

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

УДК 541(64+15):539.3

ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ РАДИАЦИОННО-МОДИФИЦИРОВАННОГО УСКОРЕННЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПОЛИДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНА ОТ СОДЕРЖАНИЯ ГЕЛЬ-ФРАКЦИИ

© 2019 г. М. Ю. Кожанова^{a,b,*}, О. В. Литвиненко^a, П. А. Хахулин^c,
А. А. Ляпков^c, И. С. Голубенко^d

^a Димитровградский инженерно-технологический институт
433511 Димитровград, Ульяновская обл., ул. Куйбышева, 294, Россия

^b Государственный научный центр — Научно-исследовательский институт атомных реакторов
433510 Димитровград, Ульяновская обл., Западное ш., 9, Россия

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

^d Общество с ограниченной ответственностью “Резонанс Плюс”
433534 Димитровград, Ульяновская обл., Мелекесский р-н,
с. Никольское-На-Черемшане, ул. Лермонтова, 30, Россия

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

Поступила в редакцию 01.03.2019 г.

После доработки 14.05.2019 г.

Принята к публикации 25.05.2019 г.

Изучены деформационно-прочностные свойства радиационно-модифицированного полидициклопентадиена, синтезированного по PolyNIPRE-технологии. Зависимость предела прочности от поглощенной дозы имеет сложный характер. Рост зависимости в области малых доз, т.е. в диапазоне от 10 до 40 кГр, может быть связан с преобладанием радиационного сшивания над деструкцией. Исследуемый материал с ростом поглощенной дозы свыше 40 кГр в целом ведет себя как преимущественно деструктурирующийся. Экспериментально обнаружены признаки восстановления предела прочности в диапазоне доз от 20 до 40 кГр до значения для необлученного образца, что свидетельствует об улучшении прочностных свойств материала. При сравнении значений для материала, облученного дозой 40 кГр и необлученного, видно, что предел прочности падает всего на 5%. Обнаружено, что при дозах в области от 0 до 10 кГр преобладают реакции деструкции, приводящие к низкому содержанию гель-фракции. При дальнейшем повышении дозы облучения интенсивность сшивки макромолекул становится выше интенсивности деструкции, что приводит к увеличению доли гель-фракции. В области 30–50 кГр характер данной зависимости свидетельствует о преобладании радиационного сшивания над деструкцией и является максимальным при дозе 40 кГр, это следует из малого количества растворенной части полимера.

DOI: 10.1134/S2308113919050085

ВВЕДЕНИЕ

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 является метатезисная полимеризация с раскрытием цикла (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 момеры, имеющие функциональные группы [5]. Наиболее востребованным мономером для получения термореактивных полимеров и сырьем для тонкого органического синтеза за рубежом оказался дициклопентадиен (ДЦПД). Получаемый из ДЦПД термореактивный сшитый полимер обладает уникальными свойствами — низкой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью к воздействию химических реагентов, а также механической устойчивостью при низких и высоких значениях температуры [6]. Дициклопентадиен имеет сшитую трехмерную структуру. Сшитые

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

В процессе образования сшитых полимеров реакционная система меняет свои свойства: растут ее вязкость, температура стеклования, модуль упругости [7]. При некоторой критической глубине превращения, называемой точкой гелеобразования, система становится нерастворимой, приобретает равновесную упругость. Начиная с этого момента, в системе появляется, а затем резко нарастает доля нерастворимого полимера (гель-фракция) и падает доля растворимой части полимера (золь-фракции). Как правило, точка гелеобразования при полимеризации соответствует глубине превращения (несколько процентов или доли процента) [8].

Сшивание осуществляется по реакционноспособным группам полимера и(или) под действием сшивающих агентов, а также ионизирующих излучений. Макропористые материалы типа PolyHIPE могут быть подвержены радиационно-индуцированной полимеризации в результате облучения [9]. При взаимодействии ионизирующего излучения с полимерным материалом происходит сшивание и радиационная деструкция.

Радиационная деструкция может быть вызвана жесткой ионизирующей радиацией (γ -, n -излучением), ускоренными электронами и ионами. Основной процесс — отщепление водорода и небольших боковых групп. Из-за высокой концентрации свободных радикалов в относительно небольших участках вещества деструкция данного типа сопровождается сшиванием макромолекул, в большинстве случаев преобладающим над самой деструкцией [8].

В связи с изложенным выше, цель данной работы — исследование зависимости механических свойств радиационно-модифицированного ускоренными электронами полидициклопентадиена от содержания гель-фракции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для последующего исследования физико-механических свойств и их связи с содержанием гель-фракции модифицированного полимера, синтезированного по методике, представленной ниже, 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

[10]. Облучение образцов проводили на импульсном линейном ускорителе ИЛУ-6, 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 [11].

Для исследования поведения полимерных материалов в поле ионизирующего излучения нарабатывали образцы на базе терморектопласта — полидициклопентадиена, синтезированного по PolyHIPE-технологии (High Internal Phase Emulsions — HIPEs) [12]. Материалы, изготовленные по технологии HIPE, — это вязкие, пастообразные эмульсии, внутренняя фаза (вода) которых 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, полимеризованные в дальнейшем посредством реакционно-инжекторного формования. Материал синтезировали по следующей методике: 20% мономера (использовали промышленный мономер дициклопентадиен “Hangzhou Uniwise International Co.Ltd.”, 99%; Китай) смешивали в химическом реакторе со стабилизатором Pluronic L-81 (“Sigma-Aldrich”) 10% от объема мономера, антиоксидантом (анидол-1) 0.1% в течение часа. После чего капельно вводили воду объемом 80% от объема мономера при постоянном перемешивании в течение часа. В готовую эмульсию добавляли рутениевый катализатор, предварительно растворенный в толуоле, на основе Ховейды—Габбса II поколения [13] “С-13 LT” (Общество с ограниченной ответственностью “Сибур”, Россия) в количестве 1 : 10000 относительно массы мономера в течение минуты в химическом реакторе в атмосфере азота. Далее эмульсия полимеризовалась методом реакционно-инжекторного формования сначала при температуре 90°C 2 ч, затем при 120°C 2 ч, образуя пористый материал поли-ДЦПД плотностью 1.03 г/см³. Несмотря на достаточно высокие значения плотности материала, обоснованные большим содержанием мономера, материал является пористым, что подтверждается результатами определения пористости на GeoPuc и удельной поверхности материала, полученного на Gemini, и SEM-анализа образцов [14]. Для освобождения материала от воды проводили промывку ацетоном в аппарате Сокслета и сушку в лиофильной камере. Каждый образец для испытания (тип 5) вырезали из полученного полимерного материала, согласно требованиям ГОСТ 11262-80.

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 при нормальных условиях.

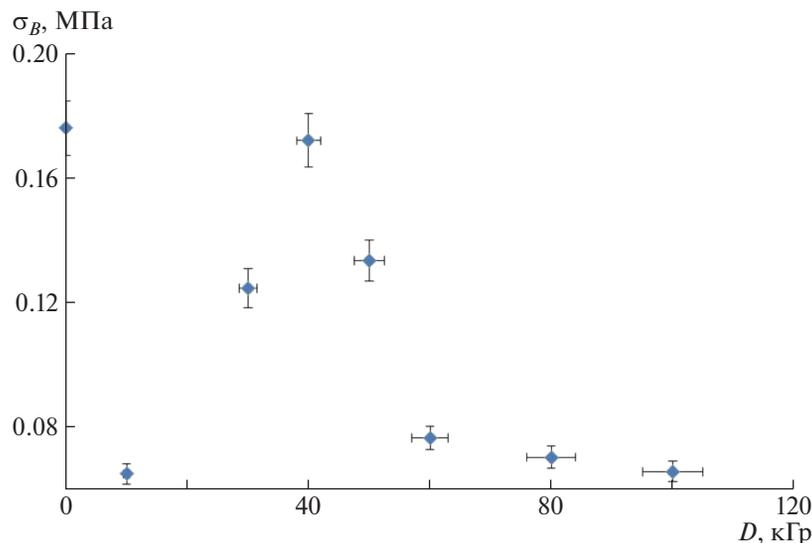


Рис. 1. Зависимость предела прочности σ_B при растяжении материала от поглощенной дозы D [14].

Для оценки воздействия ионизирующего излучения на структуру поли-ДЦПД необходимо содержание гель-фракции в полимере. Для количественного определения содержания геля в полимерах использовали следующий подход: поскольку хлороформ является подходящим растворителем для мономера, предположили, что в отсутствие каких-либо других посторонних реакций, содержание полученного геля соответствует нерастворимой части сшитого полимера [15]. Предположили, что чем меньше по размеру измельченные образцы, тем большая доля материала будет доступна для растворителя. Каждый образец полимера делили на три приблизительно одинаковые части, которые потом фрагментировали на кубики с размером сторон ~ 2 и 1 мм, а одну часть перемалывали до состояния порошка (~ 0.07 мм). Затем трижды взвешивали образец каждого размера, вычисляли среднеарифметическое значение как результат измерения и помещали в беззольный мешочек известной массы. Далее образцы погружали на дно аппарата Сокслета [16], подсоединенного к круглодонной колбе, заполненной на $2/3$ объема хлороформом, снабжали обратным холодильником и кипятили в течение 7 суток.

После кипячения мешочки вынимали, промывали горячим хлороформом и сушили в вакуумной печи при температуре 60°C в течение суток, после чего взвешивали. Измерения содержания геля для каждого образца проводили трижды, в качестве результата брали среднеарифметическое значение. Массовое содержание гелевой фракции в полимере определяли по формуле:

$$X = 100 - \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100,$$

где m_1 , m_2 , m_3 — масса конвертика из фильтровальной бумаги, масса конвертика из фильтровальной бумаги с навеской до испытания и масса конвертика из фильтровальной бумаги с навеской после испытания (г) соответственно.

При облучении образцов при нормальных условиях в атмосфере воздух + азот энергия ускоренных электронов составила 1.8 МэВ, а мощность дозы — 1.1 кГр/с. Дозиметры СО ПД (Ф)-5/150 использовали для контроля распределения поглощенной дозы по толщине облучаемого образца. Диапазон облучения составлял $0-300$ кГр, однако образцы, облученные выше 120 кГр, рассыпались из-за повышенной хрупкости, экземпляр, облученный 120 кГр, сломался по той же причине в процессе его установки в оборудование. Результат представлен в графическом виде на рис. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из ранее полученных данных [14] видно, что для зависимости характерно наличие начального участка резкого роста прочности с достижением максимума при 40 кГр, затем следует снижение значений, погрешности обусловлены величиной погрешности средств измерений.

При облучении в материале происходит два взаимно противоположных процесса — радиационное сшивание и деструкция молекул полимера. Преобладание деструкции материала над сшиванием видно из значительного снижения необходимого усилия для разрушения образца с ростом дозы облучения, однако, несмотря на то что

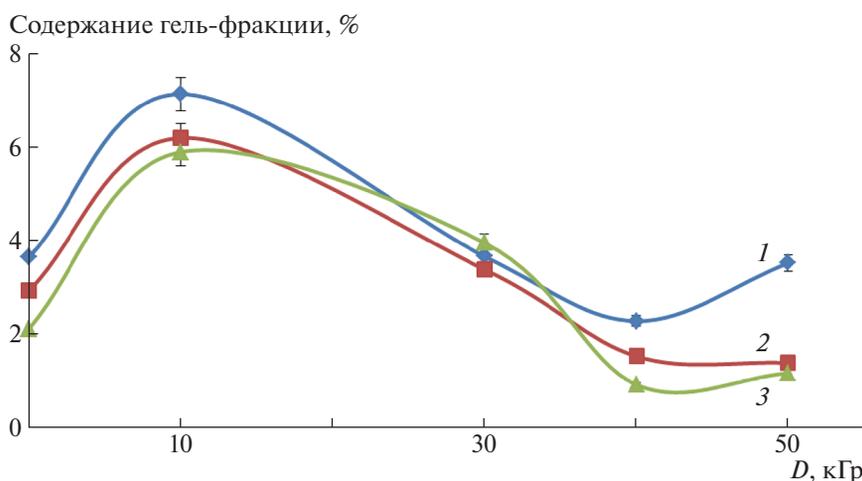


Рис. 2. Изменение содержания гель-фракции в зависимости от дозы; размер измельченного полимера (порошок) приблизительно 0,07 (1), 1,0 (2) и 2,0 (3).

прочностные характеристики материала при растяжении снижаются с ростом дозы поглощенного излучения, зависимость не однозначна. В диапазоне доз от 20 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 сшивания и деструкции.

Резкое изменение механических характеристик полимерного материала при облучении с высокой мощностью дозы, определяющимся в большей степени радиационно-химическим выходом процесса сшивания, может быть объяснено влиянием радиационного окисления на процессы в материале [6].

Важной характеристикой структуры сетчатого полимера является гель- фракция. Для дополнительного анализа сшивания и деструкции облученного материала в области доз от 0 до 50 кГр было решено применить исследование содержания гель-фракции. Для отношения радиационного сшивания и деструкции молекул полимера было исследовано посредством полуколичественного определения содержание золь-фракции в полимерах. Результаты определения содержания золя в полимерах представлены на рис. 2.

Видно, что при дозах в области от 0 до 10 кГр преобладают реакции деструкции, приводящие к низкому содержанию гель-фракции. При дальнейшем повышении дозы облучения интенсивность сшивки макромолекул становится выше интенсивности деструкции, что приводит к увеличению доли гель-фракции. В области 30–50 кГр характер данной зависимости свидетельствует о преобладании радиационного сшивания над деструкцией и является максимальным при дозе

40 кГр, что следует из низкого процента растворенной части полимера. Это может объяснить изменение зависимости предела прочности при растяжении материала при той же дозе.

Изменения содержания золь-гель-фракции в зависимости от степени измельчения полимерного материала подтверждают предположение о влиянии размера фрагментации на растворение.

Содержание золь-фракции для образцов, облученных 10 и 30 кГр, выше, чем для 0, 40 и 50 кГр из-за снижения концентрации не связанных в трехмерную сетку молекул поли-ДЦПД вследствие их растворимости в хлороформе.

При наложении зависимости деформация–напряжение на рис. 3 для облученного дозой 50 кГр и необлученного образцов видно, что при облучении предел прочности снижается на 27,8%. Так же очевидно наличие скачкообразной ступенчатой деформации в зависимости для облученного образца.

При сравнении значений для материала, облученного дозой 40 кГр и необлученного образцов видно, что предел прочности падает всего на 5% при облучении данной дозой.

При рассмотрении деформационных кривых для трех образцов, облученных разными дозами видно, что облученные образцы имеют более жесткую структуру, это следует из уменьшения относительного удлинения материала при проведении испытаний.

Наиболее интересной зависимостью при анализе полученных графических данных является кривая деформация–напряжение при облучении 40 кГр, характер которой свидетельствует об улучшении прочностных свойств материала.

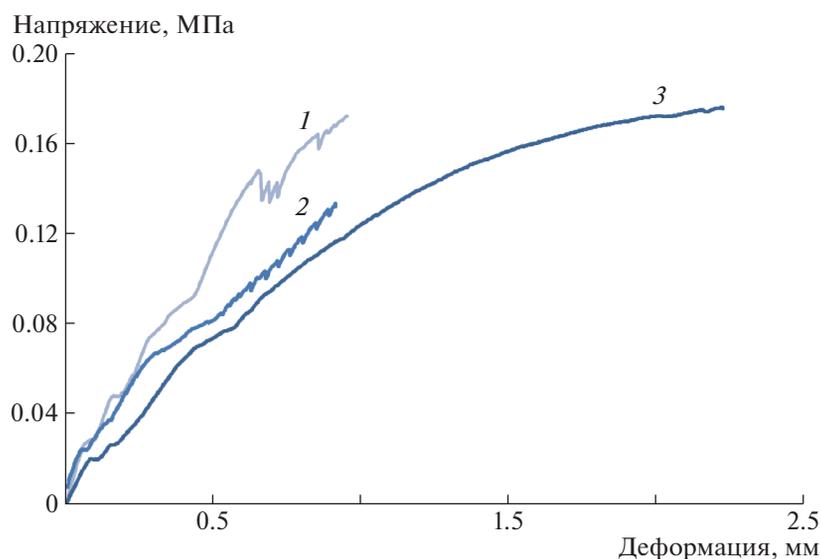


Рис. 3. Наложение трех зависимостей изменения напряжения от деформации образцов, облученных дозами 40 (1) и 50 кГр (2), и необлученного образца (3) [16].

В таблице 1 представлена информация по максимальным значениям экспериментальных исследований проведенных механических испытаний. При сравнении результатов измерений можно сделать вывод о том, что в диапазоне доз 30–50 кГр значения деформации и удлинения наиболее близки к значениям для необлученного образца, в области же облучения выше 50 кГр наблюдается значительное ухудшение обоих показателей. При сопоставлении результатов по золь-фракции видно, что с ростом поглощенной дозы растворимая часть полимера уменьшается, что свидетельствует о преобладании сшивки материала над радиационной деструкцией.

Таблица 1. Максимальные значения деформации Δl , напряжения σ_B и содержания золь-фракции образцов, облученных различными дозами D

D , кГр	σ_B , МПа	Δl , мм	Золь-фракция, %		
			~0.07 мм	~1.0 мм	~2.0 мм
0	0.18	2.23	3.64	2.93	2.12
10	0.06	0.26	7.13	6.19	5.89
30	0.12	1.03	3.66	3.38	3.95
40	0.17	0.95	2.28	1.53	0.92
50	0.13	0.91	3.52	1.39	1.17

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования физико-механических свойств радиационно-модифицированного дициклопентадиена было определено, что зависимость предела прочности от дозы имеет сложный характер. Рост зависимости в диапазоне от 10 до 40 кГр может быть связан с преимуществом радиационного сшивания над деструкцией. Исследуемый материал с ростом поглощенной дозы от 40 кГр в целом ведет себя как преимущественно деструктурирующийся. Уменьшение относительного удлинения при разрыве свидетельствует об образовании сшитых молекул полимера, не способных тянуться под нагрузкой. Результаты экспериментальных данных по золь-фракции подтверждают итоги исследования изменения физико-механических свойств радиационно-модифицированного полидициклопентадиена. Для однозначного утверждения о перспективах радиационного модифицирования полидициклопентадиена необходимо проведение измерений модуля упругости материала, а также анализ изменения характеристик упругости и прочности в зависимости от мощности дозы облучения.

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, Ульяновская область).

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. *Русаков Д.А., Короткова Е.И., Ляпков А.А., Славгородская О.И., Донцов Ю.В.* // *Фундаментальные исследования*. 2013. № 8. С. 700.
7. *Иржак В.И., Розенберг Б.А., Ениколопан Н.С.* *Сетчатые полимеры*. М.: Наука, 1979.
8. *Краткая химическая энциклопедия / Под ред. И.Л. Кнунянца*. М.: Советская энциклопедия, 1990. Т. 2.
9. *Song Yang, Yipeng Wang, Yunzhen Jia, Xuehui Sun, Peijian Sun, Yaqiong Qin, Ruyang Li, Huarong Liu, Cong Nie* // *Coll. Polym. Sci.* 2018. V. 296. № 6. P. 1005.
10. *Матросова М.Ю., Литвиненко О.В.* // *Всеросс. форум научной молодежи "Богатство России"*. М.: Издательство Московского гос. технического ун-та им. Н.Э. Баумана, 2018. С. 168.
11. *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.* // *Журн. Вестн. Нижегородского гос. ун-та. Сер. Физика*. 2006. Т. 1. № 2. С. 89.
12. *Kovačič S., Preishuber-Pflügl F., Slugovc C.* // *Macromol. Mater. Eng.* 2014. V. 299. № 7. P. 843.
13. *Keitz V.K., Fedorov A., Grubbs R.H.* // *J. Am. Chem. Soc.* 2012. V. 134. № 4. P. 2040.
14. *Кожанова М.Ю., Литвиненко О.В., Хахулин П.А., Голубенко И.С.* // *Полимерные материалы и технологии*. 2018. Т. 4. № 4. С. 59.
15. *Федотов А.К., Анищук В.М., Тиванов М.С.* *Физическое материаловедение: уч. пособие в трех частях. Материалы энергетики и энергосбережения*. Минск : Вышэйшая школа, 2015. Ч. 3.
16. *William B. Jensen* // *J. Chem. Ed.* 2007. V. 84. № 12. P. 1913.