

ВЛИЯНИЕ МАЛЫХ ДОЗ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕЛАКСАЦИОННУЮ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТЬ ПРОЦЕССА СЕГМЕНТАЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ В ПОЛИВИНИЛОВОМ СПИРТЕ

© 2021 г. В. А. Ломовской^{а, *}, О. В. Суворова^а, Н. А. Абатурова^{а, **},
Н. Ю. Ломовская^а, С. А. Шатохина^а, С. А. Кулюхин^а

^аИнститут физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, Ленинский просп. 31, к. 4, Москва, 119071 Россия

*E-mail: Lomovskoy@phychе.ac.ru

**E-mail: n5123@mail.ru

Поступила в редакцию 21.11.2020 г.

После доработки 30.12.2020 г.

Принята к публикации 10.01.2021 г.

Методом релаксационной спектроскопии изучено влияние электронного облучения (дозами до 53 кГр) на релаксационные свойства и сегментальную подвижность в молекулах поливинилового спирта. Показано, что радиолит приводит к образованию радикалов, не вызывающих сшивку цепей полимера. Облучение электронами вызывает линейное возрастание релаксационной микронеоднородности альфа-процесса на спектре внутреннего трения, выражающееся в расширении соответствующего пика потерь.

Ключевые слова: ускоренные электроны, радиационно-техническая установка, поливиниловый спирт, релаксационные процессы

DOI: 10.31857/S0023119321030074

ВВЕДЕНИЕ

Модифицирование полимеров радиационными методами одно из динамично развивающихся направлений исследований [1–11]. Одним из изучаемых полимеров является поливиниловый спирт (ПВС), который находит широкое применение в различных отраслях, благодаря своим свойствам: водорастворимость, прочность, безвредность, стойкость к органическим растворителям и маслам. Следует отметить, что ПВС используется при синтезе пористых материалов, обладающих высокой способностью сорбировать радиоактивные элементы [12].

Одним из наиболее чувствительных методов исследования основной взаимосвязи физико-химической механики является динамический метод внутреннего трения, который позволяет определить практически все физико-механические и физико-химические характеристики различных материалов в широком температурно-частотном диапазоне внешних условий воздействия на элементы исследуемой системы [13].

Спектры внутреннего трения $\lambda = f(T)$, полученные нами ранее для ПВС различной молекулярной массы в режиме свободных затухающих крутильных колебаний (λ – логарифмический декремент колебательного процесса, возбужденно-

го в структуре ПВС), позволили выявить в интервале температур от -150°C до $+150^\circ\text{C}$ несколько локальных диссипативных процессов различной интенсивности, расположенных в различных температурных областях спектра [14–16]. Помимо спектров внутреннего трения $\lambda = f(T)$ в данном режиме внешнего деформирующего воздействия исследовалась и температурная зависимость частоты колебательного процесса $\nu = f(T)$, что позволило рассчитать модуль упругости системы в целом и его локальные изменения по температуре.

Целью данного исследования являлось выявление влияния малых доз облучения ускоренными электронами (Electron Beam, EB) на изменения в спектрах внутреннего трения $\lambda = f(T)$ и температурных зависимостях частоты собственных затухающих колебаний $\nu = f(T)$, возбужденных в системе ПВС, и проведение теоретического анализа влияния дозы облучения на физико-механические и физико-химические характеристики сегментальной подвижности (α -процесса релаксации) в структуре ПВС.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Облучение ускоренными электронами проводили на радиационно-технологической установке КРТУ “Радуга” с вертикально расположенным

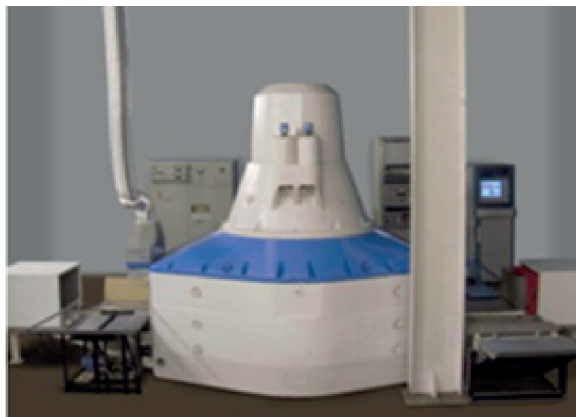


Рис. 1. Радиационно-технологическая установка КРТУ “Радуга”.

ускорителем и колоколообразной биозащитой (рис. 1). Пучок электронов распространяется сверху вниз. Ускоритель завершается раструбом с магнитом системы развертки, который осуществляет сканирование электронного пучка в одной плоскости. На расстоянии ~ 45 см от выхода раструба, закрытого титановой фольгой толщиной 50 мкм, расположена площадка транспортной каретки (конвейера) для перемещения облучаемых объектов в зону облучения и обратно. Скорость движения каретки составляла 0.5–5.0 см/с, частота сканирования – около 4.0 Гц, угол сканирования – до 28° , частота следования 6-микросекундных импульсов пучка – до 300 Гц, средняя по спектру энергия пучка – 5 МэВ, энергия в максимуме спектра – около 6 МэВ, импульсный ток ускоренного пучка – около 250 мА. Настройкой скорости конвейера и частоты следования сгустков пучка устанавливали дозу, создаваемую за один период прохода на конвейере.

Подготовленные образцы в закрытых пробирках помещались на конвейере установки КРТУ “Радуга” перпендикулярно распространению пучка и направлению перемещения образцов на конвейере под сканируемым пучком при мощно-

сти дозы ~ 4 кГр/с, что обеспечивало однородное облучение образцов с заданной входной дозой. Доза облучения образцов за один проход на установке была настроена на величину 5 кГр и далее варьировалась (5.0...10.0... 20.0...50.0 кГр) путем выбора кратной скорости конвейера и прохождения объекта под пучком требуемое количество раз. Основные параметры проведения облучения представлены в табл. 1.

Доза контролировалась пленочными дозиметрами СО ПД(Э)-1/10 за один проход под пучком, кратные поглощенные дозы при облучении образцов определялись умножением на коэффициент кратности проходов. Минимальная плановая поглощенная доза (1 кГр) обеспечивалась за счет индивидуальных настроек установки. Данные измерений представлены в табл. 2.

В качестве объекта исследования использовали ПВС марки 16/1 (ГОСТ 10779-78) с молекулярной массой $M = 31.4$ кДа и степенью гидролиза 98.7%. Пленки полимера готовили из его водных растворов концентрацией 8 вес. %. Для приготовления раствора брали определенную навеску ПВС, заливали ее дистиллированной водой и оставляли на 24 ч для набухания полимера. Затем приготовленную дисперсию выдерживали в кипящей водяной бане в течение 3 ч при постоянном перемешивании до получения однородного прозрачного раствора. Из полученного раствора после его охлаждения и удаления пузырьков воздуха отливали пленки на чашки Петри. Отлитые заготовки высушивали при температуре 22°C в течение 7 дней до полного отделения от подложки.

Из полученных пленок вырезались пластинки размером $65 \times 5 \times 0.2$ мм. Полученные пластинки помещались на 1 ч в термощкаф, нагретый до 100°C . После досушивания получали образцы ПВС, содержащие до 2.5% воды. Все образцы помещались в эксикатор над хлористым кальцием. Перед исследованием по облучению ускоренными электронами пластинки упаковывались в пробирки из полистирола и плотно закрывались крышкой. Серию пробирок с образцами облучали электронами до дозы в диапазоне от 1.8 до 53 кГр, в то время как пробирки с контрольными образцами оставались необлученными.

Следует отметить, что у облученных и необлученных образцов ПВС (в данном интервале доз облучения) потеря веса после нагревания и охлаждения от -150°C до $+150^\circ\text{C}$, непосредственно в ходе исследования, оставалась постоянной, равной $\sim 2-3\%$ (табл. 3). Выделяется только образец с дозой облучения 1.8 кГр, где потеря веса составила 3.5%. По-видимому, это вызвано образованием продуктов радиолиза воды в начале облучения, которые пластифицируют полимер. При дальнейшем проведении процесса облучения остатки влаги успевают испариться.

Таблица 1. Параметры проведения облучения

Параметры облучения	Значение
Режим	Импульсный
Длительность импульса, мкс	6
Энергия электронов (среднее по спектру), МэВ	5
Частота импульсов, Гц	100
Температура, $^\circ\text{C}$	15–25*

* Термостатирование либо аппаратный контроль температуры в зависимости от дозы не проводились по условиям эксперимента.

Таблица 2. Данные дозиметрии

Плановая поглощенная доза, кГр	Поглощенная доза (погрешность 15%), кГр
Минимальная (1.0)	1.8
5.0	5.3
10.0	9.63
20.0	21.2*
50.0	53.0*

* Расчетные дозы, кратные поглощенной дозе 5.3 кГр.

Спектры внутреннего трения образцов после воздействия ускоренных электронов изучали методом внутреннего трения, определяя температурную зависимость частоты и логарифмического декремента колебательного процесса [17]. Спектры внутреннего трения получали при частоте свободно-затухающих собственных колебаний, повышая температуру от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ со скоростью 2° в мин. Для контроля влияния дозы облучения эксперименты проведены как для облученных, так и для необлученных образцов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование локальных диссипативных процессов по спектрам внутреннего трения $\lambda = f(T)$ показало, что в интервале температур от -150°C до $+150^{\circ}\text{C}$ в системе ПВС как исходного, так и облученного, наблюдается два диссипативных процесса различной интенсивности. Это α - и β -процесс. Наиболее интенсивный пик потерь (α -процесс) наблюдается в области температур стеклования ПВС $T_{\alpha} \approx 43^{\circ}\text{C}$ (рис. 2а, кривая 1). В области температур проявления на спектре

$\lambda = f(T)$ α -диссипативного процесса на температурной зависимости частоты свободного затухающего колебательного процесса $\nu = f(T)$ (рис. 2б) наблюдается существенный излом, что характеризуется дефектом модуля сдвига материала ПВС, т.е. ΔG . Величина дефекта модуля определялась из соотношения, учитывающего связь изменения частоты колебательного процесса, возбуждаемого в исследуемом образце, и изменения модуля сдвига материала этого образца [19]:

$$\Delta G = \frac{\nu_{\alpha_H}^2(T) - \nu_{\alpha_K}^2(T)}{\nu_{\alpha_H}^2(T)}, \quad (1)$$

где $\nu_{\alpha_H}(T)$ и $\nu_{\alpha_K}(T)$ – значение частоты колебательного процесса при температуре начала аномального излома кривой $\nu = f(T)$ и конца соответственно (рис. 2б).

Изменение физико-механических характеристик α -процесса релаксации в ПВС в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами не является монотонно убывающим или монотонно возрастающим процессом. Незначительное увеличение дозы облучения до величины порядка $D = 5.3$ кГр приводит к уменьшению интенсивности диссипативных потерь α -процесса на спектре $\lambda = f(T)$ (рис. 2а). Одновременно с этим на частотной зависимости $\nu = f(T)$ наблюдается изменение величины $\Delta\nu_{\alpha}$, что свидетельствует об определенных изменениях как локального дефекта модуля ΔG_{α} , так и упругих характеристик всей системы ПВС в целом (табл. 3; рис. 3б). Увеличение дозы до значений порядка 60 кГр вызывает монотонное увеличение дефекта модуля, что приводит к общему снижению модуля сдвига ПВС, однако максимальное уменьшение модуля наблюдается при значениях $D = 5.3$ кГр.

Таблица 3. Физико-химические и физико-механические характеристики образцов ПВС до и после облучения ускоренными электронами

Доза (кГр)	Δm , %	$T_{\alpha \max}$ ($^{\circ}\text{C}$)	$\lambda_{\alpha \max}$	$\nu_{\alpha \max}$ (Гц)	U_{α} (кДж/моль)	$\tau_{\alpha \max}$ (с)	$\Delta\tau_i$	ΔT_{α}	$\nu_{\alpha_H}/\nu_{\alpha_K}$	ΔG
0	2.7	44	0.65	1.85	62.01	0.086	0.06	11.10	2.27/1.19	0.73
1.8	3.5	39	0.51	1.69	61.32	0.094	0.07	12.40	2.17/1.08	0.75
5.3	2.6	41	0.52	1.43	62.13	0.111	0.10	13.60	2.17/1.08	0.75
9.63	2.3	42	0.51	1.57	62.20	0.101	0.10	15.00	2.16/1.08	0.75
21.2	2.2	44	0.51	1.65	62.34	0.096	0.09	15.00	1.99/1.15	0.67
53	2	48	0.50	1.43	63.60	0.112	0.13	15.20	2.17/1.13	0.73

Δm – потеря веса в процессе эксперимента по релаксационной спектроскопии; $T_{\alpha \max}$ – температура при $\lambda_{\alpha \max}$; $\lambda_{\alpha \max}$ – интенсивность потерь в пике α на спектре; $\nu_{\alpha \max}$ – частота при $\lambda_{\alpha \max}$; U_{α} – энергия активации α -процесса; $\tau_{\alpha \max}$ – время релаксации при $\lambda_{\alpha \max}$; $\Delta\tau_i$ – абсолютная ширина непрерывного спектра времен α -релаксации; ΔT_{α} – температурный интервал пика α -процесса при $\lambda = \frac{1}{2}\lambda_{\alpha \max}$; ν_{α_H} – частота начала пика α -потерь на спектре $\lambda_{\alpha} = f(T)$; ν_{α_K} – частота окончания α -процесса; ΔG – дефект модуля сдвига.

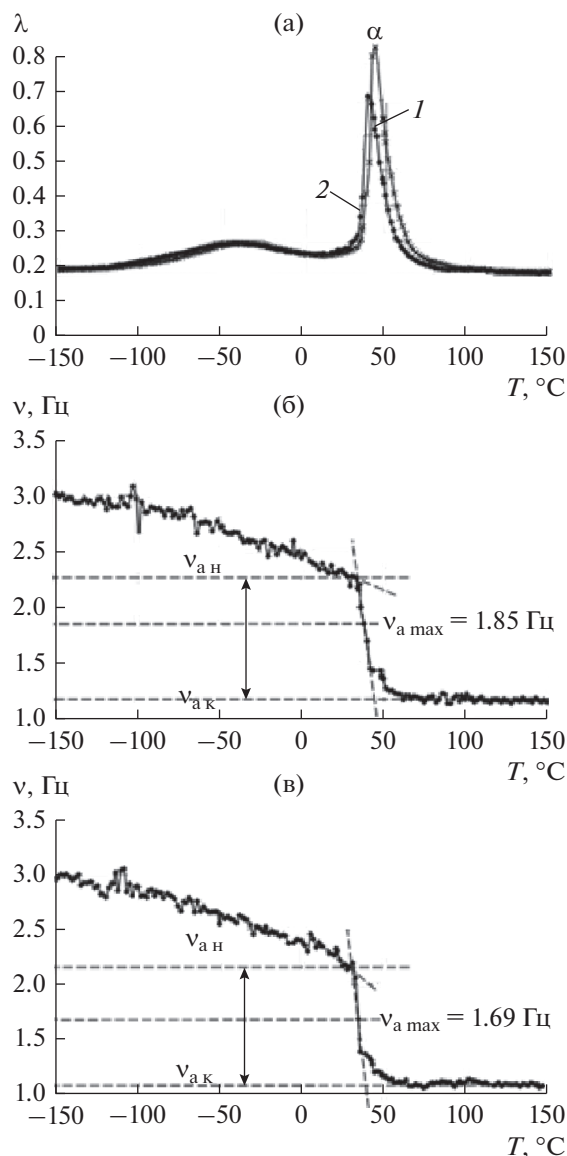


Рис. 2. Спектр внутреннего трения исходного образца ПВС (1) и облученного образца (2) с дозой облучения $D = 1.8$ кГр (а); температурная зависимость частоты свободно затухающего колебательного процесса, возбужденного в структуре исходного (контрольного) образца ПВС (б) и облученного образца (в).

Величина энергии активации α -процесса релаксации в ПВС определялась по соотношению [18]:

$$U_{\alpha} = \ln \frac{\tau}{\tau_0} RT_{\alpha \max} \quad (2)$$

Проведенные расчеты показывают, что энергия активации $U_{\alpha} = f(D)$ сначала уменьшается, достигая минимального значения при $D \approx 1.8$ кГр, а затем резко увеличивается (до значений $D = 5.3$ кГр). После этого она непрерывно и монотонно возрастает вплоть до увеличения дозы до значений порядка 60 кГр (рис. 3а).

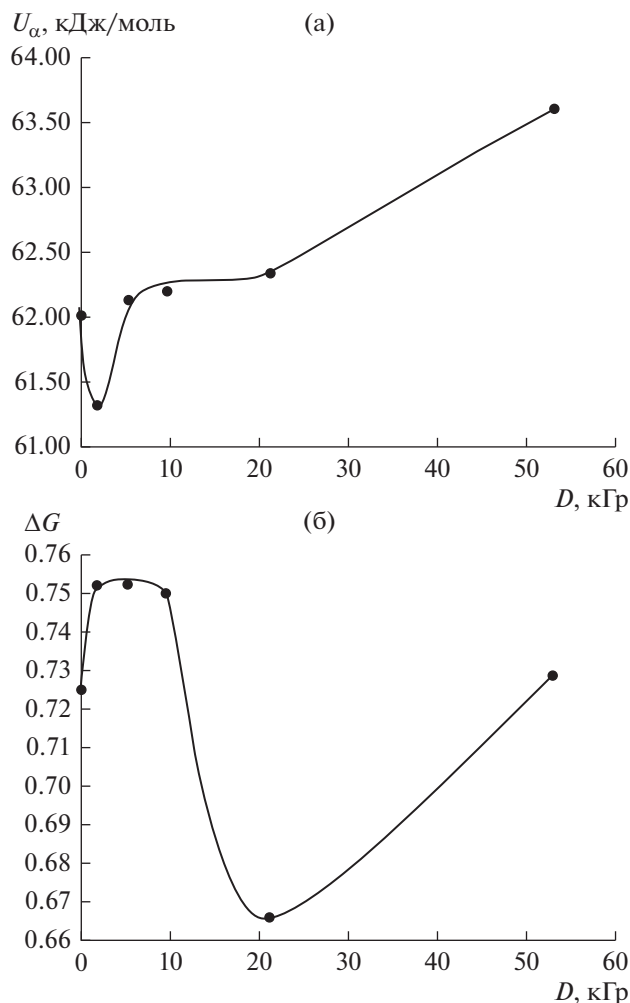


Рис. 3. Зависимость энергии активации $U_{\alpha} = f(D)$ (а) и дефекта модуля $\Delta G = f(D)$ (б) от дозы облучения ускоренными электронами для α -процесса релаксации в ПВС.

Следует отметить, что величина дозы облучения оказывает влияние не только на изменение упругих характеристик материала в целом за счет проявления дефекта модуля и, в частности, энергетических характеристик α -процесса релаксации, но и характеризуется расширением температурного интервала проявления α -пика диссипативных потерь на спектре $\lambda = f(T)$ относительно необлученной системы ПВС. Это температурное расширение пика α -потерь отчетливо фиксируется на сопоставлении и теоретическом анализе нормированных приведенных кривых $\lambda_i/\lambda_{\max} = f(T)$ на примере образца ПВС, облученного до дозы $D = 1.8$ кГр (рис. 5).

Такое расширение области проявления диссипативного релаксационного процесса приводит к увеличению температурного интервала области проявления неупругости. Расчеты температурно-

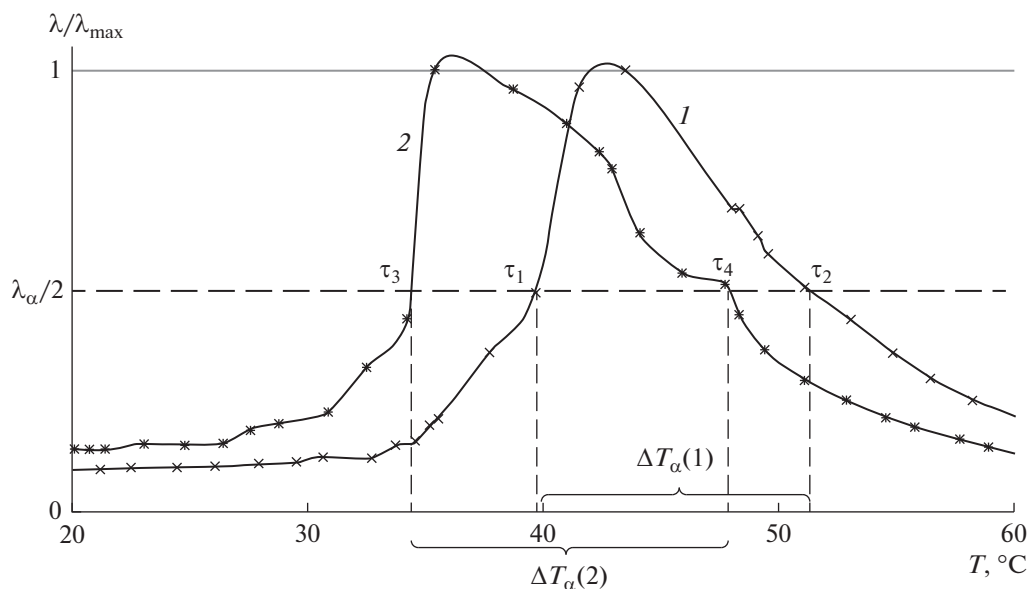


Рис. 4. Температурная зависимость нормированных приведенных кривых $\lambda_i/\lambda_{\max} = f(T)$ для α -процесса релаксации в ПВС для исходного (контрольного) (1) и облученного (2) образца с дозой облучения $D = 1.8$ кГр (табл. 3). Расчеты времен релаксации сделаны в температурных точках, отмеченных на рис. 3 как $\tau_1, \tau_2, \tau_3, \tau_4$.

го интервала проявления α -пика диссипативных потерь на спектре в зависимости от дозы облучения ускоренными электронами, проведенные на полувысоте нормированных приведенных кривых (рис. 4, 5), показывают, что и этот интервал характеризуется определенной аномалией (табл. 3). Эта аномалия наиболее характерна для доз облучения до 10 кГр.

Расширение температурного интервала проявления локальной (для α -процесса) неупругости характеризует определенное изменение релаксационной микронеоднородности этого диссипативного процесса сегментальной подвижности [9]. Теоретический анализ изменения релаксационной микронеоднородности (например, для приведенной кривой 1 на рис. 4) проводится по соотношению:

$$\Delta\tau_{1,2} = \tau_1 - \tau_2, \tag{3}$$

где $\tau_1 = \tau_0 \exp \frac{U_\alpha}{RT_1}$, а $\tau_2 = \tau_0 \exp \frac{U_\alpha}{RT_2}$; T_1 и T_2 – температуры на полувысоте приведенных кривых (рис. 5). Чем больше величина $\Delta\tau_{ij}$, тем больше релаксационная микронеоднородность, т.е. увеличивается температурный интервал проявления локальной подвижности одинаковых по природе структурно-кинетических элементов, участвующих в данном диссипативном процессе. Изменяется энергия активации, т.е. для начала локальной подвижности потребуется меньшее значение энергии при переходе из неравновесного в равновесное состояние (как механического, так и термодинамического). Эти изменения и проявились в данном исследовании.

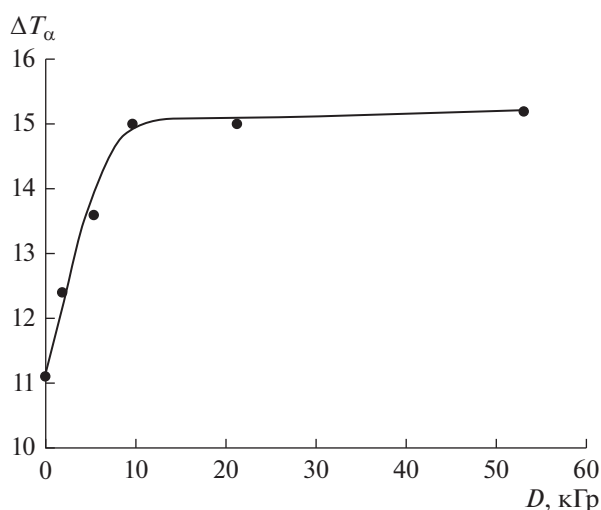


Рис. 5. Зависимость температурного интервала изменения релаксационной микронеоднородности α -диссипативного процесса в ПВС от дозы облучения ускоренными электронами.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате воздействия на пленки ПВС ускоренными электронами в интервале доз 1.8–53 кГр обнаружены локальные аномалии в физико-ме-

ханических (неупругость) и физико-химических характеристиках (энергия активации) локального диссипативного процесса, связанного с сегментальной подвижностью структурно-кинетических элементов α -релаксации. Расчет изменения времени релаксации по изменению температурного интервала пика потерь на спектре внутреннего трения показал, что увеличение дозы облучения приводит к линейному возрастанию релаксационной микронеоднородности данного процесса.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Госзаданию № госрегистрации АААА-А19-119011790097-9 от 17.01.2019

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Chu P.K., Chen J.Y., Wang L.P., Huang N.* // Mater. Sci. Eng. R. 2002. V. 36. № 5–6. P. 143.
2. *Bauer S., Shmuki P. von der Mark K., Park J.* // Prog. Mater. Sci. 2013. V. 58. № 3. P. 261.
3. *Chen M., Zhang Y., Driver M.S., Caruso A.N., Yu Q., Wang Y.* // Dent. Mater. 2013. V. 29. № 8. P. 871.
4. *Tamada Y., Ikada Y.* // Polymer. 1993. V. 34. № 10. P. 2208.
5. *Chandy T., Das G.S., Wilson R.F., Rao G.H.R.* // Biomaterials. 2000. V. 21. № 7. P. 699.
6. *Павленко В.И., Ястребинский Р.Н., Едаменко О.Д., Тарасов Д.Г.* // Вопросы атомной науки и техники. 2010. № 1. С. 129.
7. *Гришина А.Д.* // Доклады АН СССР. 1963. Т. 150. № 4. С. 809.
8. *Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Кайдалова Т.А., Бузник В.М., Корчагин А.И.* // Журн. структурной химии. 2005. Т. 46. № 5. С. 870.
9. *Злобин А.М., Вахмистров В.А., Герман В.Н., Завьялов Н.В. и др.* // Доклад на китайско-российском семинаре “Энергоемкие материалы: фундаментальные исследования, жизненный цикл, безопасность”. Н. Новгород, ноябрь 2012.
10. *Демина Т.С., Гильман А.Б., Аكوпова Т.А., Зеленецкий А.Н.* // Химия высоких энергий. 2014. Т. 48. № 5. С. 339.
11. *Tarasyuk V.T., Stroková N.E., Sazhnev N.A., Prokopenko A.V., Kil'deeva N.R.* // Food Systems. 2018. V. 1. № 4. P. 10.
12. *Кулюхин С.А., Мизина Л.В., Горбачева М.П., Ломовской В.А., Саунин Е.И.* // Радиохимия. 2014. Т. 56. № 2. С. 151.
13. *Ломовской В.А.* Физико-химическая механика основные положения. М: ИФХЭ РАН, 2019. 416 с.
14. *Lomovskoy V.A., Abaturova A.N., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A.* // Polymer Science. 2015. V. 57. № 2. P. 123.
15. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y. et al.* // Inorganic Materials: Applied Research. 2017. V. 8. № 1. P. 84.
16. *Lomovskoy V.A., Abaturova N.A., Lomovskaya N.Y., Khlebnikova O.A.* // Mechanics of Composite Materials. 2019. V. 54. № 6. P. 815.
17. *Ломовской В.А.* Устройство для исследования локальных диссипативных процессов в твердых материалах различной химической природы // Научное приборостроение. 2019. Т. 29. № 1. С. 33.
18. *Lomovskoy V.A., Nekrasova N.V., Lomovskaya N.Yu., Khlebnikova O.A., Abaturova N.A., Galushko T.B., Corbunov A.M.* // Mechanics of Composite Materials. 2020. V. 30. № 12. P. 685.
19. *Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Галушко Т.Б.* // Механика композитных материалов. 2020. Т. 56. № 1. С. 43.