

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ, ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2021 г. Э. М. Нуруллаев<sup>а</sup>, \*, В. Д. Онискив<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),  
Комсомольский проспект, 29, Пермь, 614990 Россия

\*E-mail: [ergnur@mai.ru](mailto:ergnur@mai.ru)

Поступила в редакцию 12.08.2020 г.

После доработки 02.11.2020 г.

Принята к публикации 03.11.2020 г.

Исследовано воздействия гамма-облучения дозами (5, 10, 15, 20 Мрад) на механические характеристики полимерного композитного материала. Показано, что увеличение дозы облучения приводит к росту разрывного напряжения и снижению разрывной деформации. Рассчитаны энергии разрушения, из которых следует, что прочность исследованных образцов (энергия разрушения) с увеличением дозы облучения увеличивается, достигая максимума при 20 Мрад. Увеличение температуры испытаний приводит к резкому снижению энергии разрушения. Воздействия гамма-излучением с дозой в 20 Мрад, приводит к приобретению материалом свойства эбонита, на что указывает резкое уменьшение разрывной деформации и увеличение разрывного напряжения.

*Ключевые слова:* полимерные композиты, гамма-излучение, разрывная деформация, низкомолекулярные каучуки, энергия разрушения, механические характеристики, разрывное напряжение, доза облучения

DOI: 10.31857/S0023119321020108

### ВВЕДЕНИЕ

Многие полимеры, работающие в различных технических устройствах, могут подвергаться действию ионизирующего излучения. В результате облучения структура полимеров существенно меняется, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. В связи с этим, актуальным представляется исследование влияния гамма-облучения на механические свойства полимерных материалов. Основной механизм воздействия ионизирующего излучения на химическую структуру и физические свойства полимеров заключается в том, что, главная цепь молекулы полимера может претерпевать разрывы или деструктироваться, т.е. полимерные молекулы разрываются на более мелкие фрагменты. Кроме того, возможен и процесс сшивания – соединение соседних молекул друг с другом поперечными связями, в результате чего образуются молекулы более крупных размеров.

Имеющиеся данные позволяют разделить все полимеры на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание). Полимеры, в молекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, де-

структурируются. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает структурирование. Эта закономерность характерна для большинства изученных к настоящему времени полимеров. Подробный обзор состояния исследований по радиационной химии полимеров проведен в [1].

Влияние облучения на механические свойства полимеров, в частности, полиметилметакрилата в разных состояниях, при растяжении с постоянной скоростью и в условиях ползучести, изучено довольно подробно [2]. Меньше данных по реакции на облучение других полимеров.

Авторами [3–5] изучены электроактивные свойства многофазных (двух и более) систем на основе полимеров и различных наполнителей. Показано, что наряду с типом связи, природой наполнителя, они зависят от некоторых особенностей протекания в них электронно-ионных, поляризационных процессов в отдельных фазах и на границах раздела фаз. Установлено, что имеются широкие возможности радиационной модификации полимерных композитов, состоящих из двух и более числа фаз, путем воздействия на них гамма- и УФ-излучения.

В работе [6] исследована термолюминесценция возбужденных УФ-облучением исходных и модифицированных гамма-облучением компо-

зитов на основе полипропилена (ПП) с наполнителем из бинарной смеси CdS/ZnS. Методом фототермолюминесценции (ФТЛ) установлено, что воздействие гамма-радиации при дозах до 10 Мрад приводит к увеличению концентрации локальных уровней в области 500–600 нм полупроводникового наполнителя и в межфазном приграничном слое полимер–наполнитель.

Авторы [7] исследовали влияние гамма-радиации  $^{60}\text{Co}$  на полимерные композиционные материалы (ПКМ) на основе армирующей стеклоткани, полиэтиленовой (ПЭ), полиамидной (ПА) и полипропиленовой (ПП) матриц. Установили, что ПКМ на основе более прочных ПП- и ПА-матриц обладают существенно более низкой радиационной устойчивостью по сравнению с их аналогами на основе ПЭ-матрицы. Более прочные углепластики на основе ПЭ-матрицы также обладают более низкой радиационной устойчивостью по сравнению со стеклопластиковыми. Поведение высокопрочного ПЭ-волокна, ПЭ-пленки и ПКМ на основе ПЭ-матрицы под воздействием радиации совершенно разное.

В работе [8] показано, что полиметилметакрилат при взаимодействии с излучением подвергается деструкции, т.е. молекулярная масса полимера в облученной области становится меньше, чем в необлученной. В этом случае экспонированные области при проявлении удаляются с большей скоростью, в результате чего формируется позитивное изображение. Показано, что чем больше различие в молекулярной массе полимера в засвеченных и не засвеченных областях, тем больше должна быть разница в скорости их растворения, и соответственно, лучше чувствительность. Это объясняется некоторыми микроскопическими параметрами полимерной молекулы, такими как: строение, микроструктура и природа концевых групп, которые, в свою очередь, зависят от способа получения полимера с заданной молекулярной массой.

Авторы [9] рассмотрели вопросы радиационной поврежденности и разрушения некоторых композитных материалов на примере полиамидных пленок и композиций с монтмориллонитом, а также полиуретановых композитов. Они пришли к выводу что все рассмотренные композиты более радиационно-стойки, чем большинство полимеров. Так, даже для наиболее радиационно-стойкого из полимеров – полистирола – 25%-ное ухудшение механических свойств соответствует поглощенной дозе 4000 Мрад. В работе [10] исследовано влияние гамма-облучения на структуру и физические свойства полиэтилена, модифицированного фуллеренами и его производными. Наблюдаемые из-

менения структуры и физических свойств модифицированного полиэтилена объяснили с позиций конкуренции процессов сшивания цепных молекул при облучении и проявления антирадных свойств наноуглеродных добавок. Образцы подвергали облучению гамма-лучами от источника излучения  $^{60}\text{Co}$ . Дозу облучения  $D$  изменяли в интервале 0–1000 Мрад.

Анализ литературных источников показал, что исследования воздействия радиационных излучений на полимерные композитные материалы (ПКМ) на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-ЗБ (полидиенэпоксиэфируретан) и СКД-КТР (синтетический каучук дивинила) отсутствуют, несмотря на то, что полимерные композиты на основе трехмерно сшитой эластомерной матрицы, наполненной твердыми частицами, широко применяются в деталях и узлах различных конструкций автомобиле-, авиа-, судостроения. Абразивные материалы, содержащие корунд (оксид алюминия), позволяют осуществлять высококачественное шлифование в машиностроении. Эластомеры, наполненные кварцем (диоксидом кремния), используются в строительной индустрии, включая покрытие зданий и настил в спортивных сооружениях.

Необходимо отметить, что исследуемый ПКМ используется в качестве связующего в смесевых твердых ракетных топливах. Поэтому особый интерес представляет исследование воздействия различного вида излучений, в том числе гамма-излучения, на механические характеристики этого материала.

Целью настоящей работы является исследование воздействия гамма-облучения на механические характеристики трехмерно сшитого, наполненного дисперсными частицами и пластифицированного полимерного композитного материала на основе ПДИ-ЗБ (полидиенэпоксиэфируретан) и СКД-КТР (синтетический каучук дивинила).

## МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ, ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве исходных низкомолекулярных каучуков линейного строения применялись полидиенэпоксиэфируретан марки ПДИ-ЗБ (19.5 масс. долей) с концевыми эпоксидными группами и полибутадиен марки СКД-КТР (1.98 масс. долей) с концевыми карбоксильными группами. Их трехмерное сшивание осуществлялось с использованием анилина. Полимерное связующее содержало пластификатор – сополимер дивинила и изопрена марки ПДИ-0 и диоктилсебеционат. Эффективная концентрация поперечных связей в связующем выбрана равной  $1 \times 10^{-5}$  моль/см<sup>3</sup>. Дисперсный наполнитель – алюминий АСД-1

ПСК (0.6 об. долей) и углерод технический (сажа 0.23 об. долей), в сумме принятых за единицу.

Эластомерный композит изготовлен в лабораторных условиях с использованием смесителя ЛСП-5 в Научно-исследовательском институте полимерных материалов. Каучуки ПДИ-3Б и СКД-КТР изготовлены на Воронежском заводе синтетических каучуков, пластификатор – диоктилсебацат (система “Росхимреактив”), наполнители – алюминий и углерод технический (система “Росхимреактив”). Образцы в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5 × 7 мм испытывали на разрывной машине РМ-50 с относительной скоростью растяжения  $1.2 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ . Количество параллельных испытаний – 5. Температура испытаний – 223–323 К. Статистическая достоверность экспериментальных данных 3%.

Облучение образцов производилось на предприятии ООО “Кобальт” (г. Соликамск, Пермский край), на промышленных установках – ГУД-300, ГУД-300 М.

Общая активность радиационных источников в используемой камере облучения составляла порядка 30 ККюри. Источники достаточно равномерно (по мощности) размещены вдоль прямой линии (2.5 м). Геометрические размеры образцов сравнительно невелики, что позволяет полагать радиационное поле однородным. Процесс облучения проходил при комнатной температуре 393 К.

Дозы облучения гамма-излучением от радиоактивных источников Кобальт 60, следующие: 5, 10, 15, 20 Мрад. Время экспозиции зависит от мощности выбранной камеры облучения и составляет от 4 до 30 сут. Облучение производится в открытой атмосфере, поэтому влияние кислорода воздуха на полученные экспериментальные данные, безусловно, не следует исключать. Вместе с тем, проведенные впоследствии исследования ИК-спектроскопии не выявили каких-либо изменений в ИК-спектре связанных с кислородсодержащими молекулами до и после облучения.

Необходимо также отметить, что промежуток времени между моментом окончанием процедуры облучения и временем проведения механических экспериментов был по нашему мнению достаточным для достижения стабилизации внутреннего состояния материала (2–3 нед.).

$$W = v_{ch} \varphi_r^{1/3} RT_\infty \left( 1 + 1.25 \frac{\varphi/\varphi_m}{1 - \varphi/\varphi_m} \right)^2 + \left\{ \left( \frac{\alpha_b^3 - 3\alpha_b + 2}{2\alpha_b} \right) + 29 \exp[-0.225 \times 10^3 (T - T_g)^2] \times a_\alpha^{-1} \left( \frac{2\alpha_b^3 - 3\alpha_b^2 + 1}{2} \right) \right\}, \quad (1)$$

где:  $v_{ch} = \rho/\bar{M}_c$  – концентрация поперечных химических связей в полимерной основе связующе-

## МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОДВЕРГНУТЫХ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ ОБРАЗЦОВ

Экспериментальные результаты приведены на рис. 1. Анализ данных показывает, что при температуре 223 К при увеличении дозы облучения до 10 Мрад увеличивается разрывное напряжение с 7.24 МПа для исходного образца (рис. 1а, кривая 1) до 13 МПа (рис. 1а, кривая 3), а разрывная деформация уменьшается с 50% для исходного образца до 30%. При дозе облучения 15 Мрад наблюдается увеличение разрывного напряжения до 14.7 МПа (рис. 1а, кривая 4), при этом наблюдается снижение разрывной деформации с 50% до 23.7%. Такая же тенденция сохраняется и при температурах исследования 273, 293, 323 К (рис. 1б–1г). Из общей картины выделяются данные при дозе облучения 5 Мрад (рис. 1, кривая 2).

Такую зависимость напряжения от деформации исследуемых образцов подвергнутых воздействию гамма-излучения при различных дозах облучения, на наш взгляд можно объяснить следующим образом:

– при дозе облучения до 5 Мрад вероятность разрушения химических связей преобладает над процессом сшивания, что приводит к снижению напряжения (рис. 1, кривая 2)

– повышение дозы облучения до 10–15 Мрад сопровождается увеличением степени сшивки молекул полимерного композита.

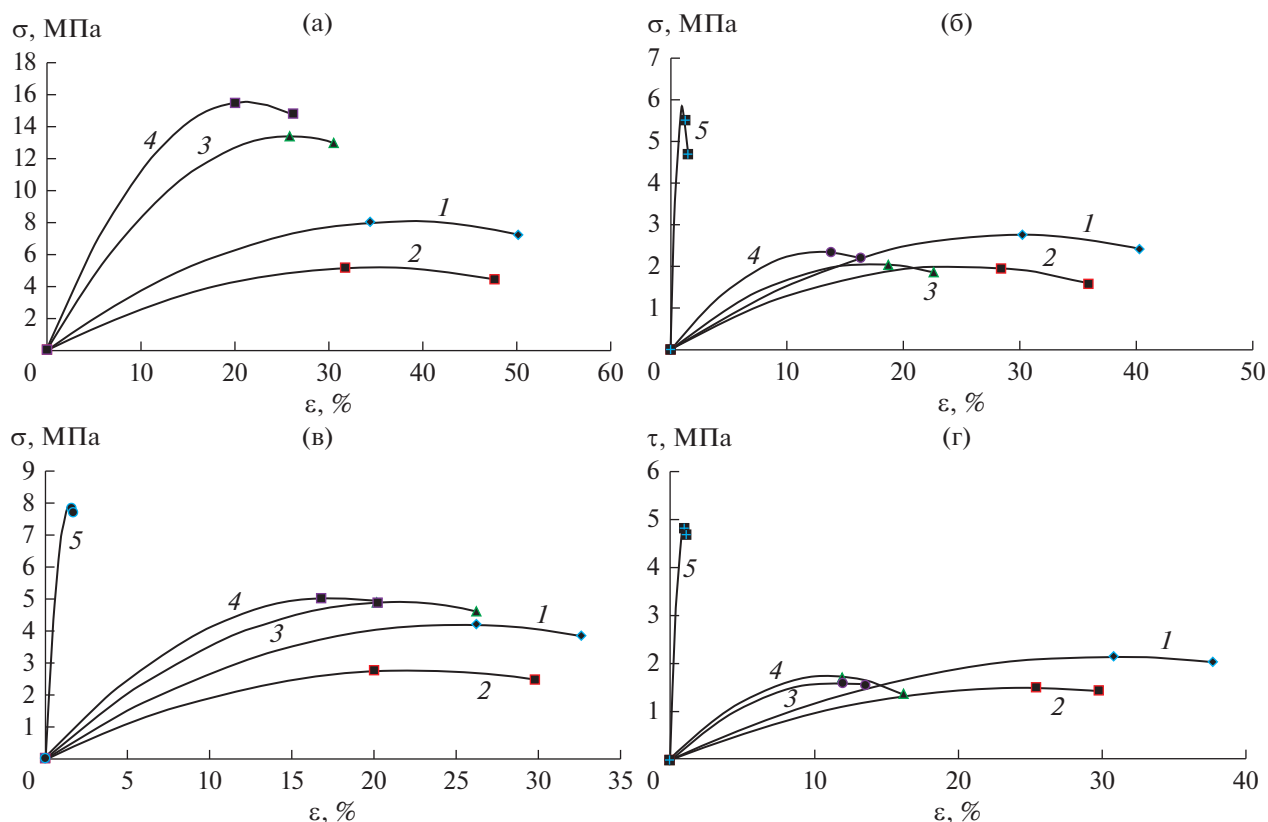
Эти предположения подтверждены результатами ИК-спектроскопии.

## РАСЧЕТ ЭНЕРГИИ РАЗРУШЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОДВЕРГНУТЫХ РАЗЛИЧНЫМ ДОЗАМ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ

Для целого ряда материалов, критерий прочности связан с величиной напряжения. При этом, чем больше величина напряжения, тем выше прочность материала. Такое представление в известной мере характерно, например, для металлов. Однако полимерные композиционные материалы имеют иные механизмы неупругого деформирования и их прочность нельзя оценивать только по действующим напряжениям.

В настоящей статье для исследования влияния гамма-излучения на прочность исследуемого материала использовано уравнение расчета энергии разрушения, приведенное в работах [11, 12]. Это уравнение имеет вид:

го,  $\rho$  – плотность полимера,  $\bar{M}_c$  – среднестатистическая межзвеньевая молекулярная масса трехмер-



**Рис. 1.** Зависимость напряжения от деформации полимерного композитного материала, подвергнутого различным дозам облучения при разных температурах исследования. (а) –  $T_{\text{exp}} = 223$  К, (б) –  $T_{\text{exp}} = 273$  К, (в) –  $T_{\text{exp}} = 293$  К, (г) –  $T_{\text{exp}} = 323$  К. 1 – исходный образец, 2 – доза облучения 5 Мрад, 3 – доза облучения 10 Мрад, 4 – доза облучения 15 Мрад, 5 – доза облучения 20 Мрад.

но сшитого полимера;  $\varphi_r = (1 - \varphi_{\text{sw}})$  – объемная доля полимера в связующем,  $\varphi_{\text{sw}}$  – объемная доля пластификатора в связующем;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $T_{\infty}$  – равновесная температура, при которой межмолекулярное взаимодействие (концентрация “физических” связей –  $v_{ph}$ ) в полимерном связующем пренебрежимо мало ( $v_{ph} \rightarrow 0$ );  $T$  – температура испытания образца;  $T_g$  – температура структурного стеклования полимерного связующего;  $a_{\dot{\alpha}}$  – коэффициент скоростного смещения;  $\varphi$  – объемная доля наполнителя;  $\varphi_m$  – максимально возможная (предельная) объемная доля наполнителя, зависящая от формы и фракционно-го состава частиц наполнителя.

Как видно из уравнения (1) энергия разрушения эластомера наполненного полифракционными дисперсными частицами зависит от многих физико-химических параметров, которые, в свою очередь, будут определять механические и другие характеристики полученного ПКМ. Поэтому представляет теоретический и практический интерес изучения влияния этих параметров на энергию разрушения ПКМ.

Энергия разрушения ( $W$ ) равна нулю при  $\alpha_b = 1$ , что указывает на ее нормируемость как функции. Предельные значения относительного удлинения ( $\alpha_b$ ), как и разрывной деформации ( $\epsilon_b$ ), можно оценить, если учесть скорость и величину деформирования среднестатистической прослойки полимерного связующего между твердыми частицами наполнителя [12]:

$$\begin{aligned} \dot{\alpha}_f &= \dot{\alpha}_0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}\right) + \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}; \\ \alpha_b^f &= \alpha_b^0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}\right) + \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}; \\ \epsilon_b^f &= \epsilon_b^0 \left(1 - \sqrt[3]{\varphi/\varphi_m}\right), \end{aligned} \quad (2)$$

где индексы  $f$  и  $0$  относятся к наполненному и свободному состояниям трехмерно сшитого полимерного связующего.

Расчеты производили по средним значениям экспериментальных точек из 5 измерений. Статистическая достоверность расчетов 5%.

В табл. 1 приведены результаты расчетов энергии разрушения в зависимости от дозы облучения и температуры. Откуда следует, что с увеличением дозы облучения увеличивается и энергия разрушения, что особенно заметно для образцов, облучен-

**Таблица 1.** Энергии разрушения в зависимости от дозы облучения и температуры

Доза облучения, <i>D</i> , Мрад	Температура эксперимента, $T_{\text{exp}}$ К			
	223	273	293	323
0	$\epsilon_b, \% = 50.34$ $W, \text{кДж} = 10.9$	$\epsilon_b, \% = 26.2$ $W, \text{кДж} = 4.84$	$\epsilon_b, \% = 40.2$ $W, \text{кДж} = 3.4$	$\epsilon_b, \% = 37.7$ $W, \text{кДж} = 2.82$
5	$\epsilon_b, \% = 47.6$ $W, \text{кДж} = 7.3$	$\epsilon_b, \% = 29.8$ $W, \text{кДж} = 3.17$	$\epsilon_b, \% = 35.9$ $W, \text{кДж} = 2.16$	$\epsilon_b, \% = 29.8$ $W, \text{кДж} = 1.87$
10	$\epsilon_b, \% = 30.4$ $W, \text{кДж} = 16.9$	$\epsilon_b, \% = 26.3$ $W, \text{кДж} = 5.8$	$\epsilon_b, \% = 22.5$ $W, \text{кДж} = 2.73$	$\epsilon_b, \% = 16.2$ $W, \text{кДж} = 1.58$
15	$\epsilon_b, \% = 26.1$ $W, \text{кДж} = 18.5$	$\epsilon_b, \% = 20.3$ $W, \text{кДж} = 6.0$	$\epsilon_b, \% = 16.2$ $W, \text{кДж} = 2.56$	$\epsilon_b, \% = 12.5$ $W, \text{кДж} = 1.8$
20	–	$\epsilon_b, \% = 1.7$ $W, \text{кДж} = 7.96$	$\epsilon_b, \% = 1.3$ $W, \text{кДж} = 4.75$	$\epsilon_b, \% = 1.02$ $W, \text{кДж} = 4.8$

ных дозой в 20 Мрад. Увеличение температуры эксперимента приводит к резкому снижению энергии разрушения. При облучении образца дозой в 20 Мрад, он приобретает свойства эбонита, на что указывает резкое уменьшение разрывной деформации и увеличение разрывного напряжения. Это можно объяснить тем, что при дозе 20 Мрад материал максимально сшит, и он теряет пластичность.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы механические характеристики подвергнутого воздействию гамма-излучения полимерного композитного материала на основе низкомолекулярных каучуков.

Показано, что при температуре 223 К при увеличении дозы облучения до 10 Мрад, увеличивается разрывное напряжение с 7.24 МПа, для исходного образца, до 13 МПа, а разрывная деформация уменьшается с 50%, для исходного образца, до 30%. При дозе облучения 15 Мрад наблюдается увеличение разрывного напряжения до 15.7 МПа, при этом наблюдается снижение разрывной деформации с 50 до 23.7%. Такая же тенденция сохраняется и при температурах испытаний: 273, 293, 323 К. Из общей закономерности выбиваются данные для дозы облучения 5 Мрад. Такую зависимость напряжения от деформации исследуемых образцов подвергнутых воздействию различных доз гамма-облучения, на наш взгляд можно объяснить следующим образом:

– при дозе облучения в 5 Мрад вероятность разрушения химических связей превалирует над процессом сшивания, что приводит к снижению напряжения;

– повышение дозы облучения до 10–15 Мрад сопровождается увеличением степени сшивки молекул полимерного композита. Показано, что прочность исследованных образцов (энергия разрушения) с увеличением дозы облучения увеличивается. Это особенно заметно для образца, облученного дозой 20 Мрад. Увеличение температу-

ры эксперимента приводит к резкому снижению энергии разрушения. При облучении образца дозой в 20 Мрад он приобретает свойства эбонита, на что указывает резкое уменьшение разрывной деформации и увеличение разрывного напряжения. Это можно объяснить тем, что при дозе 20 Мрад образец имеет максимально сшитую структуру, и теряет пластичность.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кабанов В.Я., Фельдман В.И., Ершов Б.Г. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 1. С. 5.
2. Песчанская Н.Н., Смолянский А.Г., Суворова В.Ю. // Высокомолекулярные соединения. 1992. Т. 34. № 12. С. 3.
3. Гордиенко В.П. Радиационное модифицирование композиционных материалов на основе полиолефинов. Киев: Наукова думка. 1986. 176 с.
4. Gordienko V.P., Dmitriev Yu.A. // Polym Degrad Stab. 1996. V. 53(1). P. 79.
5. Магеррамов А.М., Кулиев М.М., Исмаилова Р.С., Гаджиева Е.Г. // Сб. Тез. Докл. 9-й Международной Конференции “Ядерная и радиационная физика”. Алматы, Казахстан, 2013. 23–27 сентября. С. 26.
6. Магеррамов А.М., Нуриев М.А., Гаджиева Е.Г. и др. // Электронная обработка материалов. 2017. Т. 53. № 5. С. 21.
7. Смирнов Ю. Н., Аллаяров С. Р., Лесничая В. и др. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 505.
8. Булгакова А., Джонс М.М., Киселева Е.А., Скороходов Е.В. и др. // Известия РАН, сер. физическая. 2012. Т. 76. № 2. С. 186.
9. Кожамкулова Б.А., Купчишин А.И., Битибаева Ж.М., Тамужс В.П. // Механика композитных материалов. 2017. Т. 53. № 1. С. 89.
10. Рашидов Д., Табаров С., Гуйчиев Ш. и др. // Доклады академии наук республики Таджикистан, физическая химия. 2010. Т. 53. № 6. С. 474.
11. Nurullaev E.M., Ermilov A.S. // R. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 1. P. 143.
12. Ermilov A.S., Nurullaev E.M. // Mechanics of composite Materials. 2012. V. 48. № 3. P. 243.