

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА

УДК 541(64+15):547.514:539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА, ОБЛУЧЕННОГО ЭЛЕКТРОННЫМ И γ -ИЗЛУЧЕНИЕМ

© 2021 г. М. Ю. Кожанова^{a,*}, О. В. Литвиненко^b, А. А. Ляпков^c, И. С. Голубенко^d

^a Государственный научный центр Научно-исследовательский институт атомных реакторов
433510 Ульяновская область, Димитровград, Западное ш., 9, Россия

^b Димитровградский инженерно-технологический институт —
филиал Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ»
433511 Ульяновская область, Димитровград, ул. Куйбышева, 294, Россия

^c Национальный исследовательский Томский политехнический университет
634034 Томск, пр. Ленина, 43а, корп. 2, Россия

^d Общество с ограниченной ответственностью «Резонанс Плюс»
Ульяновская обл., Димитровград, Мелекесский район, с. Никольское-На-Черемшане, ул. Лермонтова, 30, Россия

*e-mail: IVIary.IVIatr@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2020 г.

После доработки 03.06.2020 г.

Принята к публикации 28.06.2020 г.

Исследованы деформационно-прочностные свойства полидициклопентадиена, синтезированного метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, в зависимости от поглощенной дозы и вида излучения. Зависимость предела прочности от поглощенной дозы имеет сложный характер. Обнаружены признаки восстановления предела прочности полидициклопентадиена в области доз 0.4 и 0.7 МГр до значения для необлученного образца. Предел прочности облученного при дозе 0.5 МГр образца снижается не более, чем на 12% по сравнению с необлученным образцом. Остальные изменения прочности остаются в пределах 6.0–0.5%. Полидициклопентадиен в целом ведет себя как преимущественно радиационно-стойкий. Независимо от вида (электронного или γ -) излучения и способа изготовления, полидициклопентадиен имеет способность сшиваться под облучением. Предложена гипотеза, объясняющая протекающие процессы в структуре материала.

DOI: 10.31857/S2308112021010041

Интенсивное развитие органической химии привело к большому многообразию веществ, способных выступать в качестве мономеров, пригодных для получения полимеров различного назначения. Одним из самых новых, современных и универсальных способов получения полимеров является метатезисная полимеризация с раскрытием кольца (Ring Opening Metathesis Polymerization — ROMP) [1–4]. В качестве мономеров для ROMP-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и другие. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [5].

Полимеры на основе циклооктена, норборнена и дициклопентадиена (ЦПД), полученные методом метатезисной полимеризации с раскрытием цикла уже выпускаются промышленностью

[6]. Мономер полидициклопентадиена (ПЦПД) следует рассматривать как наиболее востребованный и доступный из трех мономеров, поскольку он образуется как побочный продукт пиролиза бензина и в основном извлекается из фракции пиролиза C_5 – C_{10} [7, 8]. Благодаря своей низкой стоимости и высокой реакционной способности он стал очень привлекательным сырьем и широко используется в промышленности. Этот термореактивный материал, применяемый в качестве конструкционного пластика, обладает рядом преимуществ: высокими прочностными свойствами в широком диапазоне температур, химической стойкостью и низкой плотностью [9, 10]. Комплекующие различные формы и размеров могут быть изготовлены из ПЦПД, что позволяет использовать этот полимер в машиностроении, химическом производстве и строительстве.

В ходе метатезисной полимеризации ПЦПД приобретает сшитую структуру [11]. Сшитые по-

лимеры получают полимеризацией или поликонденсацией полифункциональных мономеров или олигомеров, а также сшиванием сформированных полимерных цепей, т.е. образованием поперечных связей между линейными и разветвленными макромолекулами.

Сшивание осуществляется по реакционноспособным группам полимера или (и) под действием сшивающих агентов, а также ионизирующих излучений. Полимерные материалы могут быть подвержены радиационно-индуцированной полимеризации в результате облучения [12]. При взаимодействии ионизирующего излучения с полимерным материалом помимо сшивания наблюдается еще радиационная деструкция.

Радиационная деструкция может быть вызвана жестким ионизирующим излучением (γ -, n -излучением), а также ускоренными электронами и ионами. Основной процесс, происходящий в веществе при облучении, — отщепление водорода и небольших боковых групп. Однако из-за высокой концентрации свободных радикалов в относительно небольших участках вещества деструкция данного типа сопровождается сшиванием макромолекул, в большинстве случаев преобладающим над самой деструкцией [13].

Любой вид излучения при взаимодействии с материалом производит глубокие структурные изменения, связанные с преобладанием процесса радиационного сшивания или деструкции молекул полимера, которые определяют улучшение или ухудшение прочностных характеристик после облучения.

В связи со сказанным выше целью настоящей работы является исследование зависимости деформационно-прочностных свойств облученного ускоренными электронами и γ -излучением ПЦПД.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования физико-механических свойств полимера, синтезированного по методике, представленной ниже, было выбрано два варианта облучения материала: электроны высоких энергий и γ -излучение. Выбор облучения обусловлен их характерными преимуществами. Облучение ускоренными электронами отличается возможностью задания дозовой характеристики, лучшими геометрическими характеристиками поля по сравнению с точечными источниками и отсутствием возможной остаточной радиоактивности в отличие от реакторного облучения [14]. Облучение образцов электронами высоких энергий проводили на импульсном линейном ускорителе ИЛУ-6. Этот тип ускорителей имеет 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 [15]. Облучение γ -излучением обосновано тем, что данный вид излучения больше применяется на различных предприятиях с целью дальнейшего использования результатов исследования в практической области. Облучение γ -излучением проводили источником с энергией фотонов 1.3 МэВ, мощностью 2.5 МэВ/ч в течение 17 суток.

Материалы и методы

Были изготовлены образцы на базе ПЦПД. Для проведения полимеризации брали алюминиевую форму, состоящую из двух частей. Нагревание осуществлялся циркуляцией по патрубкам теплоносителя — силиконового масла ПМС-100, поступающего из двух термостатов отдельно в верхнюю (ВТ-5-2, ТЕРМЕКС-2, Россия) и нижнюю часть (Julabo SE-12, Германия) полимеризационной формы.

Эндо-изомер дициклопентадиена (“Hangzhou Uniwise International Co., Ltd.”) с содержанием основного вещества 99% очищали от стабилизатора дистилляцией при пониженном давлении ~6.6 кПа и подвергали тримеризации при 160°C в течение 2 ч. Реакционную массу для полимеризации готовили следующим образом. ЦПД с содержанием тримера ~6–8% смешивали с 0.1% по массе антиоксиданта Агидол-1 и вносили дозатором раствор катализатора Ховейды–Граббса II [16] в толуоле. Соотношение катализатора к мономеру было стабильным и составляло 1 : 15000. Все операции с мономером осуществлялись в боксе (MBraun LabStar) с инертной атмосферой. После приготовления мономерной смеси ее заливали в форму, где при определенных температурных режимах проходила метатезисная полимеризация с получением твердых пластин. Из полученных пластин размером 300 × 400 × 5 мм изготавливали образцы для испытаний фрезерованием на станке “Roland EGX-350 Desktop Engraver” (тип 5 согласно ГОСТ 11262-80 (ISO R527)).

Исследование изменения физико-механических свойств облученного полимерного материала проводили на испытательной машине “Zwick roell z2.5” (“Zwick GmbH & Co. KG”, Германия) с установленной скоростью растяжения 1 мм/мин. Перед испытанием образцы кондиционировали при 23 ± 2°C и значении относительной влажности 50 ± 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые образцы ПЦПД облучали пучком ускоренных электронов, энергия которых составила 1.8 МэВ, а мощность дозы 1.1 кГр/с. Диапазон доз облучения был задан 0–0.7 МГр.

На рис. 1 показана аппроксимирующая кривая, которая свидетельствует о незначительном

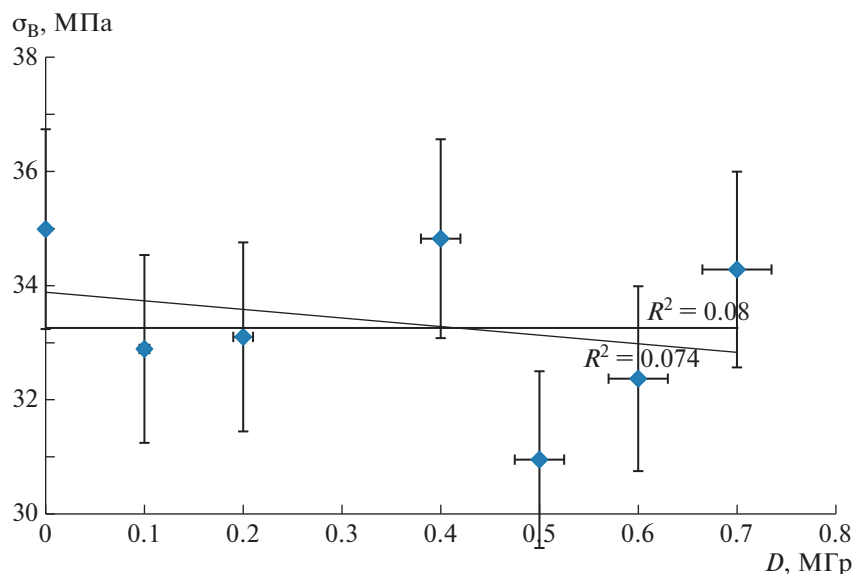


Рис. 1. Зависимость предела прочности σ_B при растяжении материала от дозы D . Указана аппроксимирующая кривая. Цветные рисунки можно посмотреть в электронной версии.

снижении предела прочности и восстановлении до первоначальных величин; в пределах погрешности можно утверждать о радиационной стойкости материала. Характерно восстановление предела прочности с достижением минимума при 0.4 МГр, затем снижение при 0.5 МГр и восстановление при 0.7 МГр.

В диапазоне доз 0–0.2 МГр наблюдается преобладание деструкции (рис. 1), что приводит к снижению усилия для разрушения образца с ростом дозы облучения. Однако при дозе 0.4 МГр предел прочности восстанавливается до первоначального значения. Затем происходит резкий спад прочностных характеристик материала при дозе, равной 0.5 МГр, с восстановлением до 98% от первоначального значения предела прочности. Ранее полученная зависимость предела прочности от дозы для ПЦПД, изготовленного по poly-NIRE-технологии, также свидетельствует о способности материала восстанавливать прочностные характеристики [17–19]. В интервале доз 0.2–0.4 МГр наблюдается рост напряжения растяжения, так что значение для необлученного образца и образца, облученного дозой 0.4 МГр, практически совпадает.

Как известно [20], при облучении материала в структуре происходят два взаимно противоположных процесса – радиационное сшивание и деструкция молекул полимера. Преобладание деструкции над сшиванием фиксируется в диапазонах 0–0.2 и 0.4–0.6 МГр по значительному снижению усилия, необходимого для разрушения образца. Для доз 0.4 и 0.7 МГр увеличение значения предела прочности можно объяснить неким балансом радиационной сшивки и деструкции.

При сопоставлении зависимостей напряжение–удлинение для необлученного образца и облученных дозами 0.1–0.7 МГр образцов (рис. 2) максимальное снижение предела прочности составило 30.9 МПа для образца, облученного дозой 0.5 МГр, что на 12% ниже, чем для необлученного образца. Остальные значения отличны от первоначального в пределах 0.5–6.0%.

Для образцов, облученных дозой 0.1–0.2 МГр, характерно увеличение разрывного удлинения и небольшое снижение предела прочности. Это можно объяснить тем, что образуется недостаточное количество сшитых молекул, но вследствие появления новых соединений получается некое укрепление “исходных” цепей. Для всего диапазона облучения явно меняется угол наклона кривых, что может свидетельствовать об изменении упругости материала (рис. 3). Видно, что значения модуля упругости относительно низкие [21].

В результате анализа полученных экспериментальных данных была предложена гипотеза, объясняющая протекающие процессы в структуре материала, которая изложена ниже.

Снижение прочности материала в диапазоне доз 0.1–0.2 МГр может быть объяснено тем, что поглощенная доза обеспечивает разрушение части химических связей по всему объему материала в случайных местах, но недостаточна для образования необходимого количества поперечных сшивок для упрочнения материала. Соответственно аморфная структура полимерной сетки становится чуть более рыхлой, следовательно, пластичность материала возрастает, а жесткость и модуль Юнга снижаются.

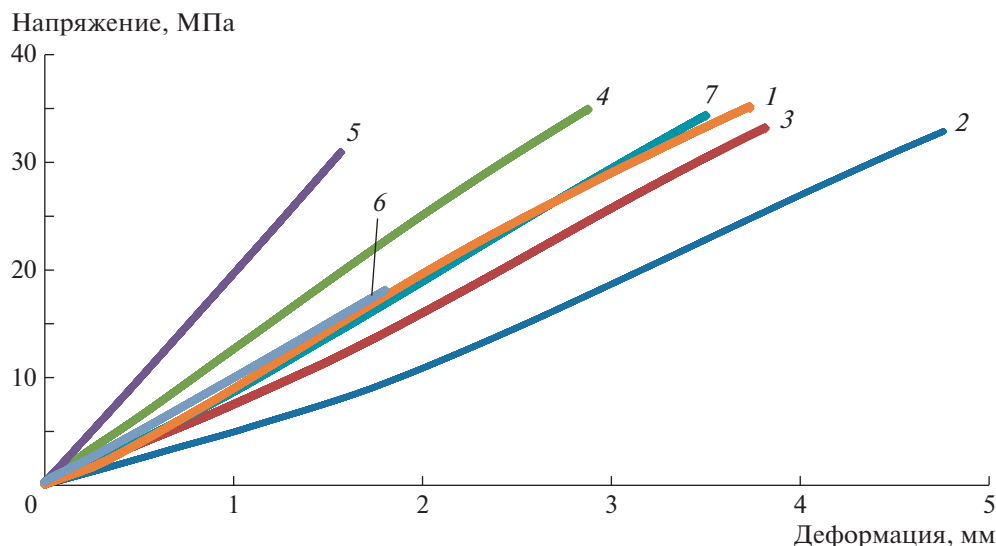


Рис. 2. Зависимости напряжения от удлинения для образцов, облученных ускоренными электронами, и необлученных образцов. Доза облучения 0 (1), 0.1 (2), 0.2 (3), 0.4 (4), 0.5 (5), 0.6 (6) и 0.7 МГр (7).

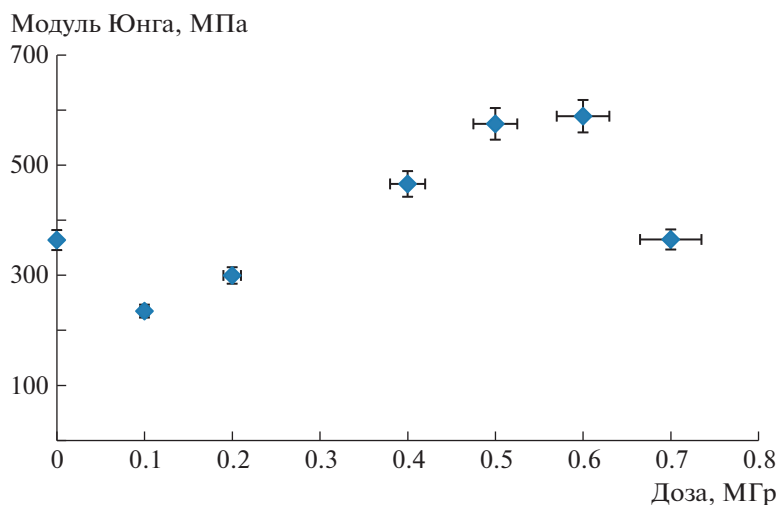


Рис. 3. Зависимость модуля упругости полидициклопентадиена от поглощенной дозы.

При повышении поглощенной дозы до 0.4 МГр вследствие увеличения времени облучения наблюдается рост прочностных характеристик материала, поскольку, несмотря на процесс деструкции материала, энергия электронов становится достаточной для образования поперечных жестких сшивок. Данный эффект влияет на пластичность, снижая ее. При этом увеличиваются жесткость и упрочнение.

При дальнейшем повышении поглощенной дозы до 0.5–0.6 МГр образование жестких сшивок может не приводить к упрочнению, так как увеличение сшитой части в материале позволяет ионизирующему излучению разрушать образованные в результате облучения связи. Начинается

восстановление пластичности. Скорость возрастания жесткости со временем снижается.

При поглощенной дозе, равной 0.7 МГр, процессы взаимодействия излучения с материалом становятся стационарными. Скорость разрушения жестких сшивок сравнивается со скоростью их образования, что приводит к восстановлению прочности и пластичности до первоначальных значений. Жесткость начинает снижаться.

Очевидно, что вид излучения имеет непосредственное влияние на изменение характеристик материала под облучением. При прохождении заряженной частицы через вещество она теряет свою энергию в актах упругих и неупругих взаимодействий. В результате часть энергии расходу-

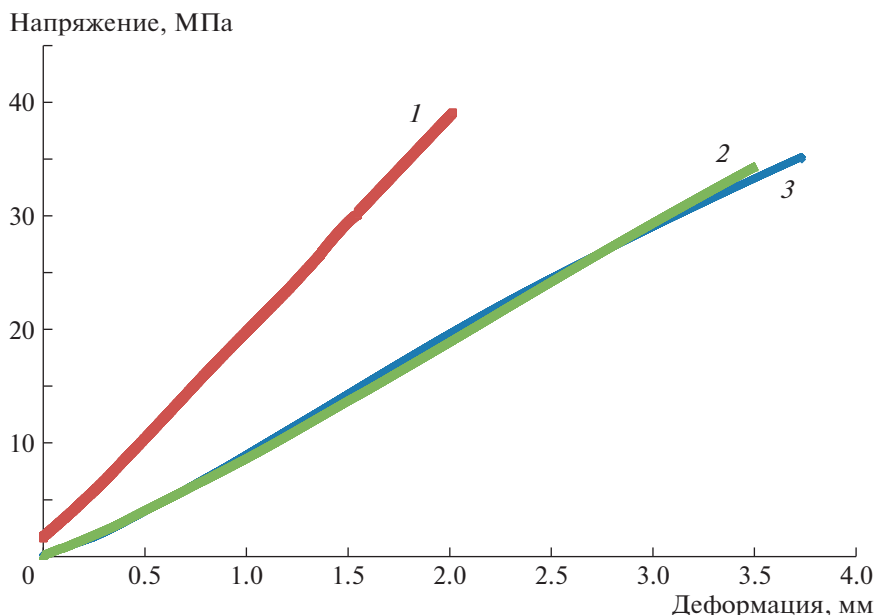


Рис. 4. Зависимости напряжения от деформации для образцов, облученных γ -излучением D_γ (1), облученных ускоренными электронами D_e (2) и необлученных образцов (3). Доза облучения 1.02 (1), 0.7 (2) и 0 МГр (3).

ется на ионизацию и возбуждение атомов среды, а часть — на тормозное излучение.

Взаимодействие фотонов с веществом — процесс вероятностный. При взаимодействии γ -излучения с веществом основные три механизма (эффект Комптона, фотоэффект, образование электрон-позитронных пар) приводят к образованию электронов, результат влияния которых на прочностные характеристики уже оценен. Известно, что вероятность взаимодействия определяется сечением взаимодействия: $\sigma_\Sigma = \sigma_{\text{фото}} + \sigma_{\text{комpton}} + \sigma_{\text{пар}}$ ($\sigma_{\text{фото}} = CZ^4E_\gamma^{-3}$; $\sigma_{\text{комpton}} = Zf_1(E_\gamma)$; $\sigma_{\text{пар}} = Z^2f_2(E_\gamma)$, где C — константа, $f_1(E_\gamma)$ и $f_2(E_\gamma)$ — некоторые функции, зависящие от энергии фотонов E_γ) [22]. Поскольку для легких элементов фотоэффект с увеличением энергии фотонов становится пренебрежимо малым значительно раньше, чем появляется эффект образования пар, считаем, что в основном энергия расходуется на эффект Комптона и фотоэффект. При фотоэффекте практически вся энергия фотона преобразуется в кинетическую энергию электронов, а в случае эффекта Комптона вероятность взаимодействия зависит от линейного коэффициента передачи энергии: $\mu = \sigma_{\text{комpton}} \frac{N_A}{A} \rho$, где N_A — число Авогадро, A — массовое число, ρ — плотность ослабляющей среды. Энергия в нашем случае 1.3 МэВ, соответственно доля, внесенная электронным облучением, составляет от 25–40%. В результате облучения γ -излучением получили зависимость, представленную на рис. 4.

Так как дозы облучения одного порядка, можно сравнить влияние вида излучения на прочностные характеристики. Как и в случае облучения ускоренными электронами, значение прочностных характеристик образца, облученного до поглощенной дозы 1.02 МГр, несколько ниже, чем у исходного образца. Снижение удлинения при разрыве указывает на образование сшитых молекул полимера. Повышение напряжения для разрыва образца, облученного γ -излучением, свидетельствует о улучшении деформационно-прочностных свойств облученного ПДЦП. Однако материал под γ -излучением становится несколько более жестким предположительно из-за сшитых полимерных цепей, которые не способны тянуться под нагрузкой.

Известно, что катализаторы Граббса весьма активны и селективны применительно к двойным норборненовым связям, в то время как ненасыщенные связи в циклопентеновом фрагменте почти не включены в синтез. Нельзя утверждать, что даже при выбранном режиме полимеризации ЦПД происходит полное расходование двойных связей циклопентеновых фрагментов в процессе сшивки полимерных цепей. Однако количество таких свободных связей крайне низко по сравнению с основной цепью полимера. Используемый в процессе оригинальный рутениевый катализатор типа Ховейды—Граббса второго поколения не является достаточно селективным и проявляет умеренную активность в самых различных реакциях метатезиса [23]. Взаимодействие излучения равномерно по всей глубине полимера за счет за-

данных интенсивности излучения и экспозиции, в то время как стадия химической полимеризации завершена на этапе синтеза материала, а единственным катализатором сшивания оставшихся циклопентеновых связей является излучение, на основании чего можно утверждать, что более вероятно объяснение сшивания за счет физических процессов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа “УМНИК”, договор № 13732ГУ/2018 от 01.04.2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fogg D.E., Foucault H.M.* // *Comp. Organomet. Chem. III From Fund. Appl.* 2007. V. 11. P. 623.
2. *Ian Njoroge, Paul A. Kempler, Xuanli Deng, Steven T. Arnold, G. Kane Jennings* // *Langmuir*. 2017. V. 33. № 49. P. 13903.
3. *Nguyen S.T., Johnson L.K., Grubbs R.H., Ziller J.W.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1993. V. 115. № 21. P. 9858.
4. *Sanford M.S., Love J.A., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. № 27. P. 6543.
5. *Trnka T.M.* // *Acc. Chem. Res.* 2001. V. 34. P. 18.
6. *Mol J.C.* // *J. Mol. Catal. A*. 2004. V. 213. № 1. P. 39.
7. *Weissermel K., Arpe H.-J.* // *Org. Proc. Res. Dev.* 2003. V. 7. № 6. P. 1084.
8. *An introduction to PDCPD / D. Vervacke. Product Rescue: Waarschoot-Belgium.* 2008.
9. *Русаков Д.А., Короткова Е.И., Ляпков А.А., Славгородская О.И., Донцов Ю.В.* // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8. С. 700.
10. *Jeong W., Kessler M.R.* // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. № 22. P. 7060.
11. *Lyapkov A.A., Soroka L.S., Ashirov R.V., Zemlyakov D.I., Rusakov D.A., Verpoort F.* // *Polymer Science C*. 2019. V. 61. № 1. P. 41.
12. *Teixeira I A., Ribeiro B.* // *Rapid Product Development*. 2010. P. 1.
13. *Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.*
14. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* *Сетчатые полимеры.* М.: Наука, 1979.
15. *Song Yang, Yipeng Wang, Yunzhen Jia, Xuehui Sun, Peijian Sun, Yaqiong Qin, Ruiyang Li, Huarong Liu, Cong Nie* // *Colloid Polym. Sci.* 2018. V. 296. № 6. P. 1005.
16. Пат. 2409420 Россия. 2009 // Открытое акционерное общество “СИБУР Холдинг”. 2011.
17. *Кожанова М.Ю., Литвиненко О.В., Ляпков А.А., Голубенко И.С.* // *Вестн. нац. исслед. ядерного ун-та МИФИ*. 2018. Т. 7. № 4. С. 312.
18. *Кожанова М.Ю., Литвиненко О.В., Хахулин П.А., Голубенко И.С.* // *Полимерные материалы и технологии*. 2018. Т. 4. № 4. С. 85.
19. *Kozhanova M.Yu., Litvinenko O.V., Khakhulin P.A., Lyapkov A.A., Golubenko I.S.* // *Polymer Science B*. 2019. V. 61. № 6. P. 771.
20. *Ауслендер В.Л., Безуглов В.В., Брызгин 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.* // *Вестн. НГУ. Сер. Физика*. 2006. Т. 1. Вып. 2. С. 89.
21. *Русаков Д.А., Ляпков А.А.* // *Матер. II Всерос. конф. “Химия и химическая технология: достижения и перспективы.” Кемерово: КузГТУ, 2014. С. 3.*
22. *Мухин К.Н.* *Экспериментальная ядерная физика.* М.: Энергоатомиздат, 1983.
23. *Handbook of Metathesis / Ed. by Robert H. Grubbs, Ezat Khosravi. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. V. 3.*