

ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО СВЯЗУЮЩЕГО НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ ПОЛИДИЕНУРЕТАНА

© 2023 г. Э. Нуруллаев^{а, *}, В. Д. Онискив^а, Л. Л. Хименко^а, Э. М. Ибрагимов^б

^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия

^б Институт ядерной физики АН РУз, Ташкент, 100214 Узбекистан

*E-mail: ernur@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 10.07.2023 г.

Принята к публикации 14.07.2023 г.

Исследовано влияние дозы гамма-излучения 50, 100 и 150 кГр на деформационно-прочностные свойства пластифицированного связующего на основе низкомолекулярных каучуков полидиенуретана марки ПДИ-3Б. Для оценки изменения прочности пластифицированного связующего в зависимости от дозы гамма-облучения были рассчитаны энергии разрушения при температурах 223, 295 и 323 К. Показано, что при этих температурах исследования происходит рост условного напряжения и некоторое снижение деформации в зависимости от дозы гамма-облучения по сравнению с исходным образцом. Резкие изменения деформационно-прочностных характеристик происходят при температуре исследования 223 К, прочность облученных образцов возрастает более чем в четыре раза, а деформация снижается незначительно по сравнению с исходным образцом. При повышении температуры исследования такая тенденция сохраняется, но разница сокращается почти в два раза. Такое влияние гамма-облучения на исследуемый материал можно объяснить превалированием процесса сшивки над процессом разрушения.

Ключевые слова: каучук, связующее, гамма-облучение, условное напряжение, деформация, прочность, доза, полидиенуретан, сшивка, разрушение

DOI: 10.31857/S0023119323060128, **EDN:** RVLAZO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры в различных технических устройствах могут подвергаться воздействию электромагнитного излучения. В результате облучения структура полимеров может существенно меняться, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. Так, при воздействии ионизирующего излучения на полимер его цепи могут претерпевать разрывы или деструктироваться, то есть полимерные молекулы разрываются на более мелкие фрагменты. Кроме того, возможен и процесс сшивания — соединение соседних полимерных цепей друг с другом поперечными связями, в результате чего могут образовываться новые фрагменты пространственной сетки.

В настоящее время воздействие электромагнитных излучений часто используется для облегчения вторичной переработки полимеров [1–4]. Предложено, например, проводить переработку крошки из бутылкаучука с использованием радиационного облучения при дозе порядка 100 кГр [5]. Сопоставимые режимы радиационной обработки

установлены и для других полимеров [6–9]. Интересно отметить, что в ряде случаев обработка полимеров электромагнитным полем повышает их долговечность, что можно связать со снижением жесткости материала, которое понижает уровень развивающихся при деформациях напряжений [10]. В работе [11] теоретически обоснована эффективность применения СВЧ-модификации полимеров на основе сравнительного анализа частот собственных колебаний элементов структуры обрабатываемых полимеров и СВЧ-колебаний. Установлено, что при СВЧ-обработке возможно образование дополнительного количества водородных связей в модифицированных материалах, что может положительным образом сказаться на их функциональных свойствах.

Имеющиеся данные позволяют все полимеры по их отношению к действию гамма-излучения в вакууме или инертной среде разделить на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание). Полимеры, в мо-

Таблица 1. Состав связующего на основе олигомера ПДИ-3Б

Компонент	Молекулярная масса	Содержание, мас. %
ПДИ-3Б	4500	83.7
СКД-КТР	2500	5.2
Анилин	93	1.1
ПДИ-0	4000	5
Диоктилсебагинат	427	5

лекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, деструктурируют. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает сшивание. Также возможно использование облучения для сшивания каучуков и резиновых смесей [12].

С другой стороны, особенно актуальным является использование полимеров при разработке защитных композитов для защиты электронных устройств и живых организмов от излучения [13–15]. Таким образом, встает необходимость изучения стабильности свойств указанных связующих при различных режимах гамма-излучения.

Известно, что одним из наиболее удобных для переработки связующих для изготовления наполненных композитов являются композиции на основе низкомолекулярного жидкого каучука ПДИ-3Б, что связано с его низкой вязкостью и малой чувствительностью системы отверждения к влаге воздуха [16]. Однако разработка композитов на его основе с функцией защиты от гамма-излучения затруднена ввиду отсутствия данных по влиянию такого излучения на весь комплекс физико-механических свойств этого материала. Установлено, что для α -диолов с терминальным положением гидроксильных групп (пропандиол-1,2 и бутандиол-1,2) характерным процессом является дегидратация, которая осуществляется по цепному механизму. При радиоллизе α -диола с медиальным расположением гидроксильных групп (бутандиол-2,3) цепные процессы не реализуются: происходит приблизительно равновероятная дегидратация и деструкция по С–С-связи исходного диола. Были даны объяснения наблюдаемых эффектов и важности учета полученных результатов для изучения механизмов протекания свободнорадикальных реакций фрагментации гидроксилсо-

державших биомолекул, индуцируемых ионизирующим излучением [17]. Гамма-облучение приводит к изменению размера кристаллитов и кристалличности полиэтилена высокого давления. При облучении дозой 100 кГр кристалличность и размер кристаллитов полимера увеличиваются соответственно на 41.83% и 0.64 нм, а при дозе 900 кГр кристалличность равна 46.7% и размер кристаллитов уменьшается на 0.26 нм. При этом практически не изменяются параметры элементарной ячейки орторомбической фазы полимера. На основе полученных результатов установлена линейная зависимость степени кристалличности полиэтилена высокого давления от дозы γ -облучения [18]. Методами измерения спектров пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения исследованы облученные γ -квантами ^{60}Co дозой до 1 МГр структуры DLC/каптон. Показано, что существенные изменения спектров наблюдаются в области колебаний О–Н, CH_2 - и CH_3 -связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителях. Обнаружены существенные различия в радиационно-индуцированных процессах [19].

Анализ данных из литературных источников показал, что работы, посвященные исследованиям воздействия гамма-излучения на связующие полимерных композитных материалов практически отсутствуют, хотя на их основе создаются полимерные материалы, широко используемые в различных отраслях промышленности и техники.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния гамма-излучения на деформационные и прочностные характеристики пластифицированного связующего на основе каучука ПДИ-3Б в широком интервале температур.

МАТЕРИАЛ, ОБРАЗЦЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В качестве исходных низкомолекулярных каучуков линейного строения применялись полидиенуретановый олигомер (каучук) марки ПДИ-3Б с концевыми эпоксидными группами и полибутадиеп марки СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами. Полимерное связующее содержало пластификаторы – ПДИ-0 (сополимер дивинила и изопрена) и диоктилсебагинат. Каучуки ПДИ-3Б, ПДИ-0 и СКД-КТР – предоставлены НИИСК им. Лебедева, диоктилсебагинат приобретен у Рошальского завода пластификаторов. Общий состав связующего представлен в табл. 1.

Образцы отвержденного связующего (вулканизаты) были изготовлены в лабораторных условиях с использованием смесителя ЛСП-5 в НИИ

полимерных материалов (г. Пермь). Отверждение вулканизатов проводили при 353 К в течение 2 суток. Образцы в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5×7 мм испытывали на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 по ГОСТ 270-75 с определением условного модуля (напряжение при относительной деформации 100%), прочности на разрыв и относительной деформации при разрыве. Количество параллельных испытаний – 5. Статистическая достоверность экспериментальных данных 3%. Измерения проводили при температурах 223, 293 и 323 К. Облучение образцов производится на

предприятии ООО “Кобальт” (г. Соликамск, Пермский край) на промышленных установках ГУД-300, ГУД-300 М. Дозы облучения гамма-квантами от радиоактивных источников Кобальт 60, следующие: 50, 100, 150 кГр. Время экспозиции зависит от мощности выбранной камеры облучения и составляет от 4 до 30 суток. Облучение производилось в открытой атмосфере.

Расчет энергии разрушения образцов пластифицированного связующего ПДИ-3Б до и после гамма-облучения производился с использованием уравнения, приведенного в работе [20]:

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

где $v_{ch} = \rho / \bar{M}_c$ – концентрация поперечных химических связей в полимерной основе связующего; ρ – плотность полимера; $\bar{M}_c$ – среднестатистическая межузельная молекулярная масса трехмерно сшитого полимера; $\varphi_r = (1 - \varphi_{sw})$ – объемная доля полимера в связующем; φ_{sw} – объемная доля пластификатора в связующем; R – универсальная газовая постоянная; T_{∞} – 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_{α} – коэффициент скоростного смещения; φ – объемная доля наполнителя; φ_m – максимально возможная (предельная) объемная доля наполнителя, зависящая от формы и фракционного состава частиц наполнителя.

Согласно уравнению (1), энергия разрушения (W) равна нулю при $\alpha_b = 1$, что указывает на ее нормируемость как функции. Предельные значения относительного удлинения (α_b), как и разрывной деформации (ϵ_b), можно оценить, если учесть скорость и величину деформирования среднестатистической прослойки полимерного связующего между твердыми частицами наполнителя [20]:

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

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

Статистическая достоверность расчетов, произведенных по средним значениям экспериментальных точек из 5 измерений, составляла 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты измерений деформационно-прочностных свойств полиуретанового связующего на основе олигомера ПДИ-3Б приведены на рис. 1, из которого следует, что при температуре эксперимента 223 К происходит резкое увеличение условного напряжения относительно исходного образца, с 14.3 до 55.4 МПа для образца, облученного гамма-излучением дозой 150 кГр. Необходимо отметить, что рост условного напряжения с увеличением дозы облучения происходит при уменьшении деформации (рис. 1а). Из рис. 1б видно, что при температуре эксперимента 295 К происходит значительное снижение условного напряжения по сравнению с результатами, полученными при температуре измерения 223 К, однако тенденция к увеличению условного напряжения с ростом дозы облучения сохраняется как при этой температуре, так и при температуре 323 К.

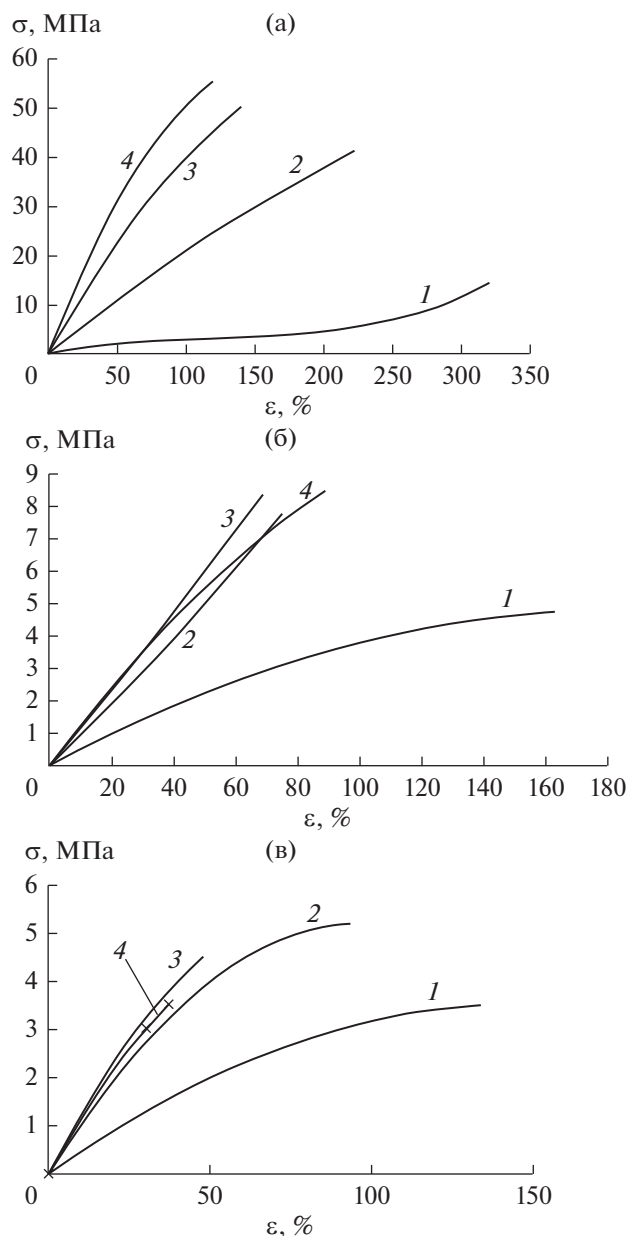


Рис. 1. Зависимость условного напряжения от деформации пластифицированного связующего на основе низкомолекулярных каучуков полидиенуретана марки ПДИ-3В измеренного при температурах: (а) 223, (б) 295, (в) 323 К, при дозах гамма облучения: 1 – 0, 2 – 50, 3 – 100, 4 – 150 кГр.

Для более точного определения изменения прочности с ростом дозы облучения при разных температурах испытаний рассчитаны энергии разрушения. Результаты расчетов приведены в табл. 2. Из данных, приведенных в таблице следует, что при температуре измерения 223 К наибольшее значение энергии разрушения 60.06 МПа приходится на дозу гамма-излучения 50 кГр, далее при 100 и 150 кГр наблюдается незначительный рост от 120.24 МПа для 100 кГр до 121.9 МПа для 150 кГр.

При температуре измерений 295 К наблюдается резкое снижение энергии разрушения до 12.6 МПа для исходного и образцов, облученных дозами 50 кГр (15.98 МПа), 100 кГр (14.28 МПа), 150 кГр (13.65 МПа). При повышении температуры измерений до 323 К наблюдается снижение энергии разрушения от 8.2 МПа для исходного образца до 6.42 МПа для облученного дозой 150 кГр. Однако при этой температуре наблюдается наибольшее значение энергии разрушения

Таблица 2. Зависимость энергии разрушения связующего от дозы гамма-излучения при разных температурах исследования

Температура измерений, T , К	Доза гамма облучения, D , кГр	Энергия разрушения, W , МПа
223	0	60.06
	50	132.7
	100	120.24
	150	121.9
295	0	12.6
	50	15.98
	100	14.28
	150	13.65
323	0	8.2
	50	10.0
	100	9.43
	150	6.42

Таблица 3. Зависимость модуля вязкоупругости связующего от дозы гамма-излучения при различных температурах измерения

Доза гамма облучения, D , кГр	Модуль вязкоупругости связующего E , МПа		
	223 К	295 К	323 К
0	3.8	3.44	2.86
50	7.9	4.9	4.3
100	12.4	7.0	7.5
150	14.6	5.6	6.2

при дозе облучения 50 кГр и составляет 10 МПа (по сравнению с дозами облучения 100 и 150 кГр).

Для объяснения экспериментальных данных были сопоставлены модули вязкоупругости образцов (табл. 3) с условными напряжениями (рис. 1). Видно, что при температуре измерений 223 К наблюдается постепенный рост модуля вязкоупругости связующего от 3.8 МПа для исходного образца до 14.6 МПа для образца, облученного дозой 150 кГр, что свидетельствует о росте процесса сшивания с увеличением дозы облучения.

При температуре измерений 295 К уровень процесса пострадиационной сшиваемости несколько снижается в образцах, облученных до 100 кГр. При температуре измерений 323 К наименьшее значение модуля вязкоупругости приходится на 50 кГр,

это может означать, что при этой дозе облучения превалирует процесс пострадиационного разрушения, который подтверждается некоторым ростом деформации.

ВЫВОДЫ

Эксперименты показали, что наибольшие изменения деформационно-прочностных характеристик гамма-облученных дозой 150 кГр образцов наблюдаются при температуре исследования 223 К, т.е. происходит резкое увеличение условного напряжения относительно исходного образца, с 14.3 до 55.4 МПа. Это можно объяснить пострадиационным сшиванием. С увеличением температуры экспериментов процесс сшивания несколько замедляется, но общая тенденция зависимости условного напряжения от дозы облучения сохраняется. При температуре исследования 323 К с увеличением дозы облучения преобладает процесс пострадиационного разрушения.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследования проведены при финансовой поддержке Пермского края в виде гранта по проекту: “Модели, методы и цифровые технологии для создания функциональных композиционных и полимерных материалов с помощью их обработки концентрированными потоками гамма-квантов в различных газовых средах” (Соглашение № С-26/581).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Molanorouzi M., Mohaved S.O. // Polymer Degradation and Stability. 2016. V. 128. P. 115.
2. Sousa F.D.B., Scuracchio C.H., Hu G.-H., Hoppe S. // Polymer Degradation and Stability. 2017. V. 138. P. 169.
3. Xu O., Li M., Han S., Zhu Y., Zhang J. // Construction and Building Materials. 2021. V. 271. 121580.
4. Ratnam C.T., Dubey K.A., Appadu S., Bhardwaj Y.K. // Recycling of Polymer Wastes by Radiation. Report of IAEA Technical Meeting. 2019. EVT1804861. Vienna, Austria. P. 24.
5. Gohs U. Recycling of Polymer Wastes by Radiation // Report of IAEA Technical Meeting. 2019. EVT1804861. Vienna, Austria. P. 26.
6. Gorbarev I.N., Vlasov S.I., Chulkov V.N., Bludenko A.V., Ponomarev A.V. // Radiat. Phys. Chem. 2019. V. 158. P. 64.
7. Аллаяров С.Р., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 310.
8. Гулиева Н.К., Гатамханова Г.М., Мустафаев И.И. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 370.
9. Фазулина Д.Д., Маврина Г.В., Шайхиев И.Г. // Электронная обработка материалов. 2019. № 55 (3). С. 58.
10. Zlobina I.V. // Herald of Dagestan State Technical University. Technical Sciences. 2018. № 45(4). P. 42.
11. Пятаев И.В. Применение СВЧ модификации для повышения эксплуатационных свойств термо- и

- реактопластов // Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Саратов: Саратовский государственный технический университет имени Ю.А. Гагарина. 2015.
12. *Martin D., Ighigeanu D., Mateescu E., Craciun G., Ighigeanu A.* // *Radiation Physics and Chemistry*. 2002. V. 65. P. 63.
 13. *Sainia L., Guptab V., Patraa M.K., Jania R.K., Shuklaa A., Narendra Kumara N., Dixit A.* // *Journal of Alloys and Compounds*. 2021. V. 869. 159360.
 14. *Zhai Y., Zhang Y., Ren W.* // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 133. № 1. P. 176.
 15. *Elmahaishi M.F., Azis R.S., Ismail I., Muhammad F.D.* // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 20(5). P. 2188.
<http://doi/10.1016/j.jmrt.2022.07.140>
 16. *Ермилов А.С., Нуруллаев Э., Шахиджанян К.З.* // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1535.
 17. *Urbanovich O.V., Davydenko A.I., Panteleeva E.A., Sverdlov R.L., Shadyro O.I.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 3. P. 170.
 18. *Tashmetov M.Yu., Ismatov N.B., Allayarov S.R.* // *High Energy Chemistry* 2022. V. 56. № 3. P. 175.
 19. *Kharchenko A.A., Fedotova Yu.A., Zur I.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Prosolovich V.S., Movchan S.A., Remnev G.E., Linnik S.A., Lastovskii S.B.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 5. P. 354.
 20. *Ermilov A.S., Nurullaev E.M.* // *Mechanics of composite Materials*. 2015. V. 50. № 6. P. 757.