

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОЗЫ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ДЕФОРМАЦИЮ МАЙЛАРОВЫХ ПЛЕНОК С УЧЕТОМ ПРОЦЕССОВ ДЕСТРУКЦИИ И СШИВАНИЯ

А.И. КУПЧИШИН^{1,2}, Б.Г. ТАИПОВА¹, В.М. ЛИСИЦЫН³, М.Н. НИЯЗОВ¹

¹Казахский национальный педагогический университет им. Абая

²Казахский национальный университет им. аль-Фараби,

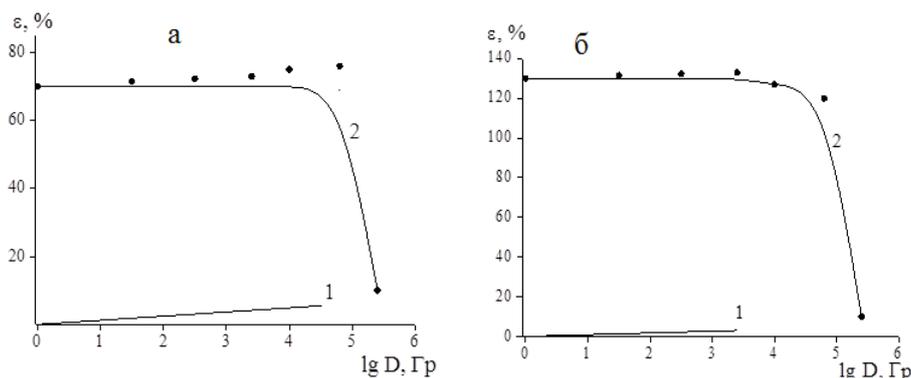
³Национальный исследовательский Томский политехнический университет

E-mail: marat--90@mail.ru

Механизм влияния высокоэнергетических частиц на высокомолекулярные соединения в конденсированном состоянии характеризуется наличием физических и химических стадий. Наиболее значительные структурные изменения свойств полимеров обусловлены необратимыми процессами структурирования и деструкции. Эти процессы обычно осуществляются одновременно, а преобладание одного из них зависит от структуры материала, характера присутствующих веществ в системе и условий облучения. Становится возможным решение не только вопросов прогнозирования поведения конструкционных полимеров в полях ионизирующего излучения, но и целенаправленное создание материалов с заранее заданными свойствами [1].

Объектом исследования является промышленная полиэтилентерефталатная пленка производства США (типа *Maylar*) в виде полосок шириной 5 мм, рабочей длиной 50 мм, толщиной 100 мкм. Облучение образцов производилось на воздухе на ускорителе электронов типа ЭЛУ-6 при 20 °С с энергией 4 МэВ, плотностью тока 0,5 мкА/с, длительностью импульсов 5 мкс при частоте их повторения 200 Гц. Поглощенные дозы (D) составляли – 0 – $3 \cdot 10^5$ кГр. Одноосное растяжение осуществлялось на компьютеризированной разрывной машине типа РМУ-0,05-1 со скоростью раздвижения зажимов $36,09 \pm 0,05$ мм/мин., при температуре 20 ± 2 °С, относительной влажности воздуха (45 ± 5) %.

Получено, что с увеличением D (Рисунок 1а, б) до 10^4 Гр для температур 293 и 473 К относительное удлинение сначала медленно растет и при $D \sim 10^6$ Гр резко падает до 0. До 10^4 Гр для температур 293 и 473 К для пленки *Майлар* преобладают процессы сшивания, а дальнейшее увеличение дозы ведет к деструкции материала (кривые 1 и 2). С ростом T ε растет. Для интервала доз 0 – $2 \cdot 10^4$ Гр относительное удлинение при $T = 473$ К больше в 1,93 раза чем при $T = 293$ К.



а – 293; б – 473 К; точки – эксперимент; 1 – сшивающая составляющая; 2 – составляющая деструкции

Рисунок 1 – Зависимость деформации от дозы электронного облучения при различных температурах пленок типа *Майлар*

Зависимость ε от D представлена в виде [2]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2, \quad \varepsilon_1 = \varepsilon_0 \exp\left(-\frac{D}{D_0}\right); \quad \varepsilon_2 = aD,$$

где ε_0 – максимальное значение деформации материала до облучения; a – коэффициент, характеризующий сшивание. Причем сшивание учитывается линейной, а деструкция – экспоненциальной функцией. (Рисунок 1а, б, кривые 1 и 2). Для пленки типа Майлар составляющая сшивания незначительна и равна $\sim 5\%$. Облучение полимеров влияет на процессы сшивания и деструкции, образуя химически ненасыщенные связи и газообразные продукты. При этом происходит разрыв химических связей C-C в основной и боковой цепи макромолекулы, а также связей C-O, C-H, C-N, C-F, C-Cl, Si-C, C-S. Майлар обладает сложным гетерогенным строением. При облучении материала поглощенная энергия вызывает одновременные разрывы в основном C-C- и C-H- связях. Для структурирующих полимеров характерна рекомбинация значительной части разорванных C-C- связей и в итоге преобладают разрывы C-H- связей. Процесс разрушения состоит из возникновения и роста трещин, в полимере причиной возникновения первичных трещин являются тепловые флуктуации, приводящие к резкому возрастанию кинетической энергии отдельных атомов, и как следствие – происходит разрыв химической связи в основной цепи полимера. Для высокоэластичных полимеров при разрушении наряду с разрывом химических связей имеет место выкалывание одной части образца из другой, сопровождающееся разрывом межмолекулярных связей [1]. Отметим, что увеличение температуры до 473 К приводит к росту деформации на 90 %, но при этом процент процессов сшивания уменьшается (Рисунок 1). При очень больших дозах остаются фрагменты установочных слабосвязанных между собой элементов усугубляемых действием температуры. Это связано со слабым боковым разветвлением полимерной цепи ПЭТФ. При этом увеличивается число проходных молекул и нарушается механизм их развертки из сшитых систем. Для деструктирующих полимеров быстрая рекомбинация разорванных концов цепи затруднена, в них радикалы за счет реакции диспропорционирования стабилизируются, образуя две устойчивые концевые группы, которые и фиксируют акт деструкции. Конкурирующие процессы структурирования и деструкции определяются в конечном счете скоростью рекомбинации разрыва связей.

Из проведенных исследований следует: 1. При воздействии температуры, облучения и статической нагрузки на пленки типа Майлар усиливаются процессы сшивания и деструкции. Преобладание процессов структурирования наблюдается до доз 10^4 Гр для температур 293 и 473 К. Дальнейший рост дозы облучения до 10^6 Гр увеличивает вероятность разрыва химических и межмолекулярных связей, связанных с выкалыванием одной части образца из другой, сопровождающееся разрывом, со слабым боковым разветвлением полимерной цепи ПЭТФ. При этом нарушается механизм развертки молекул из сшитых систем. 2. С ростом температуры облученного материала деформация сильно возрастает, но процесс сшивания уменьшается, что связано с неустойчивостью фрагментов установочных слабосвязанных между собой элементов, усугубляемых действием температуры. Тепловые флуктуации приводят к резкому возрастанию кинетической энергии отдельных атомов, и как следствие происходит разрыв химической связи в основной цепи полимера.

3. Предложена обобщенная модель зависимости деформации от дозы электронного облучения, учитывающая конкурирующие процессы сшивания и деструкции. Получено, что процесс сшивания описывается линейной функцией, а деструкции – экспоненциальной.

Список литературы

1. Зуев В.В., Успенская М.В., Олехнович А.О. Физика и химия полимеров/ Учеб. пособие. – СПб.: СПбГУ ИТМО, 2010. – 45 с.
2. Kupchishin A.I., Taipova B.G., Kupchishin A.A., Voronova N.A., Kirdyashkin V.I., Fursa T.V. Catastrophic models of materials destruction// Material Science and Engineering 110 012037. – 2016. – P. 1 – 5.