверхности реплик. Проводящий слой напыляли на установке для термического вакуумного напыления «PVD-75» («Kurt J. Lesker», США).

Образцы облучали при комнатной температуре, атмосферном давлении 760 мм.рт.ст. в среде азота. Энергия ускоренных электронов составила 1,8 МэВ, а мощность дозы — 1,1 кГр/с. Для контроля распределения поглощенной дозы по толщине образца использовали дозиметры

«СО ПД (Ф)-5/150» (НПО «ВНИИФТРИ», Россия).

Анализ экспериментальных данных

Материал облучали в диапазоне доз до 300 кГр. Однако образцы, облученные дозами выше 120 кГр, рассыпались из-за повышенной хрупкости. Образец, облученный дозой 120 кГр, разрушился по той же причине в процессе его установки в зажимы разрывной машины. На рис. 1, представлены результаты механических испытаний. Из графика видно, что зависимость носит сложный характер. Она имеет начальный участок резкого роста прочности с достижением максимума при 40 кГр и последующим падением прочности.

Как известно [3], при облучении в материале происходит два взаимно противоположных процесса — радиационное сшивание и деструкция молекул полимера. Преобладание деструкции над сшиванием фиксируется по значительному снижению усилия, необходимого для разрушения. В диапазоне доз от 20 кГр до 40 кГр наблюдается рост напряжения растяжения так, что значения для необлученного образца и облученного дозой 40 кГр практически совпадают. Это можно объяснить неким балансом процессов сшивания и деструкции. Очевидно, что необходимы дальнейшие исследования в области этих доз для однозначной трактовки зависимости.

Для образца, облученного дозой 10 кГр, зависимость деформация–напряжение представлена на рис. 2. Плато в области 0,04–0,12 мм можно объяснить, исходя из следующего. Во-первых, при

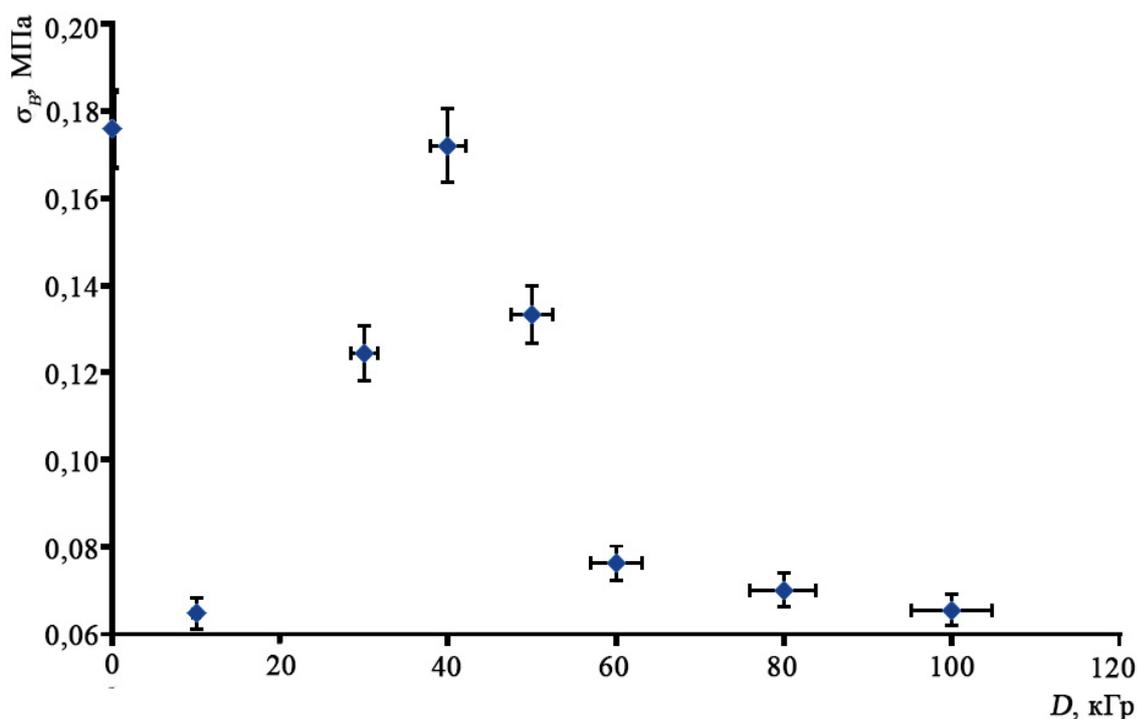


Рисунок 1 — Зависимость прочности при растяжении (σ_B) материала от дозы облучения (D)
Fig. 1 — The dependence of the tensile strength tensile (σ_B) material on the dose of the irradiate (D)

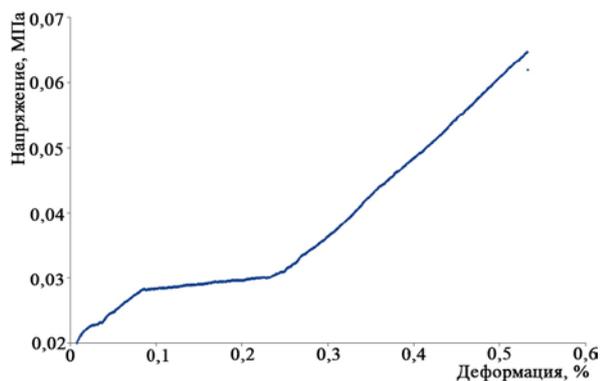


Рисунок 2 — Зависимость деформация–напряжение образца, облученного дозой 10 кГр

Fig. 2 — Deformation–stress dependence of a sample irradiated with 10 kGy

удлинении образца в указанном диапазоне деформаций в области разрыва наблюдали скопление микротрещин или микропор, которые при увеличении приложенной силы облегчают разрыв. Во-вторых, возможно появление области текучести в диапазоне 0,04–0,12 мм. Однако проявление текучести маловероятно, так как ПДЦПД является термореактивным материалом, и с ростом нагрузки хрупко разрушается [6].

С целью установления изменения пористости материала в процессе облучения поверхности использовали метод СЭМ. Изображения поверхностей, представленные на рис. 3, свидетельствуют, что облучение ПДЦПД ускоренными электронами оказывает значительное влияние на его пористую структуру. Однако, получение достоверных данных о пористости материала, ее зависимости от поглощенной дозы требует дополнительных исследований.

При исследовании изменения прочности при растяжении образца, облученного дозой 50 кГр, обнаружены сбои скорости деформации при испытании. Зависимость изменения напряжения от деформации представлена на рис. 4.

Вид диаграммы растяжения по характеру кривой похож на диаграмму растяжения полимера с плотной сетчатой структурой, где под действием нагрузки возникает упругая и высокоэластическая деформация, пластическая отсутствует [7]. Однако, для данного конкретного случая разрушение происходит после скачкообразной ступенчатой деформации (рис. 4).

Предположительно причиной изменения скорости деформации помимо поэтапного выскальзывания образца из зажимов испытательной

машины в процессе его растяжения, может быть гетерогенность материала в макро-масштабе. Однако, такое поведение не характерно для всей зависимости. Так как макро-деформация формируется скачками разного уровня, можно предположить, что на участке 0,6–0,8 мм высота скачков деформации зависит от неоднородностей структуры макромасштаба. Скачкообразная зависимость наблюдается при облучении образцов во всем диапазоне доз. При 50 кГр данный эффект представлен наиболее ярко. Таким образом, целесообразно для установления истинных причин такого эффекта провести дополнительные исследования именно для этого образца.

При сопоставлении зависимостей деформация–напряжение (рис. 5) для облученного дозой 50 кГр и необлученного образцов видно, что при облучении прочность падает на 27,8%. Особенностью зависимостей облученных образцов является скачкообразное, ступенчатое изменение деформации. При облучении дозой 40 кГр прочность падает всего на 5%, по сравнению с необлученным образцом.

В таблице предоставлены максимальные значения деформации и напряжения, полученные экспериментально в результате проведенных испытаний. Сравнивая результаты измерений, можно сделать вывод о том, что в диапазоне доз 30–50 кГр значения деформационно-прочностных характеристик наиболее близки к значениям для необлученного образца. В области облучения выше 50 кГр наблюдается значительное ухудшение обоих показателей.

Выводы

Установлено, что зависимость прочности от дозы имеет сложный характер. Рост прочности в диапазоне от 10 кГр до 40 кГр может быть связан с преобладанием процесса сшивания над деструкцией. При дальнейшем увеличении поглощенной дозы до 50 кГр и выше полидициклопентадиен преимущественно деструктурирует, что сопровождается снижением его деформационно-прочностных характеристик.

Обозначения

ДЦПД — дициклопентадиен; ИЛУ — импульсный линейный ускоритель; ПДЦПД — полидициклопентадиен; D , кГр — поглощенная доза; Δl , мм — максимальные значения деформации при растяжении; σ_B , МПа — прочность при растяжении.

Таблица — Максимальные значения деформации Δl и напряжения σ_B образцов, облученных различными дозами D
Table — Maximum values of deformation Δl and stress σ_B of samples irradiated with various doses D

D , кГр	0	10	30	40	50	60	80	100
σ_B , МПа	0,18	0,06	0,12	0,17	0,13	0,08	0,07	0,07
Δl , мм	2,23	0,26	1,03	0,95	0,91	0,42	0,39	0,27

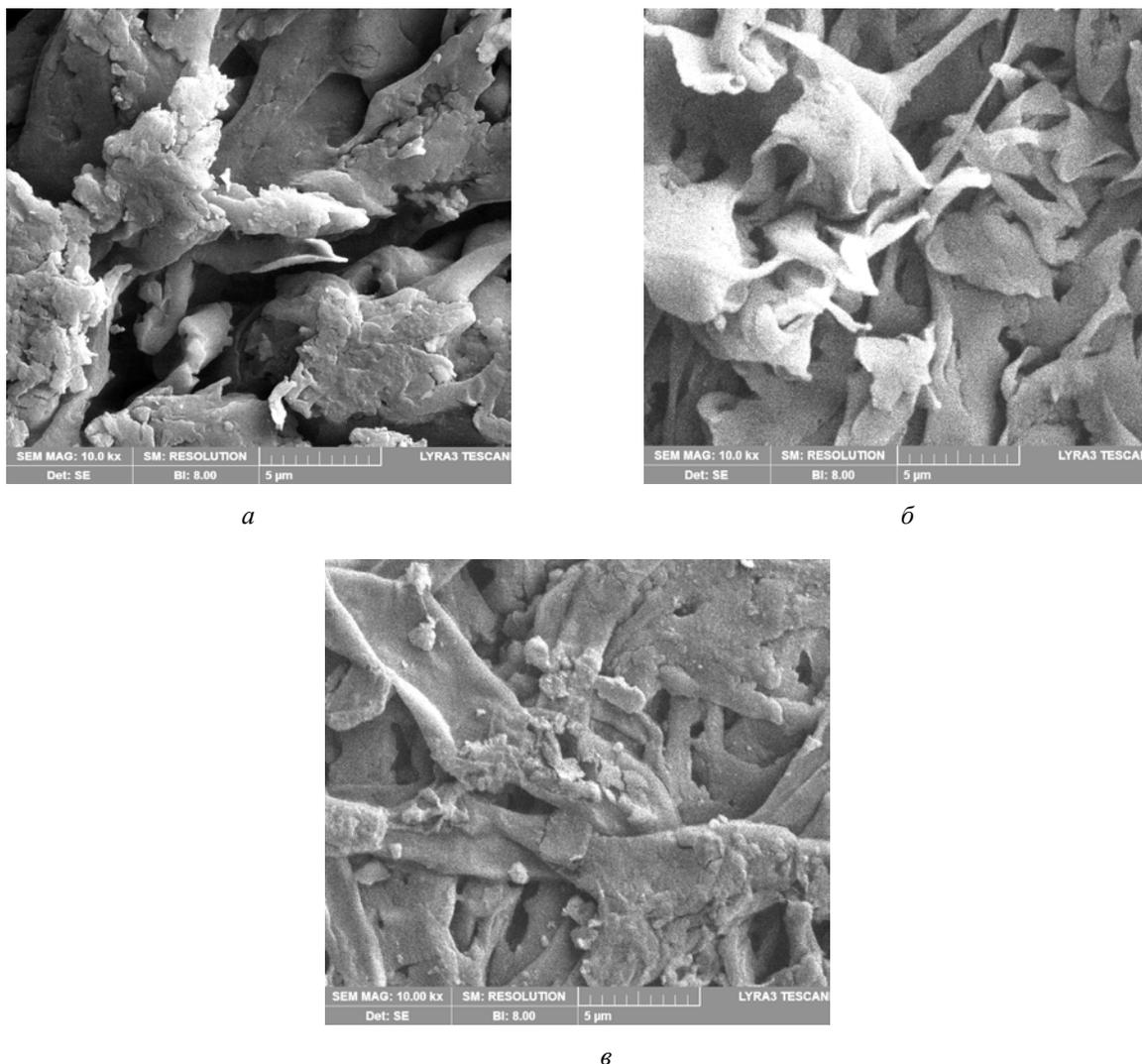


Рисунок 3 — Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: *a* – поверхность необлученного образца; *б* – поверхность образца, облученного дозой 10 кГр; *в* – поверхность образца, облученного дозой 30 кГр
 Fig. 3 — Images of surfaces of a porous polydicyclopentadiene: *a* – the surface of an unirradiated sample; *б* – the surface of the sample irradiated with 10 kGy; *в* – the surface of the sample irradiated with 30 kGy

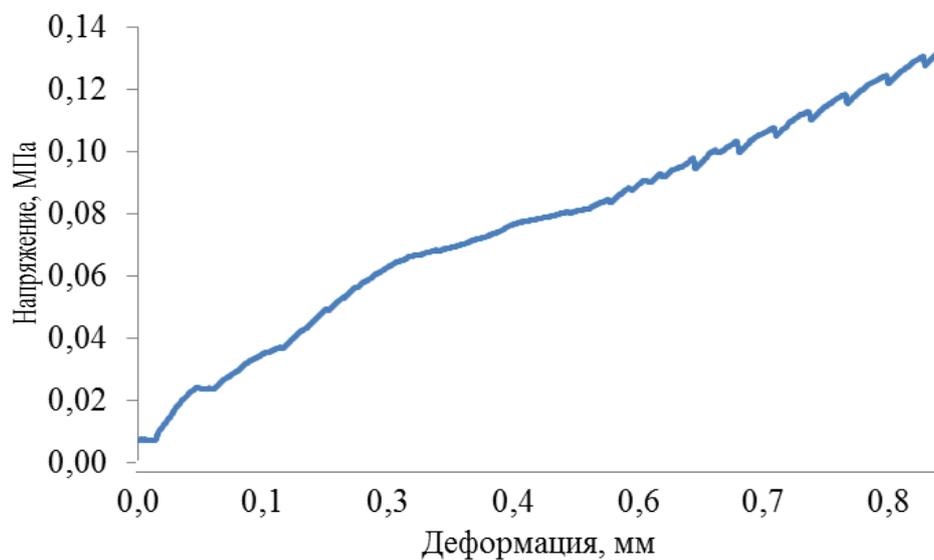


Рисунок 4 — Зависимость напряжения от деформации образца облученного дозой 50 кГр
 Fig. 4 — The dependence of the stress on the strain of the sample irradiated with 50 kGy

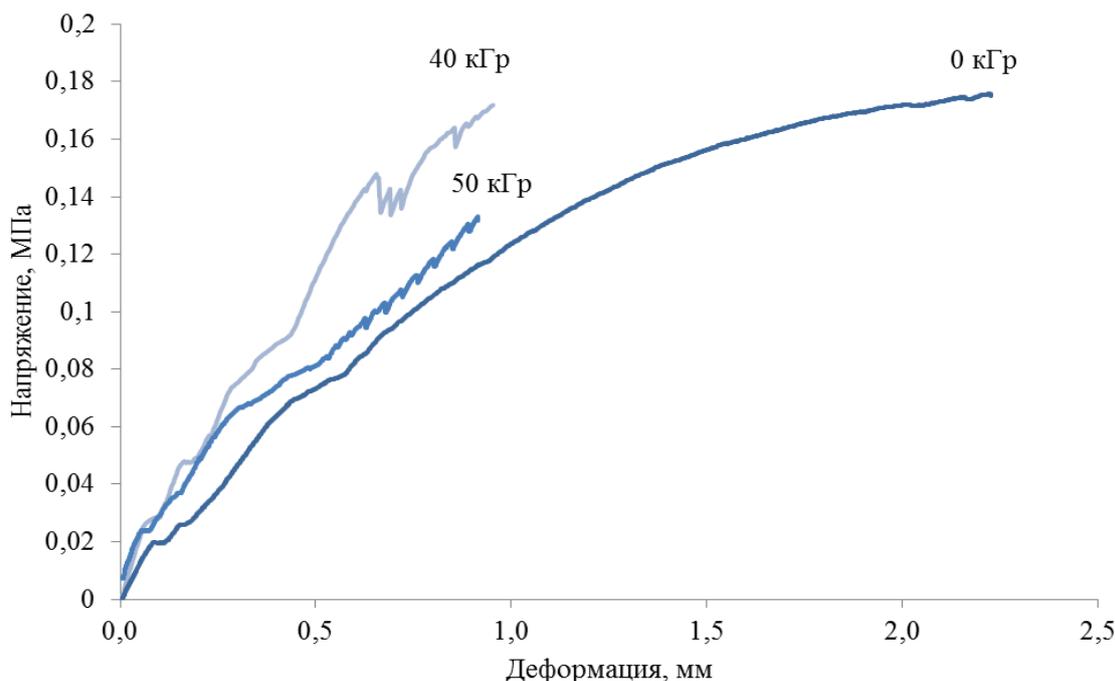


Рисунок 5 — Зависимости напряжения от деформации облученных и необлученного образцов
Fig. 5 — Stress versus deformation of irradiated and non-irradiated samples

Литература

1. Русаков Д. А., Короткова Е. И., Ляпков А. А., Славгородская О. И., Донцов Ю. В. Исследование динамики процесса окисления дидециклопентадиена с различными стабилизирующими добавками методом ИК-спектроскопии // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8–3. С. 700–703.
2. Kovačić S., Preishuber-Pflügl F., Slugovc C. Macroporous Polyolefin Membranes from Dicyclopentadiene High Internal Phase Emulsions: Preparation and Morphology Tuning // *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, vol. 299, no. 7, pp. 843–850.
3. Пьянков Г. Н., Мелешевич А. П., Ярмилко Е. Г., Кабакчи А. М., Омелченко С. И. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев: Техника, 1969. 232 с.
4. Матросова М. Ю., Литвиненко О. В. Аргументация необходимости облучения полимерных материалов с помощью ускорителя // *Всероссийский форум научной молодежи «Богатство России»* (Москва, 06–08 декабря 2017 г.): сборник докладов / Министерство образования и науки Российской Федерации, Московский государственный технический университет имени Н. Э. Баумана. Москва: МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2018. С.168–169.
5. Ауслендер В. Л., Безуглов В. В., Брязгин А. А., Воронин Л. А., Горбунов В. А., Коробейников М. В., Нехаев В. Е., Панфилов А. Д., Подобаев В. С., Ткаченко В. О., Тувик А. А., Факторович Б. Л. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства Института ядерной физики им. Будкера // *Вестник НГУ. Серия Физика*. 2006. Т. 1. Вып. 2. С. 89–96.
6. Федотов А. К., Анишик В. М., Тиванов М. С. *Физическое материаловедение: учеб. пособие: в 3 ч. Ч. 3. Материалы энергетики и энергосбережения*. Минск: Вышэйшая школа, 2015. 463 с.
7. Лахтин Ю. М., Леонтьева В. П. *Материаловедение*. М.: Машиностроение, 1990. 528 с.

References

1. Rusakov D. A., Korotkova E. I., Ljapkov A. A., Slavgorodskaja O. I., Doncov Ju. V. Issledovanie dinamiki processa oksisenija diciklopentadiena s razlichnymi stabilizirujushimi dobavkami metodom IK-spektrometrii [The study of the dynamics of the oxidation of Dicyclopentadiene with various stabilizing additives by the method of IR-spectrometry]. *Fundamental'nye issledovanija*, 2013, no. 8–3, pp. 700–703.
2. Kovačić S., Preishuber-Pflügl F., Slugovc C. Macroporous Polyolefin Membranes from Dicyclopentadiene High Internal Phase Emulsions: Preparation and Morphology Tuning. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2014, vol. 299, no. 7, pp. 843–850.
3. Pyankov G. N., Meleshevich A. P., Yarmilko E. G., Kabakchi A. M., Omelchenko S. I. *Radiacionnaja modifikacija polimernyh materialov* [Radiation modification of polymeric materials]. Kiev: Tehnika Publ., 1969. 232 p.
4. Matrosova M. Ju., Litvinenko O. V. Argumentacija neobhodimosti obluchenija polimernyh materialov s pomoshh'ju uskoritelja [Arguments of the need for irradiation of polymeric materials using an accelerator]. *Vserossijskij forum nauchnoj molodezhi "Bogatstvo Rossii"* [All-Russia Forum of Scientific Youth "Wealth of Russia"]. Moscow, 2018, pp.168–169.
5. Auslender V. L., Bezuglov V. V., Brjazgin A. A., Voronin L. A., Gorbunov V. A., Korobejnikov M. V., Nehaev V. E., Panfilov A. D., Podobaev V. S., Tkachenko V. O., Tuvik A. A., Faktorovich B. L. Impul'snye linejnye uskoriteli elektronov serii ILU proizvodstva Instituta jadernoj fiziki im. Budkera [Pulsed linear electron accelerators of the ILU series produced by the Institute of Nuclear Physics. Budker]. *Vestnik NGU. Cerija Fizika*, 2006, vol. 1, no. 2, pp. 89–96.
6. Fedotov A. K., Anishhik V. M., Tivanov M. S. *Fizicheskoe materialovedenie. Ch. 3*. [Physical Materials. Part 3.]. Minsk: Vyshejschaja shkola Publ., 2015. 463 p.
7. Lahtin Ju. M., Leont'eva V. P. *Materialovedenie* [Materials Science]. Moscow: Mashinostroenie Publ., 1990. 528 p.

Поступила в редакцию 15.05.2018