МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

Димитровградский инженерно-технологический институт –

филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»

(ДИТИ НИЯУ МИФИ)

УДК 539.87, 537.533.9, 547.514.721 ГРНТИ 29.19.13, 29.19.21, 58.35.06

На правах рукописи

Кожанова Мария Юрьевна

Влияние облучения электронами высоких энергий на структуру и механические свойства полимерного материала полидициклопентадиена

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель: доцент кафедры ядерных реакторов и материалов, к.ф.-м.н. Литвиненко Ольга Викторовна

Димитровград – 2021

Оглавление

Введение
Глава 1. Обзор способов изготовления и модификации полидициклопентадиена 15
1.1. Полидициклопентадиен
1.2. Стереоизомеры полидициклопентадиена 17
1.3. Модификация полидициклопентадиена 19
1.4. Высокопористый полидициклопентадиенроlyHIPE
1.5. Взаимодействие ионизирующего излучения с полимерными материалами 24
1.5.1. Взаимодействие ү-излучения с веществом
1.5.2. Взаимодействие ионов с полимерным веществом
1.5.3. Взаимодействие вторичных электронов с полимерным материалом
1.6. Выводы по главе 141
Глава 2. Синтез и исследование экспериментальных образцов ПДЦПД44
2.1. Синтез экспериментальных образцов
2.1.1. Синтез экспериментальных образцов по технологии НІРЕ
2.1.2. Синтез экспериментальных образцов по технологии ROMP45
2.2. Технология реакционно-инжекционного формования
2.3. Методы исследования образцов
2.3.1. Исследование поверхностной структуры
2.3.2. Определение содержания гель фракции
2.3.3. Определение физико-механических свойств
2.4. Облучение полимерных образцов ускоренными электронами 54
2.5. Выводы по главе 2
Глава 3. Расчет ионизационных и радиационных потерь для ускоренных
электронов
3.1. Результаты расчета ионизационных и радиационных потерь для ускоренных
электронов
3.2. Выводы по главе 3

Глава 4. Влияние облучения электронами высоких энергий на структуру и
механические свойства термореактивного полимерного материала
полидициклопентадиена64
4.1. Исследование механических характеристик ПДЦПД, синтезированных
ROMР-полимеризацией64
4.2. Результаты механических испытаний полидициклопентадиена,
синтезированного по технологии polyHIPE71
4.2.1. Разработка математической модели кинетики модификации (числа связей)
полимера в процессе его радиационного облучения75
4.3. Исследование структурных параметров радиационно-модифицированного
ПДЦПД
4.3.1. Результаты исследования поверхностной пористости
полидициклопентадиена, синтезированного по технологии polyHIPE
4.3.2. Спектральный анализ
4.4. Выводы по главе 4
Заключение
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙСПИСОК

Введение

Актуальность. Одной из важных задач современного материаловедения является разработка новых материалов, в том числе композиционных на основе полимерных материалов. Полимерные материалы, изготовленные посредством ROMP – метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (процесс, в котором один или несколько циклических олефинов под действием металл-карбенового соединения превращается в полимер), представляют большой интерес для практического применения в различных областях отрасли и науки [1]. Вследствие их устойчивости к агрессивным средам эти инициаторы оказались полезны для данного вида полимеризации с раскрытием цикла функциональных напряженных систем кольца, особенно норборненового ряда [2].

Полимерные материалы, в основе которых используется норборнен и его производные, например полидициклопентадиен (ПДЦПД), могут представлять значительный интерес для практического использования благодаря прозрачности, механической прочности, твердости, термостойкости (табл. 2), стойкости к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению, высоким адгезионным и диэлектрическим свойствам [3]. Они находят применение для производства клея и адгезивных материалов, в оптической промышленности, в производстве имплантатов для стоматологии, а также конструкционных пластиков.

ПОКАЗАТЕЛИ	PDCPD	СТЕКЛОПЛА- СТИК (RTM)	АБС-ПЛАСТИК (ВАКУУМФОР)	ПОЛИПРОПИ- ЛЕН (ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕ- НИЕМ)
Плотность, г/см ³	1,03	1,7	1,7	1,09
Твердость (по Шору)	65	60-80	65-80	69
Теплостойкость, °С	120	100	95	105
Предел прочности при растяжении, МПа	46,8	85	55	26
Модуль упругости при изгибе, МПа	1882	2800	2400	1000
Относительное удлинение, %	4,7	3	30	200

Таблица 2. Показатели прочностных характеристик родственных термореактивных пластмасс

Выделяются, макропористые полимеры, с высоким содержанием внутренней фазы (пустот) – polyHIPE, обладающие указанными ниже преимуществами. Высокое значение пористости, достигнутое за счет изменения объемного соотношения между внутренней фазой и материалом, а также зависимостью размеров пор от состава эмульсии, что оказывает сильное влияние на размер пустот и их распределение, а также на размер взаимосвязанных пор [4]. Такие высокопористые материалы нашли многочисленное применение в области синтезирования гетерогенных сред [5], хроматографии [6], ионном обмене [7-9], сепарации или фильтровании [10], тканевой инженерии [11], и других.

Материалы, изготовленные по polyHIPE, обладают низкими прочностными характеристиками. Например, материалы, основанные на полиамидах, которые обладают отличной термической стабильностью, механическими свойствами и химической стойкостью [12, 13], имеют значения модуля сжатия в диапазоне 0,14-4,38 кПа [14].

Однако возрастающие требования к сочетанию прочности и легкости материала не позволяют применять их в таких областях как авиационная и космическая промышленность, судостроение, радиоэлектроника, химическое и медицинское приборостроение, в связи с чем, большое внимание уделяется улучшению механических свойств материалов данного класса.

Поэтому разработка способа получения высокопористого материала с заранее заданными свойствами, изучение влияния радиационной и механической нагрузки на макро- и микроструктуру материала, а также влияние молекулярных факторов является актуальной научной задачей, имеющей практическое значение.

Перечисленным требованиям наиболее удовлетворяют композиционные материалы на основе ДЦПД и стеклопластика, возможность создания которых рассмотрена в статьях [15, 16]. Обладая, относительно прочих полимерных матриц, преимуществами в химической стабильности и широком диапазоне эксплуатационных температур, материалы на основе ПДЦПД могут значительно расширить область использования композиционных материалов при их армировании. В связи с вышеизложенным, для применения ПДЦПД, изготовленного по RIM технологии, как в составе композита, так и отдельно, в электротехнической и радиоэлектронной промышленности актуально провести исследование влияние электронного облучения на структуру и свойства материала из чистого ПДЦПД. Среди химических подходов для получения полидициклопентадиена путем метатезисной полимеризации одним из перспективных методов является polyHIPE-технология [17].

Очевидно, что пористый ПДЦПД при всех своих достоинствах не может иметь более высокие показатели прочностных свойств, чем соответствующий непористый материал. Хорошо известно, что деформационно-прочностные свойства материалов из промышленных полимеров могут быть модифицированы воздействием ионизирующего излучения. Существует множество публикаций, рассматривающих различные способы модификации ПДЦПД в т.ч. армирования стекловолокном [18], УФ-облучения [19], самоиндуцированной сшивки, исключающей РОМП полимеризацию [20], облучения гамма и электронным излучением материала с ПДЦПД [21], однако отдельного исследования изменения структурных параметров ПДЦПД под облучением не существует. В связи с чем, необходимо экспериментальное исследование радиационной модификации полидициклопентадиена, а также влияние пористости структуры на его деформационно-прочностные свойства.

Данный материал относительно новый – на момент исследования не существовало данных по изменению структурных свойств ПДЦПД в результате облучения, в 2020 году были опубликованы данные по радиационно-индуцированной модификации композиционного материала с использованием ПДЦПД [21]. Методов определения структурных характеристик материала, например, содержания гель фракции, в том числе после облучения, для polyHIPE-ПДЦПД на момент проведения исследования не существовало.

Исходя из вышесказанного, исследование влияния электронного ионизирующего излучения на физико-механические свойства материала из ПДЦПД, в том числе разработка механизма радиационной модификации структуры полимерного материала, представляет значительный научный и практический интерес.

Степень проработанности.

В настоящее время существуют запатентованные методики синтеза ПДЦПД посредством метатезисной полимеризации с раскрытием цикла с использованием реакционно-инжекторного формования, но не существует запатентованного метода синтеза ПДЦПД по polyHIPE-технологии. Также не исследованы изменения структурных особенностей материала из ПДЦПД под облучением, изготовленного ни одной из вышеупомянутых технологий, не изучено взаимодействие излучения с веществом данного типа. Для использования материала из полидициклопентадиена в области повышенного радиационного фона (авиация, космос, горячие камеры) необходимо исследование взаимодействия излучения с веществом.

Цель диссертационной работы – исследование структурных и прочностных свойств радиационно-модифицированного материала полидициклопентадиена в зависимости от поглощенной дозы, вида излучения и способа синтеза материала.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Разработать способ синтеза полидициклопентадиена по polyHIPE-технологии, произвести синтез полимерных материалов по ROMP- и polyHIPE-технологиям.

2. Исследовать изменение структурных параметров материала в результате радиационной модификации в зависимости от поглощенной дозы, разработать способ выделения гель фракции и определить ее содержание в материале.

3. Исследовать влияние облучения электронами высоких энергий на прочностные характеристики polyHIPE-ПДЦПД, поверхностную пористость радиационно-модифицированного материала.

4. Исследовать механические свойства радиационно-модифицированного ускоренными электронами и γ-излучением полидициклопентадиена в зависимости от поглощенной дозы.

5. Построить математическую модель радиационной модификации материала излучением.

Научная новизна заключается в следующем:

- Установлено, что при облучении высокоэнергетическими электронами деформационно-прочностные свойства polyHIPE-ПДЦПД от поглощенной дозы ионизирующего излучения изменяются неравномерно. Впервые построена для данного материала кинетическая модель модификации структуры полимерного материала в результате взаимодействия с ионизирующим излучением.

- Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что при взаимодействии с ионизирующим излучением в материале из polyHIPE-ПДЦПД происходят глубокие структурные изменения.

- Впервые применен способ модифицирования свойств ПДЦПД посредством ионизирующего излучения.

- Показано, что под действием электронного облучения ПДЦПД, помимо происходящего распада молекулярной цепи, в области малых доз сшивание преобладает над деструкцией.

- Независимым методом подтверждено наличие процесса сшивания полимерного материала при радиационной модификации, впервые разработанным для данного материала способом определения содержания гель фракции для ПДЦПД, синтезированного по технологии polyHIPE.

- Структурные изменения, проходящие на молекулярном уровне, которые были обнаружены в результате экстракции гель фракции, подтверждены независимым исследованием структуры образцов методом сканирующей электронной микроскопии. На основании результатов анализа экспериментальных данных впервые построена кинетическая модель модификации числа связей полимера в процессе его радиационного облучения.

Теоретическая и практическая значимость:

Теоретическая значимость заключается в следующем:

– впервые построена математическая модель расчета ионизационных и радиационных потерь для polyHIPE-ПДЦПД,

 предложена модель сшивания трехмерной структуры полимерного материала в результате облучения ионизирующим излучением.

Установленная зависимость содержания экстрагированной доли гель фракции от степени измельчения экспериментальных образцов позволит получать материалы с заранее заданными прочностными характеристиками посредством установления процента сшитой части.

Полученные первичные данные по влиянию величины поглощенной дозы на физико-механические свойства полидициклопентадиена могут служить основой для получения полимерного или композиционного материала, обладающего такими параметрами как: низкая плотность, высокие прочностные характеристики и стойкость к воздействию химических реагентов.

Практическая значимость заключается в следующем:

1. Разработан способ получения материала полидициклопентадиена по polyHIPE-технологии с заданными прочностными характеристиками.

2. Разработанная программа для расчета поглощенной энергии в т.ч. для polyHIPE-ПДЦПД позволяет визуализировать зависимость затрат энергии на радиационные и ионизационные потери в зависимости от толщины материала. Проведена оценка поверхностной пористости материала и изменение ее значений после облучения.

Практическая значимость полученных результатов связана с исследованием прочностных характеристик полидициклопентадиена, радиационно-модифицированного ускоренными электронами, в зависимости от поглощенной дозы, процентного содержания сшитой в трехмерную сетку полимера (гель фракции) и плотности материала, а также с созданием метода установления процентного содержания экстрагированной доли гель фракции в polyHIPE-ПДЦПД. Разработанный способ позволяет экспериментально определять долю сшитой полимерной структуры.

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Способ синтеза материала polyHIPE-ПДЦПД с заданными свойствами, относительно высокими значениями прочностных характеристик (не ниже 0,2 МПа) при высокой пористости (от 70%).

2. Способ определения содержания гель фракции в облученном материале ПДЦПД, синтезированном по технологии polyHIPE. Экспериментально-расчетные данные по содержанию гель фракции при проведении радиационной модификации polyHIPE-полидициклопентадиена по разработанной методике выделения, облученного различными дозами в интервале от 0 до 100 кГр.

3. Результат экспериментальных данных зависимости предела прочности от содержания золь фракции, полученных для условий синтеза материала из ПДЦПД по технологии polyHIPE.

4. Доказательства восстановления прочности образцов материала из ПДЦПД, синтезированных по ROMP-технологии, при облучении высокоэнергетическими электронами или фотонами.

5. Результат расчета радиационных и ионизационных потерь для различной толщины материала из ПДЦПД в условиях равномерного моноэнергетического электронного облучения.

Обоснованность и достоверность полученных результатов обеспечивается применением в процессе синтеза материалов паспортизованных реагентов; применением независимых методов исследования представленных объектов, в том числе аттестованным методом электронной микроскопии, при помощи современного оборудования; отсутствии противоречий с современными представлениями неорганического материаловедения. Результаты исследования были представлены на конференциях различного уровня. Степень достоверности результатов проведенного исследования подтверждается тем, что исследования гетеросистем проходили на аттестованном оборудовании известных мировых производителей и воспроизводимостью полученных экспериментальных данных. Для характеризации структур использовались неоднократно апробированные прецизионные методы

исследования растровой электронной микроскопии. Достоверность также результатов подтверждается их публикацией в рецензируемых научных журналах.

Личный вклад автора состоит в непосредственном участии во всех этапах данной работы, начиная от постановки задач и проведении экспериментов и заканчивая анализом, обобщением и интерпретацией полученных научных результатов [22-23]. При непосредственном участии автора выполнена вся теоретическая и экспериментальная часть диссертационной работы, в том числе синтез и изготовление образцов, облучение и проведение физико-механических испытаний и исследований модификации структуры ПДЦПД. Формулировка цели и задач исследования, а также обсуждение результатов выполнены автором при непосредственном участии научного руководителя.

Участие в научных проектах. Часть исследований по тематике проводилось при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (программа «УМНИК», договор №13732ГУ/2018 от 01.04.2019, Ульяновская область). Результаты, полученные в рамках диссертационной работы, были высоко оценены научными премиями, что подтверждает высокую актуальность работы. Диссертант является победителем и лауреатом:

– XX всероссийского конкурса «Инженер года-2020» по направлению «Инженерное искусство молодых в номинации «Атомная энергетика. Электроэнергетика. Теплоэнергетика», 27.01.2021 г.

– конкурса на получение стипендии Правительства Российской Федерации студентам и аспирантам НИЯУ МИФИ, обучающимся по специальностям или направлениям подготовки, соответствующим приоритетным направлениям модернизации и технологического развития российской экономики на период с 01.09.2017 по 31.08.2018 (приказ от 20.04.2017 №110/11-4).

Апробация работы. По теме диссертации имеется 11 научных работ, из них 1 статья опубликована в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, 4 работы опубликованы в журнале, индексируемом в международной базе цитирования Scopus и 6 статей опубликованных в международных и всероссийских научно-практических конференциях.

Объем и структура диссертационной работы. Диссертационная работа изложена на 114 страницах, содержит 4 главы, включает в себя литературный обзор, теоретическую и экспериментальную часть, библиографический список насчитывает 107 источников. В диссертационной работе представлены 46 рисунков, 4 таблицы, 6 схем.

Настоящая диссертационная работа направлена на расширение представления о взаимодействии ионизирующего излучения с одним из распространенных полимерных материалов – полидициклопентадиеном [27].

Открытие метатезиснойреакции непредельных соединений в XX веке является революционным для органической и полимерной химии. Применение метатезиса для полимеризации олефинов было значительно расширено, во многом благодаря работам Шрока и соавторов [28, 29], Граббса и соавторов [30, 31] и других исследователей метатезисной полимеризации с раскрытием цикла (RingOpeningMetathesisPolymerization – ROMP).

Технология ROMP известна уже более 35 лет, и недавно ей было найдено применение в области подготовки трансплантатов и их вживления в биологические системы. Благодаря появлению катализаторов, описанных в работах Граббса и Шрока, была получена возможность синтезирования большого количества функционализированных мономеров[32].

Вследствие их устойчивости к функциональным группам, эти инициаторы оказались полезны для метатезисной полимеризации с раскрытием цикла функциональных напряженных систем кольца, особенно норборненового ряда[33].

Полимерные материалы, в основе которых используется норборнен и его производные, которые могут быть получены по технологии ROMP, могут вызывать значительную заинтересованность для их практического применения благодаря прозрачности, механической прочности, твердости, стойкости к агрессивным средам и ультрафиолетовому облучению, термостойкости, высоким адгезионным и диэлектрическим свойствам. В последнее время наиболее широкое применение находят полимерные материалы, в основу которых входят производные норборнена, в том числе дициклопентадиен, например, для производства клея и адгезивных материалов, в оптической промышленности, в производстве имплантатов для стоматологии, а также конструкционных пластиков. Дициклопентадиен как за рубежом, так и в России используется в качестве мономера, в том числе для получения конструкционных полимеров.

В статье [106] было исследовано использование жесткого термореактивного полидициклопентадиена в качестве материала матрицы для композитов. Сравнивали композит ПДЦПД-стекловолокно и эквивалентный эпоксидный композит. Результаты показывают, что жесткое поведение матрицы ПДЦПД заметно влияет на стойкость композита к повреждениям. Размер ударных повреждений в композите ПДЦПД был вдвое меньше, чем в эпоксидном композите. Испытания на растяжение не показали значительной разницы в прочности на разрыв, но было обнаружено, что повреждение до разрушения было намного более серьезным в образцах эпоксидной смолы. Результаты на усталость показали гораздо меньшее изменение усталостной долговечности для материала ПДЦПД, чем для эпоксидного материала, а также явные различия в развитии повреждений для двух материалов.

Благодаря привлекательному сочетанию механических, термических и электрических свойств, современные полимерные композиты являются подходящими материалами для исследования распространения объемных нелинейных волн [34], для криогенных структур в сверхпроводящих, аэрокосмических и других криогенных применениях [35, 36]. Однако воздействие криогенных температур в сочетании с механической нагрузкой может привести к значительному накоплению повреждений в полимерных композитах, что может изменить их механические свойства [37].

В работе [107] были исследованы баллистические характеристики полидициклопентадиена и сравнены с двумя эпоксидными смолами, которые имеют такую же температуру стеклования, что и ПДЦПД. Баллистические характеристики ПДЦПД показали улучшение на 300-400% по сравнению со структурными эпоксидными смолами. Типичные эпоксидные смолы с высокой степенью сшивки становятся хрупкими при низких температурах, но ПДЦПД обладает превосходными баллистическими характеристиками в широком диапазоне температур.

Полидициклопентадиеновые смолы широко используются из-за их превосходных физико-механических свойств и их совместимости с различными технологиями формования. Недавно Топлоски и Уолш [38] исследовали механические и термические свойства поли-ДЦПД при криогенных температурах. ПДЦПД показал отличные характеристики удлинения по сравнению с другими полимерами. Поэтому ожидается, что ПДЦПД будет превосходным матричным материалом для полимерных композитов в криогенных применениях.

Помимо полимеризации посредством реакционно инжекционного формования (reaction-injectionmolding – RIM) существует методика подготовки мономера для получения пористого полимерного материала. Данный метод называется polyHIPE-технология – это способ получить высокопористый полимерный материал, состоящий из 20% мономера и 80% пор. Однако мономер ДЦПД и полимер на его основе имеют несколько недостатков, в том числе: токсичность и твердое агрегатное состояние ДЦПД при нормальных условиях, подверженность полимера окислению. ПДЦПД, особенно синтезированный по технологии polyHIPE, является относительно новым и недостаточно подробно исследованным полимером.

Одним из возможных способов изменения физико-механических свойств полимеров, в том числе полученных метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла, является радиационная модификация материала.

Глава 1. Обзор способов изготовления и модификации полидициклопентадиена

Одной из важнейших инженерно-технических задач для организации эффективного производства является решением вопроса по утилизации побочных продуктов пиролиза различного углеводородного сырья. Одним из возможных решений данной проблемы является приготовление олигомерных продуктов совместно с ароматическими углеводородами. Синтезируемые смолы делятся на алифатические, ароматические, циклоалифатические и «сополимерные», это зависит от строения непредельных углеводородов, которые преобладают в жидких продуктах пиролиза [39].

В настоящее время нефтеполимерные смолы зачастую используются в качестве компонентов для образования пленочных материалов, для лакокрасочныхматериалов в качестве суррогатов масел растительного происхождения, клеевых составляющих в целлюлозно-бумажной промышленности, а также в качестве мягчителей резин для изготовления резинотехнических изделий. С учетом экономической составляющей более целесообразно для синтеза таких смол использование сырья, включающего в состав не менее 30 % непредельных реакционноспособных углеводородов [40].

1.1. Полидициклопентадиен

Одним из побочных продуктов парового пиролиза углеводородного сырья в процессе получения этилена и пропилена является эндо-дициклопентадиен, который представляет собой хорошее сырье для полимеризации с раскрытием цикла. Механизм полимеризации дициклопентадиена может состоять из отдельных актов реакций полиприсоединения и раскрытия цикла, что обуславливается наличием в составе напряженного цикла, а также двух непредельных связей– норборненовой (НБ) и циклопентеновой (ЦП) [41]. По какому из указанных механизмов пройдет реакция образования ПДЦПД определяется каталитической системой, применяемой в данном случае [42-44].

Полимеризация ДЦПД может проходить двумя способами: в первом случае

полученный линейный полимер образуется посредством раскрытия напряженного норборненового кольца, но при соблюдении определенных условий двойная связь циклопентенового фрагмента может быть подвергнута метатезису, образуя сшитый полимер (рис. 1). Для синтеза полимерного материала в промышленных масштабах удобнее использовать второй вариант процесса.



Рисунок 1 – Схема полимеризации ДЦПД [30] а –линейный полимер, образованный путем раскрытия напряженного норборненового кольца; b – сшитый полимер посредством метатезисной полимеризации; n – номер связи.

Дициклопентадиен, структурная формула которого представлена на рисунке 2, записывается химической формулой как C₁₀H₁₂. ДЦПД является бесцветным веществом, обладающим резким специфическим камфорным запахом. При комнатной температуре ДЦПД имеет твердое агрегатное состояние; хорошая растворимость во многих растворителях, практически нерастворим в воде. Дициклопентадиен – это наиболее стабильный димер циклопентадиена (ЦПД), который может спонтанно димеризоваться при нормальных условиях [45,46].



Рисунок 2 – Структурная формула дициклопентадиена [46]

ДЦПД – это димеризованный ЦПД, выделенный из фракции С₅при сжигании жидких продуктов углеводородного сырья, которые являются побочными продуктами при получении полиэтилена и полипропилена. Также как для других углеводородов характерно содержание до 25 массовых процентов ЦПД в фракции C₅ [47]. Образование ДЦПД осуществляется через реакцию Дильса-Альдера из двух молекул циклопентадиена. Данный процесс протекает при температуре от 23 ± 2 °C и выше [47].

Так как процесс димеризации циклопентадиена является экзотермической реакцией, которую тяжело контролировать, ЦПД необходимо хранить в емкостях с эффективным отведением тепла [47]. Мономеризация, или обратный процесс, проводится при 150-350°Сдля жидких и паровых фаз [45, 46, 48].

1.2. Стереоизомеры полидициклопентадиена

Существует две формы стереоизомеров ДЦПД: эндо- и экзо- формы (рисунок 3). Хотя коммерчески более доступная эндо-форма, у экзо-стереоизомера ДЦПД имеется ряд преимуществ [49, 50].



Рисунок 3 – Эндо-стереоизомер (слева) и экзо-стереоизомердициклопентадиена (справа) 15[29]

Ниже приведены физические свойства именно для эндо-формы ДЦПД, т.к. она является коммерчески более доступной и использовалась в данной работе. Молекулярная масса ДЦПД составляет 132,2 г/моль, имеет температуру кипения 170°С при 101,3 кПа, температура плавления составляет 32,6°С. Плотность мономера при 35°Сравна 0,9773 г/см³, показатель преломления при той же температуре 1,5050. Теплоемкость 1,7 кДж/(кг·К) [47, 48].

ДЦПД синтезируют по следующей методике: фракцию С₅, являющуюся выделением пиролизных продуктов, содержащая в своем составе в т.ч. циклопентадиен, нагревают до температуры 100-130° Св течении 1-3 часов с целью повышения содержания циклопентадиена в дициклопентадиене посредством димеризации. После прохождения димеризации производится выделение фракции, с содержанием 60-70% дициклопентадиена. При необходимости получения более чистого продукта может быть проведена дополнительная перегонка или деполимеризация с последующей димеризацией.



Рисунок 4 – Процесс тримеризации ДЦПД [2]

При нагревании за счет термического воздействия смешанной фракции может проходить реакция присоединения ДЦПД с наиболее напряженной двойной связью норборненового кольца ближайшей молекулы ЦПД(рисунок 4). Материалы, основанные на полимеризации дициклопентадиена до полидициклопентадиена, приобретают все больший интерес, вероятно, из-за простоты синтеза, низкой стоимости материала, устойчивости к условиям полимеризации в присутствии кислорода и воды, а также из-за возможности модификации полимера в результате реакции алкенов ПДЦПД вдоль основной цепи полимера. Помимо ди- и тримеризации существуют и другие способы модификации ДЦПД.

1.3. Модификация полидициклопентадиена

Структурная модификация – изменение физических свойств полимера, его надмолекулярной структуры без изменения химического строения и степени полимеризации, например путем ориентации, направленной кристаллизации и других физических воздействий [51]. Существуют различные методы воздействия на полимеры с целью модифицирования их структуры, которые по способам воздействия условно можно разделить на химические и физические. Модификация полимеров химическим способом представляет собой процесс, в результате которого материал изменяется и превращается в полимер иного химического строения вследствие физического или химического воздействия.

Классификация модификации зависит от степени влияния на различные физические свойства. Существует разновидность модификации по глубине протекания – объемная и поверхностная. Для закрепления модифицированных свойств, в случае модификации свойств полимерного материала, часто необходимо и достаточно воздействия лишь на поверхностный слой.

Одним из способов преобразования надмолекулярной структуры полимерных материалов, влекущее за собой изменение физических, прежде всего механических свойств материала, является физическая модификация. Примерами такого воздействия являются все способы физического влияния на материал: воздействие электромагнитных полей, термическое воздействие, деформирование, наполнение, смешение и различные виды облучения и т.д.

Изменение структурных особенностей полимерного материала под действием ионизирующего излучения может сказаться на пористости и плотности

полимерного материала из-за влияния на расстояние между молекулами цепи полимера.

При облучении полимерных материалов наиболее важными химическими и структурными изменениями являются: 1) «сшивание полимеров»— то есть полимеризация цепи или образование химических связей между макромолекулами; 2) деструкция— разрушение химических связей в основной цепи; 3) изменение количества и расположения двойных связей; 4) окисление.

Для перечисленных реакций в основном характерно одновременное и независимое протекание друг от друга. Наиболее критичными параметрами для свойств полимеров являются первые два процесса; сшивание осуществляется по реакционноспособным группам полимера или/и под действием сшивающих агентов, в том числе ионизирующих излучений.

Радиационная деструкция может быть вызвана различными видами излучения: γ-, п-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 [52].

В качестве мономеров для ROMP-полимеризации используют циклические олефины, такие как норборнен, дициклопентадиен, циклооктен и др. С появлением наиболее активных и устойчивых к кислороду и влаге воздуха рутениевых катализаторов, стало возможным использовать мономеры, имеющие функциональные группы [53]. Одним из наиболее востребованных мономеров для получения термореактивных полимеров и сырьем для тонкого органического синтеза за рубежом стал 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 температурах [27]. 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. Сшивание осуществляется по реакционноспособным группам полимера или (и) под действием сшивающих агентов, а также ионизирующих излучений.

В процессе образования сшитых полимеров реакционная система меняет свои свойства: растут ее вязкость, температура стеклования, модуль упругости [54]. 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 от доли процента до нескольких процентов [10]. В тех случаях, когда деструкция и сшивание происходят одновременно, характер изменения молекулярного веса полимера при облучении зависит от соотношения скоростей сшивания и деструкции. Если скорость сшивания больше, то для облученного полимера при растворении характерно образование геля.

Таким образом, для исследования структурных изменений после облучения (с целью проверки наличия радиационной модификации) возможно использовать метод выделения гель фракции после разработки соответствующей методики и подбора всех параметров.

1.4. Высокопористый полидициклопентадиенроlyHIPE

Еще одним перспективным способом изготовления полимерного материала на основе ДЦПД является технология polyHIPE.

Макропористые полимеры, с высоким содержанием внутренней фазы, обладают такими преимуществами, как высокое значение пористости, достигнутое за счет изменения объемного соотношения между дисперсной и сплошной фазой и зависимостью размеров пор от состава эмульсии, что оказывает сильное влияние на размер пустот и распределение размеров, а также на размер взаимосвязанных пор [4]. Такие высокопористые пены нашли многочисленное применение в области синтезирования гетерогенных сред [5], хроматографии [6], ионном обмене [7-10], сепарации или фильтровании [11] и тканевой инженерии [55], и других. Механическая прочность данного типа материала в сочетании с низкими значениями плотности обуславливают практическую применимость вследствие широкой функционализации пенопластов [55].

К сожалению, большая часть ранее известных пористых материалов не удовлетворяет этим требованиям в достаточной мере и неудивительно, что большое внимание уделяется улучшению механических свойств материалов данного класса. Механические свойства связаны со сложной микроструктурой пены (размер, распределение пор, взаимосвязанность и их текстура) и с полимерными свойствами, из которых изготовлена пена [56,57]. Тем не менее, модель Гибсона и Эшби [58] описывает связь между пористостью и механическими свойствами гетерогенных материалов с открытыми или закрытыми пористыми структурами.

Большинство экспериментальных данных для исследования механических характеристик основываются на исследовании показателей прочности, таких как испытания на сжатие, растяжение или изгиб. Однако экспериментальные исследования деформации и разрушения polyHIPEs в большинстве случаев проводятся при сжимающем напряжении. Наиболее вероятной причиной этого является структурные особенности polyHIPEs, так как большая часть данного типа пен характеризуется выраженной хрупкостью. Эта характеристика делает фиксацию образца в установке на растяжение трудным или даже невозможным, т.к. образцы ломаются даже на этапе установки в зажим. Кроме того, зависимость нагрузки от удлинения хрупкого материала обычно является линейной во всем диапазоне деформаций. Следовательно, модуль упругости является единственным критическим параметром, который необходимо исследовать, так как хрупкие полимеры показывают малую или нулевую текучесть, а прочность при разрыве равна предельной прочности [59]. Это обуславливает большое количество работ, направленных на улучшение упругости (модуля Юнга) polyHIPE материалов с помощью различных методов, таких как включение нано- или микро-частиц [60,61], изменения содержания и типа сшивающих агентов [62-64] или сурфрактанта [65,66], использование различных

видов полимеризации [67,68], образование дополнительных водородных связей [69], или двойное формование[70].

Однако пенопласты, которые могут быть пластически деформированы при больших напряжениях, могут поглощать гораздо больше энергии, особенно когда они обладают высокой прочностью [71] и поэтому потенциально гораздо больше соответствуют конечным требованиям. Для определения таких свойств испытания на растяжение гораздо лучше подходят, чем испытания на сжатие. Кроме того, численно результаты испытаний на растяжение и сжатие не дают одних и тех же результатов, как можно было бы ожидать [72]: как известно, прочность и предел текучести при сжатии обычно выше, чем при растяжении [73]. В связи с чем было принято решение проводить испытания на растяжение.

Более десяти лет назад было высказано предположение, что открытие ROMPполимеризации напряженных циклических мономеров в эмульсиях с высоким содержанием внутренней фазы заложило основы для нового класса полимерных материалов [74, 75]. Исследования на растяжение polyHIPEs, результаты которых были представлены в литературе [40,46,76], свидетельствовали о наличии у данных материалов высоких значений модулей Юнга, выраженной пластичности, а также демонстрировали высокую степень ненасыщенности, что могло обеспечить различные способы применения [75-78].

Такое выгодное сочетание прочностных свойствROMP-полимеризованных напряженных циклических мономеров позволяет применять вспененные материалы в различных областях [79-81]. Данная закономерность может быть справедлива в частности и для полимерных материалов норборненового ряда, в т.ч. для ДЦПД. Также уникальное сочетание свойств материала могло бы обеспечить его использование в космической отрасли или авиационной промышленности, однако в этом случае необходимо провести исследование структурных изменений в связи с непосредственным воздействием ионизирующих излучений.

Таким образом, актуальным является поиск и разработка новых материалов, обладающих уникальным сочетанием свойств, в том числе, таких как прочность и легкость, которые являются критическими параметрами для данных видов

промышленности. Практическим значением обладает разработка параметров синтеза ПДЦПД по технологии polyHIPE и исследование модификации механических и структурных характеристик под облучением.

1.5. Взаимодействие ионизирующего излучения с полимерными материалами

При взаимодействии ионизирующего излучения с материалом в структуре вещества могут происходить глубокие изменения. Энергия проникающего излучения и её природа определяют долю вероятности взаимодействия частицы с электронными оболочками или с ядрами молекул материала. Для большинства частиц любого вида излучения, за исключением быстрых нейтронов, характерно взаимодействие с электронной оболочкой.

Вид ионизирующего излучения обуславливает глубину структурного изменения в связи с особенностями взаимодействия частиц с веществом, например для α-частиц характерна потеря энергии в основном на ионизацию атомов среды, для γ-излучения характерно взаимодействие с веществом посредством фотоэффекта, комптоновского рассеяния и образования электрон-позитронных пар, а для β-частиц, помимо ионизационных потерь, которые свойственны всем заряженным частицам, характерна потеря энергии на тормозное излучение или радиационные потери.

Энергия проникающей частицы и электронная плотность вещества определяет частоту столкновения излучения с электронами среды. Для каждого столкновения с атомом характерна потеря различной части энергии заряженной частицей и ее передача одному из его электронов материала. Траектория налетающей частицы, а именно угол взаимодействия, определяет долю потерянной энергии. При превышении переданной энергии электрону энергии связи с атомом, электрон вылетает из атома, если полученной электроном энергии достаточно для дальнейшей ионизации среды, такие частицы называются вторичными электронами.

При взаимодействии излучения, после его поглощения, с веществом в структуре развиваются следующая последовательность процессов: физическая, физикохимическая и химическая стадии (табл. 1).

Таблица 1. Стадии взаимодействия излучения со с	структурой материала	[52, 53,	103]
---	----------------------	----------	------

Название стадии	Время, с	Процессы, проходящие в веществе	Результат по окончании стадии
Физическая	$10^{-16} - 10^{-15}$	Поглощение и перераспределение по-	В материале образованы ионы, возбужденные ионы, электроны, воз-
		лученной энергии	бужденные состояния молекул, сверхвозбужденные состояния мо-
			лекул с энергией, превышающей первый потенциал ионизации мо-
			лекул, а также плазмоны.
Физико-	$10^{-13} - 10^{-10}$	Ионизация и возбуждение среды	Молекулы находятся в сверхвозбужденном состоянии. Молекуляр-
химическая			ная система находится в энергетически неравновесном состоянии с
			негомогенным распределением активных частей.
Химическая	10 ⁻⁷	Образовавшиеся ионы, электроны,	По всему объему материала происходит выравнивание концентра-
		свободные радикалы реагируют между	ций продуктов радиолиза.
		собой и с молекулами среды	

Продукты, образовавшиеся при радиолизе какого-либо углеводорода, можно разделить на три основные группы:

•продукты разрушения (деструкции) молекул углеводорода;

•продукты внутреннего превращения, при которых углеродная цепочка получающегося соединения, содержит столько же атомов углерода, как и цепочка исходного соединения;

•продукты усложнения молекулы.

Для разрыва одной связи между углеродом и водородом необходимая энергия составляет~4 эВ. В основном для органических соединений, таких как углеводород характерно распределение энергии на химическое превращение (~ 40 %) и термическое перераспределение в материале. Однако если в полимерной цепи молекулы первоначально содержатся двойные связи, то одним из наиболее вероятных процессов при облучении будет соединение двух молекул по двойной связи – т.е. полимеризация.

Так как молекула ДЦПД содержит два цикла – норборненовый и пентеновый, в каждом из циклов имеется двойная связь, было предположено, что радиационная модификация может послужить причиной улучшения физико-механических свойств ПДЦПД.

Помимо оценки осуществимости проведения радиационной модификации ПДЦПД проведение экспериментальных исследований позволит провести анализ поведения материала в условиях обучения.

Для того чтобы оценить поглощенную энергию ионизирующего излучения в веществе необходимо оценить линейную передачу энергии (ЛПЭ) в среде L_{Δ} , для заряженных частиц определяется отношением:

$$L_{\Delta} = (dE/dl)_{\Delta}, \tag{1},$$

где dE – средние энергетические потери, обусловленные такими столкновениями на пути dl, при которых переданная энергия меньше заданного значения Δ .

Наличие связи между ЛПЭ заряженных частиц и радиационным эффектом расширяет возможности дозиметрии излучений различного качества. ЛПЭ оказывается более универсальной качественной характеристикой излучения, чем его энергия. Это проявляется в том, что для различных видов излучения радиационный эффект в расчете на единицу дозы примерно одинаков, если одинакова ЛПЭ генерируемых в облучаемом объекте заряженных частиц. Определение ЛПЭ становится важной задачей дозиметрии, поскольку знание ЛПЭ и дозы в большом числе случаев позволяет сопоставить излучения различных видов по отношению к радиационному эффекту. Знание ЛПЭ необходимо для определения относительной биологической эффективности и коэффициента качества излучения. Одновременное измерение поглощенной дозы и ЛПЭ в принципе позволяет определить эквивалентную дозу облучения.

Задача определения ЛПЭ, однако, не является простой. Даже в поле моноэнергетического излучения возникающие в облучаемом веществе заряженные частицы имеют различные ЛПЭ, поэтому необходимо измерять ЛПЭ-спектры, представляющие собой распределение ЛПЭ либо по числу частиц, либо по поглощенной энергии.

При разработке дозиметрических детекторов иногда удается обеспечить такую зависимость их чувствительности от вида излучения, что в некотором энергетическом диапазоне их показания пропорциональны эквивалентной дозе. По значению эквивалентной и поглощенной доз можно найти коэффициент качества или относительную эффективность действия излучения (в частности, ОБЭ), которые связаны со средними значениями ЛПЭ.

Понятие ЛПЭ, определяемое формулой (1), отличается от понятия тормозной способности вещества. Поясним эти различия при более детальном рассмотрении формирования среднего значения энергетических потерь *dE*.

Пусть параллельный пучок моноэнергетических частиц одного вида с энергией *E* падает перпендикулярно на плоский поглотитель (рис. 5). Выделим в этом поглотителе слой Δl достаточно тонкий, чтобы можно было пренебречь многократным рассеянием. Произвольно выбранная частица, взаимодействуя с веществом поглотителя в некоторой точке *A*, теряет энергию ΔE и, отклонившись на угол θ , выходит из слоя с энергией $E' = E - \Delta E$.



Рисунок 5. Схема потери энергии для визуализации определения ЛПЭ

Потерянная энергия ΔE в зависимости от вида процесса взаимодействия может быть преобразована различными путями. Классифицируем возможные компоненты потерянной энергии следующим образом:

• ΔE_A – энергия, локализованная непосредственно в месте взаимодействия около точки A;

• ΔE_q – энергия, преобразованная в кинетическую энергию вторичных заряженных частиц, причем $E_q \leq \Delta$, где Δ – заданная пороговая энергия;

• ΔE_Q – энергия, преобразованная в кинетическую энергию заряженных частиц, причем $E_Q > \Delta$.

• ΔE_{γ} – энергия, преобразованная в энергию фотонов.

В силу случайного характера процессов взаимодействия излучения с веществом потерянная энергия ΔE и ее распределение по этим составляющим оказываются различными для каждой первичной частицы, входящей в состав рассматриваемого моноэнергетического пучка.

Пусть $\sum_{i=1}^{n} \Delta E_i$ – сумма всех энергий, представляющих компоненты ΔE_A , ΔE_q , ΔE_Q и ΔE_γ при прохождении через поглотитель *n* первичных частиц. Тогда среднее значение потерянной энергии $\Delta \overline{E}$ в слое Δl для частицы с кинетической энергией *E* будет равно:

$$\Delta \overline{E} = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\Delta E_i}{n} \right) \tag{2},$$

Линейная тормозная способность поглотителя *dE/dl* теперь определится следующим образом:

$$dE/dl = \lim_{\Delta l \to 0} \left(\frac{\Delta \overline{E}}{\Delta l}\right)$$
(3),

Обычно тормозная способность записывается со знаком минус, что соответствует уменьшению энергии с увеличением проходимого частицей пути. Мы будем считать *dE/dl* положительной величиной.

Запишем теперь выражение для ЛПЭ с пороговой энергией Δ :

$$L_{\Delta} = \lim_{\Delta l \to \infty} \left(\frac{\Delta \overline{E_{\Delta}}}{\Delta l} \right) = (dE/dl)_{\Delta}$$
(4),

где $\Delta \overline{E}_{\Delta}$ включает лишь компоненты ΔE_A и ΔE_q .

Таким образом, ЛПЭ не учитывает радиационные потери, а также не включает кинетическую энергию таких вторичных частиц, для которых эта энергия больше Δ, при заданном значении пороговой энергии Δ.

В связи с вышесказанным необходимо рассмотреть особенности взаимодействия различных видов ионизирующего излучения с полимерным материалом.

1.5.1. Взаимодействие у-излучения с веществом

При прохождении фотонного излучения через вещество происходит преобразование энергии фотонов в элементарных актах их взаимодействия с атомами и электронами среды. В области средних энергий фотонов (примерно до 10 МэВ) наиболее существенное значение имеют фотоэффект, эффект Комптона и эффект образования пар.

Фотоэффект. При фотоэлектрическом взаимодействии фотон поглощается атомом и освобождается фотоэлектрон. Если энергия фотона E_{γ} превосходит энергию связи *К*-электронов, фотоэлектрическое поглощение с большей вероятностью происходит на *К*-оболочке. При меньшей энергии наиболее вероятно освобождение тех электронов, которые имеют наибольшую энергию связи E_i , однако в любом случае должно соблюдаться условие $E_{\gamma \geq} E_i$. Баланс энергии при фотоэлектрическом поглощении имеет вид:

$$E_{\gamma} = E_i + E_e \tag{5}$$

где *E_e* – кинетическая энергия вылетевшего электрона.

Обычно $E_{\gamma} \gg E_i$, поэтому $E_{\gamma} \cong E_e$, т.е. энергия фотона практически полностью преобразуется в кинетическую энергию электрона.

Комптон-эффект. В случае эффекта Комптона фотон взаимодействует с наименее связанным в атоме или свободным электроном среды. Часть энергии первичного фотона преобразуется в кинетическую энергию электронов отдачи E_e , а часть – в энергию рассеянных фотонов E_{γ} '. Баланс энергии при комптоновском рассеянии фотонов имеет вид:

$$E_{\gamma} = E_{\gamma}' + E_e \tag{6}$$

Энергия рассеянного фотона в зависимости от угла рассеяния определяется по известной формуле Клейна-Нишины-Тамма.

Эффект образования пар. В данном случае фотон в поле ядра превращается в пару электрон-позитрон. Для этого эффекта необходимо, чтобы энергия первичного фотона была больше $2m_oc^2$ – удвоенной энергии покоя электрона. Остальная энергия фотона передается в виде кинетической энергии электрону E_{e} и позитрону E_{e+} . Баланс энергии для эффекта образования пар имеет вид:

$$E_{\gamma} = 2m_o c^2 + E_{e^-} + E_{e^+} \tag{7}$$

Позитрон, замедлившись, аннигилирует с одним из электронов среды; при этом образуются два фотона аннигиляционного излучения с суммарной энергией $2m_oc^2$.

Взаимодействие фотонов с веществом – процесс вероятностный. Вероятность взаимодействия определяется сечением взаимодействия – площадью поперечного сечения сферы, попадая в которую фотон испытывает взаимодействие с частицеймишенью. Микроскопическое сечение взаимодействия фотона с атомом среды обозначается σ_a или просто σ и имеет размерность площади. В ядерной физике единицей микроскопического сечения взаимодействия является барн, причем 1 барн = 10^{-24} см².

Микроскопическое сечение взаимодействия фотонов с атомом среды равно сумме парциальных сечений для рассмотренных эффектов взаимодействия:

$$\sigma_a = \sigma_{\phi omo} + \sigma_{\kappa omnmoh} + \sigma_{nap} \tag{8}$$

Зависимость микроскопического сечения для различных эффектов взаимодействия от Z атома и энергии фотона E_{γ} имеет вид:

$$\sigma_{\phi o \tau o} = CZ^{4}E_{\gamma}^{-3}$$

$$\sigma_{\kappa o m \pi \tau o H} = Zf_{1}(E_{\gamma})$$

$$\sigma_{\pi a p} = Z^{2}f_{2}(E_{\gamma})$$
(9),

где C – константа; $f_1(E_{\gamma})$ и $f_2(E_{\gamma})$ – некоторые функции, зависящие от энергии фотонов.

Иногда для удобства используют величину сечения взаимодействия фотонов в расчете на один электрон атома σ_e , определяемую по формуле: $\sigma_e = \sigma_a/Z$.

Удобство ее использования состоит в том, что эта величина для Комптон-эффекта не зависит от *Z* материала.

По мере проникновения фотонов в вещество вследствие поглощения и рассеяния первичного излучения, появляются заряженные частицы по фронту распространения излучения, после чего к ним добавляются частицы, приходящие из переднего слоя поглотителя между поверхностью и рассматриваемой точкой; это приводит к возрастанию дозы. Одновременно в этом же слое поглотителя идут процессы поглощения и рассеянию фотонов, что уменьшает дозу излучения. Таким образом, формирование дозы обусловлено двумя противоположно действующими факторами. До некоторой критической глубины (Ro) преобладает первый фактор (приход электронов из переднего слоя поглотителя); после глубины преобладает второй фактор (ослабление первичного излучения). На критической глубине доза принимает максимальное значение. На поверхности поглотителя значение кермы больше значения дозы, поскольку уход заряженных частиц из выбранного элемента объема не компенсируется их приходом из глубины поглотителя. На глубине керма равна дозе и здесь наблюдается абсолютное равновесие заряженных частиц. Затем значение кермы становится ниже значения дозы. Это вызвано тем, что в дозу вносят вклад заряженные частицы, освобожденные первичным излучением ближе к поверхности, чем рассматриваемая точка, а керма определяется заряженными частицами, освобожденными в этой точке; здесь проявляется фактор ослабления

первичного излучения в слое вещества, равном приблизительно пробегу заряженных частиц.

Степень ослабления первичного излучения характеризуется фактором $exp(-\mu Ro)$, где μ –линейный коэффициент ослабления фотонного излучения. Для таких энергий фотонов, при которых эффект образования пар не является преобладающим, $\mu Ro <<1$. В этой области энергий коэффициент ослабления μ уменьшается, а пробег электронов (и, следовательно, Ro) увеличивается с ростом энергии фотонов. Это приводит к слабой зависимости произведения μRo от энергии первичного излучения, и соотношение $\mu Ro <<1$ достаточно хорошо выполняется для широкого энергетического диапазона. При этом условии абсолютное равновесие наступает на глубине хо = Ro, соответствующей максимуму дозы и сохраняется на большой глубине.

Если эффект образования пар преобладает по сравнению с комптон- и фотоэффектами, то коэффициент μ увеличивается с увеличением энергии фотонов, что приводит к быстрому росту произведения μ Ro; кроме того, с увеличением энергии растет угловая анизотропия вторичного излучения с выраженным направлением распространения вперед. Все это приводит к тому, что условие μ Ro<<1 не соблюдается и нельзя пренебречь ослаблением первичного излучения на толщине, равной пробегу электронов.

Для расчетов взаимодействия фотонного излучения со средой используются макроскопические величины: массовый (μ_m) и линейный (μ) коэффициенты ослабления фотонов, определяемые из соотношений:

$$\mu = \mu_m \rho = \sigma_a \frac{N_A}{A} \rho = \sigma_e \frac{N_A}{A} Z \rho$$
(10),

где: *N*_A – число Авогадро; *A* – массовое число; *Z* – атомный номер; р – плотность ослабляющей среды.

Подставляя в соотношение (10) значения сечений из (9) получим:

$$\mu = \frac{N_A}{A} \rho [CZ^4 E_{\gamma}^{-3} + Zf_1(E_{\gamma}) + Z^2 f_2(E_{\gamma})]$$
(11),

Линейный коэффициент ослабления μ по физическому смыслу определяется следующей формулой:

$$\mu = \frac{1}{\varphi} \frac{d\varphi}{dl} \tag{12},$$

где φ – плотность потока частиц, летящих перпендикулярно поверхности плоского слоя вещества толщиной dl. Отношение $d\varphi/\varphi$ представляет собой долю частиц (от общего числа падающих частиц), испытавших взаимодействие на пути dl.

Необходимо отметить, что для легких элементов ($Z \le 13$) фотоэффект с увеличением энергии фотонов становится пренебрежимо малым значительно раньше, чем появляется эффект образования пар. Отсюда следует, что для моноэнергетического излучения в практически важных для дозиметрии случаях одновременно идут не более чем два процесса взаимодействия: либо фотоэлектрическое поглощение и Комптон-эффект, либо Комптон-эффект и образование пар. Для немоноэнергетического излучения могут наблюдаться все три процесса взаимодействия одновременно.

Выше было отмечено, что взаимодействие фотонов с веществом приводит к распределению энергии двумя вариантами преобразования либо на кинетическую энергию электронов, либо на энергию вторичного фотонного излучения. Линейный коэффициент ослабления позволяет учесть вклад в виде суммы двух коэффициентов:

$$\mu = \mu_k + \mu_s \tag{13},$$

где $\mu_k u \mu_s$ – части линейного коэффициента ослабления, определяющие преобразование энергии фотонов в кинетическую энергию электронов и энергию вторичного фотонного излучения (характеристическое излучение, рассеянные фотоны, аннигиляционное излучение) соответственно.

Коэффициент μ_k называется линейным коэффициентом передачи энергии излучения. Соответствующий массовый коэффициент ослабления обозначается μ_{km} .

Для простого вещества с атомным номером Z массовый коэффициент ослабления равен:

$$\mu_m = \frac{N_A}{A} \sigma_a \tag{14},$$

Подставляя соответствующие значения сечений из соотношений (9), получим:

$$\mu_m = \frac{N_A}{A} \left[C Z^4 E_{\gamma}^{-3} + Z f_1(E_{\gamma}) + Z^2 f_2(E_{\gamma}) \right]$$
(15),

Для сложного вещества, состоящего из элементов с различными атомными номерами Z массовый коэффициент передачи энергии по правилу аддитивности равен:

$$\mu_m = \sum_i p_i \mu_{mi} \tag{16}$$

где p_i – массовая доля *i*-го элемента, входящего в состав сложного вещества; μ_{mi} – массовый коэффициент ослабления для *i*-го элемента.

Поскольку в фотоэффекте практически вся энергия фотона преобразуется в кинетическую энергию электронов, а в комптон-эффекте и эффекте образования пар – только часть энергии фотона, то для массового коэффициента передачи энергии получим:

$$\mu_{km} = \frac{N_A}{A} \left[C Z^4 E_{\gamma}^{-3} + Z f_1'(E_{\gamma}) + Z^2 f_2'(E_{\gamma}) \right]$$
(17)

где $f_1'(E_\gamma)$ и $f_2'(E_\gamma)$ – другие функции, зависящие от энергии фотонов.

Распределение преобразованной энергии первичного излучения между электронами и вторичными фотонами характеризуется отношением $\mu_k \mu_s$. В области низких энергий фотонов, где преобладает фотоэффект это отношение значительно больше единицы. По мере увеличения энергии излучения это отношение уменьшается и становится меньше единицы там, где преобладает Комптон-эффект. При дальнейшем увеличении энергии фотонов это отношение возрастает из-за эффекта образования пар.

Коэффициент μ_k определяет передачу энергии фотонов электронам среды. Если сумма энергий всех фотонов первичного излучения, проходящего перпендикулярно слою вещества толщиной *dl*равна*E*, то линейный коэффициент передачи энергии равен:

$$\mu = \frac{1}{E} \frac{dE_k}{dl} \tag{18}$$

где dE_k – сумма кинетической энергии всех заряженных частиц, освобожденных фотонами в слое dl.

При взаимодействии фотонов с веществом в выбранном объеме высвобождаются электроны, взаимодействие с веществом для которых рассмотрено выше. Отдельно необходимо рассмотреть взаимодействие ионов с полимерным материалом.

1.5.2. Взаимодействие ионов с полимерным веществом

Поглощенная энергия в облучаемой среде определяется той энергией, которую передадут веществу электроны, освобожденные фотонами. Преобразование энергии электронов в поглощающей среде, в которой не происходят необратимые радиационно-химические реакции, определяется следующими процессами:

1. В результате упругих столкновений с атомами и молекулами среды часть энергии электронов переходит непосредственно в теплоту;

2. В результате неупругих столкновений некоторые молекулы и атомы среды оказываются ионизованными, следовательно, часть энергии электронов идет непосредственно на ионизацию;

3. В результате неупругих столкновений часть энергии электронов расходуется на возбуждение атомов и молекул среды;

4. Часть энергии электронов преобразуется в энергию тормозного излучения.

Таким образом, на ионизацию идет только часть энергии электронов; остальная часть идет на возбуждение атомов и молекул среды и на тормозное излучение. Тормозное излучение в легких веществах (Z<13) практически становится заметным, если энергия электронов более 10 МэВ.

Непосредственное преобразование энергии электронов в теплоту в результате упругих столкновений столь незначительно, что им можно пренебречь. Характеристическое излучение возбужденных атомов, как правило, не способно осуществлять ионизацию и быстро поглощается соседними атомами.

Процесс ионизации заключается в вырывании электронов из атомов или молекул среды. Первичные электроны (электроны, освобожденные фотонами) будут образовывать положительные ионы и вторичные электроны. Если энергия вторичного электрона недостаточна для ионизации, то он быстро замедлится до тепловой скорости и может образовать отрицательный ион, присоединившись к одному из нейтральных атомов или молекул. Некоторые вторичные электроны могут обладать энергией, достаточной для ионизации – δ-электроны. δ-электроны создают вторичную ионизацию, на долю которой приходится 60-70% общей ионизации. Протоны и тяжелые ионы при прохождении через вещество теряют свою энергию в результате взаимодействия с его атомами. Процессы, лежащие в основе этого явления, сложны, многообразны и не до конца изучены.

При высоких скоростях ($V > V_0 Z$) ион целиком лишается электронов, и поэтому преобладающими являются взаимодействия первого типа. Так как энергия связи электронов в атомах много меньше энергии налетающего иона, то в первом приближении можно считать, что он проходит через электронное облако. Таким образом, электронам передаются порции энергии, величина которых зависит как от скорости иона, так и от прицельных параметров (расстояний от иона до взаимодействующих с ним электронов). В результате передачи энергии электронам уменьшается скорость иона. При этом постепенно увеличивается время пребывания электронов среды в кулоновском поле ядра иона, а, следовательно, возрастают и порции энергии передаваемые им. Соответственно по мере замедления увеличиваются потери энергии иона при прохождении единицы пути вдоль траектории. При замедлении иона до скорости $V < V_0 Z$, начинается процесс захвата электронов атомов вещества на электронные оболочки иона, что приводит к уменьшению его заряда.

Средняя энергия ионообразования для электронов различных энергий и различных газов изменяется в пределах от 27 до 42 эВ. Для воздуха средняя энергия ионообразования уменьшается примерно от 40 до 33 эВ по мере увеличения энергии электронов от 0,5 до 10 кэВ, затем она немного возрастает и при энергии электронов 1 МэВ имеет значение около 35 эВ.

Аналогично средней энергии ионообразования электронов можно говорить о средней энергии ионообразования фотонного излучения, которая определяется как поглощенная энергия фотонов, деленная на полное число ионов, созданных электронами, освобожденных этими фотонами.

В настоящий момент отсутствует достаточно развитая теория этого процесса, но предложено несколько количественных эмпирических соотношений. Текущий или равновесный эффективный заряд иона $Z_{3\phi}$ в зависимости от его скорости $\beta = V/c$ определяется, например, соотношением:

$$Z_{3\phi} = Z \left[1 - \exp\left(\frac{-130\beta}{Z^{2/3}}\right) \right]$$
(19)
По мере захвата электронов начинает действовать конкурирующий процесс – уменьшение линейных потерь энергии иона в соответствии с его эффективным зарядом, все более отличающимся от заряда ядра. Процесс становится определяющим, когда скорость иона достигает значения $V < V_0 Z^{2/3}$, что приводит к общему уменьшению потерь энергии ионом по мере дальнейшего замедления. На этом участке траектории преобладает второй тип указанных выше взаимодействий иона с атомами среды, так как их электронные оболочки «перекрываются». Наконец, при $V < V_0$, когда средний $Z_{3\phi} \le 1$, основным типом взаимодействий является упругое взаимодействие иона с атомами вещества.

Таким образом, энергия иона может быть передана среде двумя способами: 1) непосредственно в процессе ионизации атомов в радиусе взаимодействия частицы по траектории движения, 2) вторичным излучением – высокоэнергичными δ -электронами, которые были выбиты вдоль траектории, энергии которых достаточно для вторичной ионизации атомов среды. Соответственно говорят как о полных ионизационных потерях энергии частицы dE/dx, так и об ограниченных потерях двух видов: $(dE/dx)_{w>w0}$ – энергия, израсходованная частицей в близких взаимодействиях, в результате которых выбиваются δ -электроны с энергией w более некоторого значения W_0 ; $(dE/dx)_{w<w0}$ – энергия, израсходованная частицей в дальних взаимодействиях, в результате которых выбиваются δ -электроны с энергией W менее W_0 . Зависимость этих величин от скорости частиц получена Бете и Блохом в виде следующих соотношений:

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = C_1 \frac{Z_{3\Phi}^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{W_{\mathrm{Makc}}^2}{I^2} - 2\beta^2 - \delta - U \right) \tag{20}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{W \ge W_0} = C_1 \frac{Z_{3\Phi}^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{W_{\mathrm{Makc}}^2}{W_0} - \beta^2\right) \tag{21}$$

$$\left(\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{w \le w_0} = C_1 \frac{Z_{9\varphi}^2}{\beta^2} \left(\ln \frac{W_{\text{Marc}}^2 \cdot W_0}{I^2} - 2\beta^2 - \delta - U \right)$$
(22)

где $C_1 = 2\pi n_e e^4/m_e c^2$; $W_{\text{макс}} = m_e c^2 \beta^2 \gamma^2$; $\gamma = (1-\beta^2)^{1/2}$; δ – поправка на эффект поляризации среды при релятивистской скорости иона; U – поправка на эффект экранирования внутренних электронных оболочек атомов при низкой скорости иона; I –

средний потенциал ионизации атомов среды, который выражается эмпирическими соотношениями I = (12Z + 7) эВ для среды с зарядом Z < 13; $I = (9,76Z+58,8/Z^{0,19})$ эВ для Z > 13; n_e – объемная концентрация электронов в среде; m_ec^2 – масса покоя электрона; m_e и e – масса и заряд электрона; c – скорость света. Основную роль в процессе формирования латентного трека в полимерах играют вторичные электроны (δ -электроны).

1.5.3. Взаимодействие вторичных электронов с полимерным материалом

Энергетический спектр электронов, выбитых из атомов в процессе ионизации, простирается от энергий, близких к нулю, до некоторой максимальной энергии, определяемой энергией иона. Часть электронов, начиная с некоторой минимальной энергии, будут сами создавать объемную плотность ионизации. Эта ионизация будет так или иначе распределена в определенном объеме вещества вдоль траектории налетающей частицы.

Энергия δ -электронов связана с энергией иона *E* (МэВ/нуклон) и углом вылета ϕ (угол между траекторией иона и начальным направлением траектории электрона) следующими соотношениями:

$$W = 2m_e V^2 \cos^2 \varphi = -\frac{4m_e M}{(M + m_e)^2} E \cos^2 \varphi$$
(23)

$$W = 2m_e c^2 \beta^2 \gamma^2 \cos^2 \varphi \tag{24}$$

где m_e , M – масса электрона и иона соответственно. Минимальное значение энергии (W = 0) имеют электроны, вылетающие под углом $\varphi = 90^\circ$, а максимальное $W_{_{Makc}} = 2 \ 10^{-3}E$ – по направлению полета иона.

δ-электроны, взаимодействуя с электронами атомов среды, претерпевают многократное рассеяние, теряя свою энергию. Энергия идет на ионизацию и возбуждение атомных электронов. В отличие от тяжелых частиц электрон в одном акте взаимодействия может передать до половины своей энергии и рассеяться на большой угол. Строго говоря, это справедливо до энергии порядка нескольких МэВ. При более высокой энергии следует учитывать также радиационные потери энергии электронами. Вторичные, третичные и т. д. электроны также способны ионизовать и возбуждать атомы среды. Отметим, что электроны со значительной вероятностью упруго рассеиваются и атомами среды. Многократное рассеяние электронов приходит к тому, что проходимая ими толща вещества значительно меньше, чем ожидаемый пробег, соответствующий их энергии.

Спектрально-угловое распределение выбиваемых δ-электронов и их многократное рассеяние обусловливают перенос части энергии, теряемой ионами, в цилиндрическую область, радиус которой во много раз превышает характерные прицельные параметры взаимодействия иона с атомами среды.

В объеме трека выделение энергии ионами, а, следовательно, и поглощение энергии средой является координатно-зависимым. Для обозначения этой зависимости принят термин радиальное распределение поглощенной энергии, а с учетом зависимости от координаты вдоль оси трека – пространственное распределение поглощенной энергии. В рамках этого рассмотрения в [82] предложено аналитическое выражение для максимального радиуса трека *r*_{max}:

$$r_{\max} = \frac{npa}{\gamma} \left(\frac{1 - \frac{\varepsilon m_p A}{4m_e E}}{1 + 2n} \right)^{1/2} \left[4 \frac{m_e E}{m_p A} \cdot \frac{2n + \frac{\varepsilon m_p A}{4m_e E}}{1 + 2n} - \varepsilon \right]$$
(25),

где η - отношение практического пробега к теоретическому; *а*, *n* – коэффициенты, зависящие от среднего потенциала ионизации среды; γ - параметр, определяемый атомной массой *A*, атомным номером *Z* и плотностью среды ρ ; *p* – коэффициент, учитывающий размерность величин; ε - средняя энергия, необходимая для образования одной пары ионов.

Метод диэлектрических трековых детекторов за короткое время своего развития нашел широкое применение не только в ядерной физике и физике космического излучения, но и в некоторых областях промышленности, медицины, археологии, геологии. Среди применений метода можно назвать исследование деления ядер, синтез и исследования трансфермиевых элементов, поиски в природе далеких трансурановых элементов, спектроскопия α-частиц и протонов, α-радиографию, определение загрязнения α-радиоактивными веществами, дозиметрию космического излучения, датировка по трекам деления, исследование метеоритов и лунных пород, диагностика термоядерной плазмы; само явление образования треков лежит в основе изготовления специальных фильтров, так называемых трековых мембран.

В качестве детекторов часто используются полимеры в виде пленок. Изготовление пленок – достаточно сложный процесс, включающий в себя подбор и составление исходного пленкообразующего раствора (мономер, растворитель, пластификатор), очистку его от примесей и пузырьков воздуха, полив или вытягивание пленки при специально подобранном тепловом режиме.

Каждая полимерная пленка характеризуется совокупностью механических, химических, диэлектрических и оптических характеристик. Отдельные характеристики и вся совокупность определяются химическим составом пленки, чистотой и массовым распределением молекул мономера, технологией изготовления, толщиной и т. д.

Из всех известных полимерных пленок только некоторые могут использоваться в качестве детекторов. Данное ограничение связано с дополнительными требованиями, такими как:

 высокая исходная прозрачность для видимого света, сохраняющаяся и после растворения поверхностного слоя;

– объемная однородность состава и структуры;

- сохранение целостности и механической прочности после травления;

отсутствие рельефа;

постоянство линейных размеров;

- отсутствие механических включений;

выявление треков частиц правильной геометрической формы при условии, что размеры трека однозначно связаны с параметрами частицы;

 воспроизводимость количества и параметров треков при одинаковых условиях травления;

контролируемым изменением латентных треков при известных условиях хранения детекторов.

Наиболее широко применяются целлюлозные, поликарбонатные поли-этиленфталатные пленки. Фирма Kodak-Pathe (Франция) выпускает три основных

типа нитроцеллюлозных детекторов: СА 80-15, СN-85 и LR-115. Кроме того, часто используется технический нитрат целлюлозы и Daicel (Япония), триацетат целлюлозы Cellit-T (Германия). Поликарбонатные пленки: Lexan (General Electric,CША), Makrofol (Германия). Наиболее чувствительный тип поликарбонатных детекторов – CR-39 (CR-ColambiaRezin, American AcrylicsandPlastics, USA; PershoreMouldings Ltd., Великобритания; BARYOTRAK Fukuvi Chemical Ltd., Japan; Intercast Europe Co., Italy), SR-90 и PM-355. Т.к. ПДЦПД также как CR-39 является термореактивным полимерным материалом со схожими характеристиками в результате исследований золь фракции после облучения можно сделать вывод о применимости ПДЦПД в качестве твердотельного трекового детектора.

Выбор вида излучения не особо принципиален в случае исследования радиационной модификации материала, т.к. любой вид излучения при взаимодействии с материалом производит глубокие структурные изменения. Однако необходимо принимать во внимание способ облучения, в связи с возможной наведенной активностью в случае применения реакторного облучения или длительностью набора доз в случае облучения с помощью точечного источника. Принимая во внимание все выше сказанное, необходимо рассмотреть возможность радиационной модификации с помощью ускорителя частиц из-за возможности задания параметров облучения, относительно небольшого времени ожидания набора доз и хорошей площади облучения. Вследствие особенностей взаимодействия излучения с веществом, а также исходя из удобства применимости, импульсный линейный ускоритель электронов является очевидным выбором.

Несмотря на ряд исследований [5, 28, 38, 57] по модификации эластомеров для улучшения их свойств, литературный поиск ясно показывает, что систематических исследований влияния модификации поверхности физическими методами, в частности электронным пучком, на физико-механические характеристики ДЦПД недостаточно.

1.6. Выводы по главе 1

1. Актуальной задачей является разработка способа синтеза ПДЦПДпо

polyHIPE-технологии в связи с отсутствием запатентованного метода синтезирования.

2. Общепризнано, что облучение ускоренными электронами значительно влияет на микро и макро параметры структуры материалов.

3. В литературе нет однозначной позиции по сравнительному влиянию модификации поверхности полимерных материалов физическими методами, в частности электронным пучком, на физико-механические характеристики ДЦПД, что требует постановки специальных дополнительных экспериментов для изучения влияния облучения на параметры микроструктуры материала.

4. Нет ясности также и в том, какова закономерность физико-механических свойств радиационно-модифицированной структуры ПДЦПД от поглощенной дозы. Важно проверить закономерности влияния величины поглощенной дозы на механические характеристики материала.

Исходя из анализа результатов работы, выполненной на данном этапе, была поставлена следующая **цель**: разработка способа получения материала полидициклопентадиена по polyHIPE-технологии с заранее заданными свойствами: относительно высокими значениями прочностных характеристик при высокой пористости, за счет сшивания трехмерной структуры полимерного материала в результате облучения его ионизирующим излучением.

Для достижения данной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Основываясь на данных аналитического обзора применить polyHIPEтехнологию как способ синтеза полидициклопентадиена;

2. Произвести синтез полимерных материалов по ROMP- и polyHIPE-технологиям и осуществить радиационную модификацию материала из дициклопентадиена (ДЦПД);

3. Исследовать влияние облучения электронами высоких энергий на структуру и механические свойства ПДЦПД, исследовать влияние облучения γ-излучением на механические свойства ПДЦПД, а также поверхностную пористость радиационно-модифицированного polyHIPE-полидициклопентадиена;

4. Исследовать механические свойства радиационно-модифицированного ускоренными электронами полидициклопентадиена в зависимости от поглощенной дозы, плотности материала, содержания гель фракции и разработать способ ее выделения;

5. Исследовать зависимость прохождения/наличия радиационной модификации от способа изготовления материала.

Глава 2. Синтез и исследование экспериментальных образцов ПДЦПД

2.1. Синтез экспериментальных образцов

Для решения задач по оценке закономерностей радиационной модификации ПДЦПД было решено использовать два способа синтезирования для двух групп образцов. К первой группе относились пористые образцы, для второй группы образцов из сплошного материала из ПДЦПД была выбрана ROMP-технология. Синтез экспериментальных образцов был произведен автором совместно с

П. А. Хахулиным, А. А. Ляпковым. Работы по данной главе выполнены при частичной финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере» (программа «УМНИК», договор №13732ГУ/2018 от 01.04.2019), данные опубликованы в статьях [19-21].

2.1.1. Синтез экспериментальных образцов по технологии НІРЕ

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 (в/м). Для синтеза исследуемого материала основные параметры смеси были подобраны экспериментальным путем. Материал был синтезирован по следующей методике: 20% мономера (был использован промышленным китайский мономер дициклопентадиенпроизводства компании HangzhouUniwise International Co.Ltd., 99%) смешивались в химическом реакторе со стабилизатором Pluronic L81 («Sigma-Aldrich», Poccuя) 10% от объема мономера, антиоксидантом (анидол-1) 0,1% в течение часа (рис. 6).



Рисунок 6. Схема синтез экспериментальных образцов по технологии polyHIPE

После чего была добавлена вода объемом 80% от объема мономера покапельно в течение часа при постоянном смешении. В готовую эмульсию добавлялся рутениевый катализатор, предварительно растворенный в толуоле, на основе Ховейды-Граббса II поколения «С-13 LT» (ООО «Сибур», Россия) в количестве 1 к 10000 относительно массы мономера в течение минуты в химическом реакторе в атмосфере азота. Далее эмульсия полимеризовалась методом реакционно-инжекторного формования при 90 °C 2 часа, затем при 120 °С – 2 часа, образуя пористый материал ПДЦПД плотностью 1,03 г/см³. Несмотря на достаточно большие значения плотности материала, обоснованные большим процентом содержания мономера, материал является пористым, это подтверждается нижеприведенными результатами SEM-анализа образцов. Для освобождения полученного материала от воды проводилась промывка ацетоном в аппарате Сокслета и сушка в лиофильной камере [22, 23].

Таким образом, разработан способ получения ПДЦПД методом polyHIPE-технологии.

2.1.2. Синтез экспериментальных образцов по технологии ROMP

Для исследования поведения ПДЦПД в поле ионизирующего излучения были изготовлены образцы на базе термореактопласта – полидициклопентадиена. Полимеризация ДЦПД осуществлялась в алюминиевой полимеризационной форме, состоящей из двух частей. Нагрев каждой части формы осуществлялся циркулирующим по каналам внутри формы теплоносителем. В качестве теплоносителя использовалось силиконовое масло ПМС-100. Нагрев осуществлялся за счет циркуляции по патрубкам теплоносителя, поступающего из 2-х термостатов отдельно в верхнюю (ВТ-5-2, ТЕРМЕКС-2, Россия) и нижнюю часть (Julabo SE-12, Германия) полимеризационной формы.

Дициклопентадиен (HangzhouUniwise International Co., Ltd.) с содержанием основного вещества 99% очищали от стабилизатора дистилляцией при пониженном давлении ~ 6,6 кПа и подвергали тримеризации при 160 °С в течении 2-х часов. Для подготовки смеси для полимеризации ДЦПД с содержанием тримера ≈6-8% смешивали с 0,1% по массе антиокиданта Агидол-1 и вносили дозатором раствор катализатора Ховейды-ГраббсаII [80] в толуоле. Соотношение катализатора к мономеру было стабильным и составляло 1:15,000. Все операции с мономером осуществлялись в боксе (MBraunLabStar) с инертной атмосферой. После приготовления мономерной смеси происходила ее заливка в форму, где при определенных температурных режимах проходила метатезиная полимеризация ДЦПД с получением твердых пластин. Образцы для проведения физико-механических испытаний фрезеровали с использованием станка Roland EGX-350 Desktop Engraver. Из полученных пластин, имеющих размер 300×400×5 мм, изготавливали образцы для физико-механических испытаний путем фрезерования с использованием станка Roland EGX-350 Desktop Engraver (тип 5) согласно требованиям ГОСТ 11262-80 «Пластмассы. Метод испытания на растяжение» (ISO R527) [81].

2.2. Технология реакционно-инжекционного формования

Название «реакционно-инжекционное формование» происходит от англоязычного словосочетания, включающего в себя аббревиатуру «R – reaction-I – injectionM – molding», на русский язык можно перевести как литье под давлением или инжекционное прессование, хотя обычно используется или название (RIM-технология, РИФ-технология, RIM-процесс), или как аналогичные словосочетания: жидкостно-реакционное или жидкостно-инжекционное формование.

RIM-технология представляет собой последовательный процесс [82] изготовления изделий непосредственно из реакционноспособных компонентов. Методика данного автоматизированного процесса представляет собой ряд последовательных действий: мономер смешивается с различными добавками в смесительной головке (рис. 7), представляющей собой небольшую камеру, после чего реакционная смесь подается в закрытую пресс-форму [83]. Схематически данный процесс представлен на рисунке 7.

Преимуществом данного процесса в сравнении с литьевым формованием является возможность использования термореактивных полимеров, для которых необходимы специфические методы вследствие неприменимости традиционных методов переработки [84].



Рисунок7.Схема RIМ-технологии

Процесс смешения двух потоков, проходящий в смесительной головке, характеризуется высокой скоростью. После чего реакционная смесь практически незамедлительно подается в литьевую форму методом впрыска. Скорость подачи смеси должна быть высокой, так как компоненты могут начать реагировать между собой до полного введения в форму, что может сказаться на однородности материала [85], в связи с чем время впрыска может составлять доли секунды [78]. Внутри пресс-формы компоненты химически между собой взаимодействуют, происходит формование готового полимерного изделия. Время для полного затвердения материала составляет около 10-40 секунд [83]. Это время определяет длительность нахождения смеси в пресс-форме до момента полного ее отверждения и расширения [87]. Длительность всего цикла формования изделий толщиной в 100 мм составляет порядка 1-3 минут [85]. После извлечения готового изделия пресс-форма готова к следующему циклу.

Процесс полимеризации характеризуется высоким тепловым эффектом, что в сочетании с большими объемами формуемых изделий требует тщательного контроля температуры формы во избежание разложения материала [83].

Технология RIM формования обладает многими достоинствами, часть из которых представлена ниже:

• использование жидких компонентов, что обуславливает введение компонентов в форму при относительно низком давлении, что энергетически и экономически выгоднее [88];

• создание крупногабаритных деталей [86];

• использование легких составляющих установки, что делает возможным использование низких давлений и использование менее мощных прессов [86];

• использование эластомеров различной плотности [86];

создание тонкостенных изделий при оптимальном расходовании материала
 [86];

• высокая экономическая эффективность вследствие изготовления изделий непосредственно из мономеров [88];

• получение деталей сложной структуры и конфигурации [86].

RIM-процесс используется главным образом в автомобилестроении, для производства отделки автомобиля [75, 89].

ПДЦПД – один из важнейших полимерных материалов, полученный в результате ROMP. Доля мирового рынка ПДЦПД составляет около 25 тыс. тонн произведенной продукции в год. Изделия из ПДЦПД получают с помощью RIM-процесса, посредством соединения двух потоков мономера в форме.

Стандартная композиция включает в одном потоке мономеры (ДЦПД и иногда трициклопентадиен), катализатор (в нашем случае рутениевый), а в другом потоке мономера активатор предкатализатора, наполнители и добавки [88]. Таким образом, для реализации цели, будут синтезированы образцы из ПДЦПД по двум технологиям по вышеприведенным способам.

2.3. Методы исследования образцов

2.3.1. Исследование поверхностной структуры

Исследование поверхностной структуры образов осуществлялось при непосредственном участии автора, совместно с научным сотрудником НИЯУ МИФИ-Каргиным Н.И. Для получения обоснованных данных по изменению физико-механических свойств и структуры материала образцов в результате облучения необходимо было изучить исходные свойства и структуру ПДЦПД. Исследование поверхностной структуры материала было проведено с помощью сканирующего электронного микроскопа марки LYRA3 SEM-FIB, TESCAN с интегрированной ионной колонной (SEM-FIB) после напыления золота толщиной 100-250 Å в установке для термического вакуумного напыления марки PVD-75, Kurt J. Lesker (США) для улучшения стекания заряда с образцов и повышения четкости изображения.

Сканирующий электронный микроскоп LYRA3 SEM-FIB, TESCAN представляет собой высококачественную систему для визуализации и анализа поверхности образцов с возможностью обработки и модификации поверхности образца с фокусированным ионным пучком галлия. Разрешение: 1,2 нм при 30 кВ; 2,5 нм при 3 кВ. Увеличение: 1-1000000 раз при 30 кВ.

Система рентгеновского энергодисперсионного микроанализа, являющаяся составляющей данного комплекса, позволяет регистрировать рентгеновское характеристическое излучение, в процессе обработки разделить рентгеновские фотоны по энергиям и, таким образом получить полный спектр, по которому можно судить об элементном составе образца-мишени.

Таким образом, исследуются неоднородности, дефекты и состояние поверхности: топология поверхности (поры, трещины, неоднородности состава и другое) и элементный состав образца.

2.3.2. Определение содержания гель фракции

Для получения обоснованных данных по модификации внутренней структуры материала образцов в результате облучения, необходимо определить полуколичественное соотношение молекул ПДЦПД до и после облучения. С этой целью был разработан способ определения содержания гель фракции на основе патента [91]. Автором экспериментальным способом были подобраны параметры, исходя из характеристик материала, в т.ч. растворитель, время выдержки, время выделения фракции, степень измельчения.

Для определения гель фракции необходимо изготовление фильтр-пакета, в котором образец будет помещен в растворитель, для чего из фильтровальной бумаги вырезают заготовку с высотой сегмента (103±2) мм (рисунок 8).



Рисунок 8. Заготовка конверта из фильтровальной бумаги

Заготовку необходимо взвесить вместе с (3-5) скобами для степлера. Масса заготовки (m_1) определяется на лабораторных весах с точностью до второго знака.

Навеску ПДЦПД массой (1,0-1,3) г помещается в конвертик из фильтровальной бумаги и закрепляется (3-5) скобами для степлера. Взвешивается и определяется масса навески с конвертиком (*m*₂).

Определение массовой доли растворимой гель фракции ПДЦПД производится путём разделения нерастворимой фракции и растворимой фракции. Разделение производится экстрагированием растворимой части ПДЦПД в кипящем хлороформе.

В колбу заливается хлороформ на 2/3 её объёма, помещается на дно колбы фосфорные осколки, предназначенные для равномерного кипения, и присоединяется аппарат Сокслета (рис. 9).



Рисунок 9. Схема установки для зольанализа дициклопентадиена 1 – колбонагреватель; 2 – круглодонная колба; 3 – аппарат Сокслета; 4 – обратный холодильник; 5 – нить с образцом; 6 – схематичная траектория движения паров хлороформа.

Подготовленный к испытанию образец помещается вертикально через обратный холодильник в аппарат Сокслета (3). Образец касается дна аппарата Сокслета на нитке (5), к свободному концу которой прикрепляется бирка с номером образца. Устанавливается обратный холодильник (4) и включается подача воды.

Затем включается колбонагреватель (1) и хлороформ в круглодонной колбе (2) доводится до кипения. Температура экстракции (61,2 ± 2,0) °C. Для наглядности на рисунке указана приблизительная траектории паров (6), описание принципа действия прибора представлена ниже.

При закипании хлороформа его пары поднимаются вверх по широкой трубке аппарата Сокслета. Пары конденсируются в нижней части обратного холодильника и стекают в нижнюю часть аппарата, уровень жидкости постепенно поднимается до уровня колена сифонной (тонкой) трубки и сливается по сифонной трубке обратно в колбу. Время наполнения аппарата Сокслета от начала кондесирования хлороформа до его удаления через сифонную трубку должно составлять (5-6) минут (регулируется интенсивностью нагрева). Таким образом, в час происходит (10-11) циклов экстракции.

Если время одного цикла экстракции менее 5 минут, то регулятором на колбонагревателе увеличивается интенсивность нагрева, если более 6 минут, то интенсивность нагрева уменьшается. Время цикла устанавливается и контролируется в процессе первых (3-4) циклов. Продолжительность экстракции с начала кипения хлороформа 7 суток.

Было предположено, что чем меньших размеров будут измельченные образцы, тем большая доля материала будет доступна для растворителя. Каждый образец полимера делился на три приблизительно одинаковые части, которые потом фрагментировались на кубики с размером сторон ~2 мм, ~1 мм и одна часть перемалывалась до состояния порошка (~0,07 мм), образец каждого размера трижды взвешивался, вычислялось среднеарифметическое значение как результат измерения, и помещался в беззольный мешочек известной массы. Затем образцы погружались на дно аппарата Сокслета [92], подсоединенного к круглодонной колбе заполненной на 2/3 объема хлороформом, снабженного обратным холодильником, и кипятились в течение 7 дней.

После кипячения мешочки вынимались, промывались горячим хлороформом и сушились в вакуумной печи при 60 °C в течение суток, а затем взвешивались. Измерения содержания геля для каждого образца проводились трижды, в качестве результата фиксировалось среднеарифметическое значение. Массовое содержание гелевой фракции в полимере определялось по формуле: $X = 100 - \frac{m_3 - m_1}{m_2 - m_1} \cdot 100$, где m_1

масса конвертика из фильтровальной бумаги, г, *m*₂ – масса конвертика из фильтровальной бумаги с навеской до испытания, г, *m*₃ – масса конвертика из фильтровальной бумаги с навеской после испытания, г.

По окончании экстракции образец извлекается из аппарата Сокслета, помещается на фильтровальную бумагу и высушивается в лабораторной электропечи при температуре (80 ± 5) °C до постоянной массы навески в течение (4,0-0,2) ч.

Затем образец вынимается из электропечи, выдерживается $(0,5 \pm 0,1)$ ч в эксикаторе над хлоридом кальция или силикагелем при температуре (23 ± 5) °C, удаляется идентификационная бирка и взвешивается (*m*₃). После чего проводится обработка результатов измерений и их фиксация.

Таким образом, представлен разработанный способ определения содержания гель фракции для ПДЦПД, синтезированного по polyHIPE-технологии.

2.3.3. Определение физико-механических свойств

Из подготовленных пластин полидициклопентадиена по вышеуказанной методике были изготовлены образцы согласно требованиям ГОСТ 11262-80 для проведения физико-механических испытаний.



Рисунок 10. Схема изготовления образцов для проведения физико-механических испытаний

Исследование изменения физико-механических свойств облученного полимерного материала проводились на испытательной машине Zwick Roellz2.5 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) с установленной скоростью растяжения 1 мм/мин при нормальных условиях, указанных в ГОСТе, а именно при температуре (23 ± 2) °C и относительной влажности (50 ± 5)% [93, 94].

Одноосные испытания на растяжение-деформацию проводились при комнатной температуре, при этом регистрировались относительное удлинение и результирующая нагрузка. Завершением испытания считали момент разрушения образца. Универсальная испытательная машина Zwick roell z2.5 имеет диапазон измерения силы до 10 кН. При растяжении образцов известной геометрией были получены соответствующие кривые напряжения-деформации, которые представлены ниже. Таким образом, механические испытания на разрыв будут проведены согласно требованиям стандарта11262-80.

2.4. Облучение полимерных образцов ускоренными электронами

Выбор электронного типа облучения обусловлен возможностью задания дозовой характеристики, лучшими геометрическими характеристиками поля относительно точечного источника и отсутствием возможной остаточной радиоактивности в отличие от реакторного облучения. Инициированная электронным пучком сшивка полимеров является относительно новым методом и приобретает коммерческое значение в связи с его преимуществами по сравнению с обычными процессами сшивания. Среди прочего, отсутствие остатков катализатора, полный контроль над температурой и источник большого количества радикалов и ионов. Модификация поверхности каучуковых полимеров электронным пучком позволяет изменять свойства поверхности и расширяет число технических применений, доступных для резиновых изделий.

Облучение образцов проводилось на импульсном линейном ускорителе ИЛУ-6 (рис. 11), имеющем диапазон рабочей энергии 1,2-2,5 МэВ и площадь облучения 10×20 см, мощность пучка до 40 кВт при энергии 2 МэВ [95].



Рисунок 11. 1 – вакуумный объем, 2 – резонатор, 3 – дроссель смещения нижней половины резонатора, 4 – магниторазрядные насосы, 5 – инжектор электронов, 6 – выпускное устройство, 7 – измерительная петля, 8 – лампа генератора, 9 – опора петли связи, 10 – вакуумный конденнсатор петли связи, 11 – подвижная пластина конденсатора обратной связи, 12 – катодный шлейф[95]

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 использовались для контроля распределения поглощенной дозы по толщине облучаемого образца.

Для получения радиационно-модифицированного материала с заданными свойствами необходимо рассчитать глубину модификации, провести оценку поглощенной дозы и рассмотреть аспекты взаимодействия ионизирующего излучения с веществом.

2.5. Выводы по главе 2

1. Разработан и применен новый способ формирования радиационно-модифицированного ПДЦПД.

2. Разработана методика определения содержания гель фракции для ПДЦПД, синтезированного по polyHIPE-технологии

3. Определены параметры облучения и способ контроля поглощенной дозы.

4. Количество используемых в работе методов исследования модификации структуры материала является достаточным. Методы взаимно дополняют друг друга.

Глава 3. Расчет ионизационных и радиационных потерь для ускоренных электронов

Моделирование энергетических потерь электрона в материале образца осуществлялось лично автором посредством интегрирования и визуализации зависимости затрат энергии на радиационные и ионизационные потери от толщины материала предназначена для проведения оценочных оперативных расчётов потерь энергии электронным излучением при прохождении через вещество. Для интегрирования функция вида $\frac{dE}{dx} = z$ приводится к виду $x = \int_a^b 1/z dE$, где z - значение функции $\frac{dE}{dx}$ с применением разработанной программы КЕМҮ Calculate 1.0 совместно с научным сотрудником ПИЯФ Николаевым К.Е.

Основной целью расчета являлось определение толщины образца, состоящего из ПДЦПД различной пористости для исследования процессов радиационной модификации.

Т.к. при взаимодействии ускоренных электронов с веществом основные энергетические потери обусловлены ионизационными и радиационные потерями, а на рассеяние тратится ~0,03% от ионизационных потерь энергии, в данной работе мы ими пренебрегаем.

Для моноэнергетического излучения с плотностью потока частиц ϕ_e мощность дозы в материале с атомным номером Z равна:

$$P = \varphi_{\rm e}({\rm d}E/{\rm d}x)_z, \tag{26},$$

где $(dE/dx)_z$ – тормозная способность вещества Z в массовых единицах.

Рассмотрим направленный пучок электронов, падающий на плоский бесконечно толстый поглотитель под углом (рис. 11). Поглотитель можно считать бесконечно толстым, если его толщина больше пробега самых быстрых электронов спектра. Пусть $\varphi_0(E)$ – функция энергетического распределения электронов в рассматриваемом пучке до его входа в поглотитель, так что $\varphi_0(E)dE$ есть плотность потока частиц в интервале энергий от *E* до *E*+d*E*.

По мере проникновения вглубь поглотителя будет изменяться угловое и энергетическое распределение частиц. Пусть $\phi(r, E, \theta, \phi)$ – функция углового и энергетического распределения плотности потока частиц в точке A(r), определяемой радиусом-вектором r. Тогда интегральная плотность потока частиц в точке A:

$$\varphi_{\rm A} = \int_{\rm E} \int_{\Omega} \varphi(\mathbf{r}, \mathbf{E}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\varphi}) d\mathbf{E} d' \Omega$$
(27),

а плотность тока частиц в этой же точке:

$$j_{\rm A} = \int_{\rm E} \int_{\Omega} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{E}, \boldsymbol{\theta}, \boldsymbol{\phi})' \boldsymbol{\Omega} d\mathbf{E} d' \boldsymbol{\Omega}$$
(28).

Плотность тока частиц через плоскость, параллельную передней поверхности поглотителя и проходящую через точку A, равна проекции плотности тока j_A на направление, перпендикулярное рассматриваемой плоскости (рис. 12):

$$j_{\rm A} = \int_{\rm E} \int_{\Omega} \phi(\mathbf{r}, \mathbf{E}, \theta, \phi) \cos\theta d\mathbf{E} d'\Omega$$
(29),



Рисунок12. Прохождение электронов через толстый поглотитель

Путь, проходимый в слое dx электроном, летящем в направлении Ω , равен $dl=dx/cos\theta$.

Средний путь всех электронов в слое dx около точки $A(\mathbf{r})$, определяется соотношением:

$$d\bar{l}_{A} = \frac{\int_{E} \int_{\Omega} \frac{dx}{\cos\theta} \varphi(\vec{r}, E, \theta, \phi) \cos\theta dE d\Omega}{\int_{E} \int_{\Omega} \varphi(\vec{r}, E, \theta, \phi) \cos\theta dE d\Omega} = \frac{\varphi_{A} dx}{j_{A}}.$$
(30),

Обозначим $\bar{r} = d\bar{l}/_{d\bar{x}}$; по физическому смыслу это есть средний путь частицы, выраженный в единицах толщины слоя dx. Теперь мы можем написать следующее выражение для мощности дозы в точке A поглотителя:

$$P_{A} = \int_{E} \int_{\Omega} \phi(r, E, \theta, \phi) \frac{dE}{dx} dE d\Omega = \phi_{A} \left(\frac{d\overline{E}}{dx}\right)_{A} = j_{A} \overline{r}_{A} \left(\frac{d\overline{E}}{dx}\right)_{A}.$$
 (31),

Чтобы перейти от плотности потока частиц φ_A в точке *A* к плотности потока перед поглотителем φ_o , введем функцию f_{φ} ослабления плотности потока частиц:

$$f_{\varphi} = \varphi_A / \varphi_o \tag{32},$$

Аналогично можно ввести функцию ослабления плотности тока частиц:

$$f_j = j_A / j_o = j_A / (\varphi_o cos \theta_o), \tag{33},$$

где $\varphi_o = \int_E \varphi_0(E) dE$.

Подставив эти функции в формулу (31), получим следующее выражение для мощности дозы в точке *А*:

$$P_{A} = \varphi_{o} f_{\varphi} \left(\frac{d\overline{E}}{dx}\right)_{A} = j_{o} f_{j} \overline{r_{A}} \left(\frac{d\overline{E}}{dx}\right)_{A} = \varphi_{o} cos \theta_{o} f_{j} \overline{r_{A}} \left(\frac{d\overline{E}}{dx}\right)_{A}$$
(34),

Входящая в формулу величина $(\frac{d\overline{E}}{dx})_A$ определяется действующим энергетическим спектром в веществе поглотителя около точки A, а $\overline{r_A}$ зависит от углового распределения частиц в этой же точке. Точный теоретический расчет глубинного спектра, углового распределения и функции ослабления f_j при заданных характеристиках поля излучения до поглотителя в общем случае не представляется возможным. В основе этого расчета лежит кинетическое уравнение для электронов, которое может быть решено лишь в частных случаях при упрощающих приближениях.

С учетом характеристик среды взаимодействия и введения энергетического порога для каждого вида потерь энергии (рис. 13) необходимо проинтегрировать по всем параметрам следующее уравнение:



Рисунок 13. Траектория движения высокоэнергетического электрона с массой M, зарядом ze, скоростью v в элементарном объеме электронов среды на пути dx с радиусом взаимодействияb

$$-\frac{dE(b)}{dx} = \frac{4\pi e^4}{m_e} \frac{z^2}{v^2} n_{\rm ar} Z \int_{b_{\rm min}}^{b_{\rm max}} \frac{db}{b} = \frac{4\pi e^4}{m_e} \frac{z^2}{v^2} n_{\rm ar} Z \ln\left(\frac{b_{\rm max}}{b_{\rm min}}\right)$$
(35).

3.1. Результаты расчета ионизационных и радиационных потерь для ускоренных электронов

Пределы интегрирования выставляем исходя из начального значения энергии электронов в пучке ускорителя и конечного – энергии покоя электрона.

В результате преобразований имеем:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{ион}} = -\frac{2\pi}{\beta^2} n_e r_0^2 m_e c^2 \left[\ln\left(\frac{m_e c^2 E}{I^2} \frac{\beta^2}{2(1-\beta^2)}\right) - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)^2 \right],$$
(36)

где m_e – масса электрона ($m_e c^2 = 511$ кэВ – энергия покоя электрона); E – кинетиче-

ская энергия электрона; c – скорость света; $\beta = v/c = \sqrt{1 - \left(\frac{m_e c^2}{E + m_e c^2}\right)^2}$ – быстрота убывания энергии электрона E; v – скорость частицы; $n_e = N_A$ (Z/A) ρ – плотность электронов вещества, где N_A – число Авогадро, Z – заряд ядер вещества среды в единицах заряда позитрона, A – атомный вес среды, ρ – плотность среды; I – средний ионизационный потенциал атомов вещества среды, через которую проходит частица: $I = 13,5 \cdot Z$ эВ; $r_0 = e^2/m_e c^2 = 2,8 \cdot 10^{-13}$ см – классический радиус электрона.

С целью учета особенностей материала, а именно, того факта, что имеющийся пористый многосоставной исследуемый полимерный материал имеет в составе различные химические элементы, применим композиционный закон Брэгга:

$$\left(-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{\mathrm{col}} = \sum_{i} \rho_{i} \left(-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_{i},\tag{37}$$

где ρ_i - плотность и $\left(-\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x}\right)_i$ - вклад *i*-го элемента в сложном веществе в ионизационные потери электрона.

Средние ионизационные потенциалы рассматриваемых атомов имеют

следующие значения [96] *I*_C≈78эВ, *I*_H≈19,2 эВ.

Радиационные потери т.к. $1 \le E/m_e c^2 \le 137/Z^{1/3}$, имеют вид:

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{рад.}} = -n_e E \frac{Zr_0^2}{137} \left(4 \ln \frac{2E}{m_e c^2} - \frac{4}{3}\right),$$
 (38)

Суммарные потери энергии в исследуемом полимерном материале определяются как сумма ионизационных и радиационных потерь энергии электрона в вещетве.

Для определения пробега электрона в исследуемом материале был разработан программный комплекс с возможностью выбора расчета радиационных и ионизационных потерь, а также графического представления проинтегрированных численным методом величин (рис. 14-15). Зависимости длины пробега от величины энергии представлены ниже.



Рисунок 14.1. Теоретический расчет ионизационных потерь энергии Е, МэВ на пути х, мм



Рисунок 14.2. Теоретический расчет радиационных потерь энергии Е, МэВ на пути х, м

Таким образом, по приведенным расчетам разработана программа для оценки ионизационных и радиационных потерь в т.ч. для polyHIPE-ПДЦПД.

Исходя из данных, представленных выше, в результате пренебрежения радиационными потерями вследствие их малости, расчетные значения толщинамодификации облучаемых образцов составили 2 мм.

3.2. Выводы по главе 3

Показаны результаты расчета ионизационных и радиационных потерь для ускоренных электронов с применением разработанного и запатентованного программного комплексадля расчета ионизационных и радиационных потерь в т.ч. для polyHIPE-ПДЦПД. Разработанная программа позволяет рассчитать долю поглощенной энергии по глубине материала. В результате реализации теоретической части работы по расчёту поглощенной энергии и визуализации зависимости затрат энергии электроном на радиационные и ионизационные потери по глубине материала было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ [97].

Проведены расчеты потери энергии в ПДЦПД. Результаты расчета показывают, что энергия электрона в материале тратится в основном на ионизационные потери, что согласуется с литературными данными.

Глава 4. Влияние облучения электронами высоких энергий на структуру и механические свойства термореактивного полимерного материала полидициклопентадиена

Ниже представлены результаты исследования физических и механических характеристик радиационно-модифицированного ПДЦПД. Результаты исследований были опубликованы в статьях [19-21].

4.1. Исследование механических характеристик ПДЦПД, синтезированных ROMP-полимеризацией

Исследуемый полидициклопентадиен, приготовленный по технологии ROMP, с помощью реакционного инжекционного формования, был облучен пучком ускоренных электронов, энергия которых составила 1,8 МэВ, а мощность дозы 1,1 кГр/с. Диапазон облучения был задан 0-0,7 МГр. Ниже представлены результаты испытаний (рис. 15-18).

Из графика видно, что зависимость в пределах погрешности прямая. Для значений характерно восстановление предела прочности с достижением максимума при 0,4 МГр, затем снижение при 0,5 МГр и восстановление при 0,7 МГр.



Рисунок 15. Зависимость предела прочности (ов) при растяжении материала от дозы (*D*), указана линия средних значений

В диапазоне доз от 0 до 0,2 МГр преобладание деструкции видно (рис. 15) из некоторого снижения необходимого усилия для разрушения образца с ростом дозы облучения, однако, при 0,4 МГр наблюдается восстановление предела прочности до первоначального значения. После чего наблюдается некоторое снижение прочностных характеристик материала при растяжении при дозе поглощенного излучения равной 0,5 МГр, с восстановлением до 98% от первоначального значения предела прочности. Ранее полученная зависимость предела прочности от дозы для ПДЦПД, изготовленного по polyHIPE-технологии [83], также свидетельствует о способности материала восстанавливать прочностные характеристики [84-87]. В диапазоне доз от 0,2 до 0,4 МГр наблюдается рост предела прочности, так, что значение для необлученного образца и облученного дозой 0,4 МГр практически совпадает (таблица 2).

Таблица 2. Данные по изменениям механических характеристик в зависимости от дозы ПДЦПД (ROMP технология)

Доза, МГр	<i>L</i> ₀ , мм	$F_{\rm max}$, H	<i>F</i> _{разруш.} , Н	ΔL при разруш., мм	σ _В , МПа
0	144,1	780,9	767,4	3,7	35,0
0,1	143,2	633,2	633,2	4,8	33,0
0,2	143,4	654,1	646,7	3,8	33,1
0,4	144,1	765,8	756,8	2,9	34,8
0,5	143,9	509,2	509,1	1,6	31,0
0,6	143,8	599,8	599,8	1,8	32,4
0,7	143,8	728,9	722,2	3,5	34,3

здесь L_0 – длина недеформированного образца, F – усилие при разрушении, dL – удлинение образца при разрушении, предел прочности – σ_B

Как известно [88], 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 значения предела прочности можно объяснить неким балансом радиационной сшивки и деструкции.



Рисунок16.Зависимость изменения напряжения от удлинения для необлученного образца



Рисунок 17. Зависимость изменения напряжения от удлинения для образца, облученного дозой 0,2 МГр

При сопоставлении зависимостей напряжение-удлинение для необлученного образцов и облученных дозами 0,1-0,7 МГр (рис. 18) видно, что предел прочности

снижается максимум на 12% при облучении 0,5 МГр. Остальные значения отличны от первоначального значения в пределах 6-0,5%.



Рисунок 18. Диаграммы растяжения для облученных и необлученных образцов

Для образцов, облученных 0,1-0,2 МГр характерно увеличение значений удлинения и небольшое снижение предела прочности, что может быть объяснено тем, что для снижения относительного удлинения образовано недостаточное количество сшитых молекул, но за счет появления новых соединений, получается некое укрепление «родных» цепей. Для всего диапазона облучения явно меняется угол наклона кривых, что может свидетельствовать об изменении характеристик упругости материала (рис. 17). На рисунке 19 видно, что значения модуля упругости абсолютного низкие [89].



Рисунок 19. Зависимость модуля упругости материала полидициклопентадиена от поглощенной дозы

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

На рисунках 18,19 видно, что в диапазоне доз 0,1-0,2 МГр снижается прочность материала, это может быть объяснено тем, что поглощенной дозы достаточно для разрушения части химических связей по всему объему материала в случайных местах, но недостаточно для образования достаточного 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.

При увеличении поглощенной дозы до 0,4 МГр за счет увеличения времени облучения наблюдается улучшение прочностных характеристик материала, т.к. несмотря на процесс деструкции материала, энергия электронов становится достаточной для образования поперечных жестких сшивок. Этот эффект влияет на удлинение образца, снижая его, соответственно увеличивается жесткость и упрочнение вплоть до восстановления прочности.

При дальнейшем увеличении поглощенной дозы до 0,5-0,6 МГр образование

жестких сшивок может не приводить к упрочнению, так как процентное соотношение 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 расходуется на ионизацию и возбуждение атомов среды, а часть – на тормозное излучение.

Взаимодействие же 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 на прочностные характеристики от которых уже оценен. Известно, что вероятность взаимодействия определяется сечением взаимодействия: $\sigma_{\Sigma} = \sigma_{\phi o \tau o} + \sigma_{\kappa омптон} + \sigma_{nap}$, где $\sigma_{\phi o \tau o} = CZ^4 E_{\gamma}^{-3}$; $\sigma_{\kappa омптон} = Zf_1(E_{\gamma})$; $\sigma_{nap} = Z^2 f_2(E_{\gamma})$, где C – константа, $f_1(E_{\gamma})$ и $f_2(E_{\gamma})$ – некоторые функции, зависящие от энергии фотонов (E_{γ}) [98]. 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: $\mu = \sigma_{комптон} \frac{N_A}{A} \rho$, 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 следующую зависимость (рис. 20).



Рисунок 20. Зависимости напряжения от деформации для облученных γ-излучением (*D*_γ), ускоренными электронами (*D*_e) и необлученных образцов

Так как доза облучения одного порядка, можно сравнить влияние вида излучения на прочностные характеристики. Также как и в случае облучения ускоренными электронами образец, облученный до поглощенной дозы 1,02 МГр, имеет значение прочностных характеристик ниже, чем необлученный образец, снижение значения абсолютного удлинения при разрыве свидетельствует об образовании сшитых молекул полимера.

При облучении образца гамма-излучением модуль Юнга выше, чем при электронном облучении, это может быть объяснено особенностью взаимодействия излучения с веществом. В связи с различными величинами глубины проникновения излучения в материал, электронное облучение, из-за большого ионизационного потенциала, приводит к модификации материала кластерно, на поверхности. Фотонное же излучение, если поглощается веществом, модифицирует материал, при условии равномерности плотности образца и одинаковой толщины материала, равновероятно по всей глубине.

Взаимодействие излучения равномерно по всей глубине полимера за счет заданных 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.

Повышение необходимого напряжения для разрыва образца, облученного үизучением, свидетельствует об улучшении деформационно-прочностных свойств облученного ПДЦПД. Однако угол наклона данной кривой свидетельствует о том, что материал под ү-изучением становится несколько более жестким предположительно из-за новых связей в полимерных цепях, образованных в результате взаимодействия излучения с веществом, которые не способны тянуться под нагрузкой.

4.2. Результаты механических испытаний полидициклопентадиена, синтезированного по технологии polyHIPE

Ниже представлены результаты исследования физических и механических характеристик радиационно-модифицированного ПДЦПД. Результаты исследований были опубликованы в статьях [19-21].

Очевидно, что пористый полидициклопентадиен при всех своих достоинствах не может иметь более высокие показатели прочностных свойств, чем соответствующий непористый материал. В то же время хорошо известно, что воздействие ионизирующего излучения на многие промышленные полимеры способно оказывать положительное влияние на деформационно-прочностные свойства получаемых из них материалов. Поэтому не исключена принципиальная возможность экспериментально подобрать условия радиационного модифицирования полидициклопентадиена, которые в какой-то степени сгладят отрицательное влияние пористости структуры на его деформационно-прочностные свойства.

Для последующего исследования физико-механических свойств

полидициклопентадиена, синтезированного по polyHIPE-технологии [99] было выбрано облучение материала ускоренными электронами. Для исследования поведения полимерных материалов в поле ионизирующего излучения были изготовлены образцы полидициклопентадиена, синтезированного по polyHIPE-технологии, описанной в методической части [100]. Каждый образец был вырезан из полученного полимерного материала согласно требованиям ГОСТ 11262-80.

Диапазон облучения был задан 0-300 кГр, однако образцы, облученные выше 120 кГр – рассыпались из-за повышенной хрупкости, экземпляр, облученный 120 кГр, был сломан по той же причине в процессе его установки в оборудование. Ниже представлен результат в графическом виде (рис. 21).

Из графика видно, что зависимость носит сложный характер. Для зависимости характерно наличие начального участка резкого роста прочности с достижением максимума при 40 кГр, затем следует снижение значений, отклонения обусловлены погрешностью средств измерений.



Рисунок 21. Зависимость предела прочности (ов) при растяжении материала от дозы (D)

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 прочностные характеристики материала при растяжении снижаются с ростом дозы поглощенного излучения, зависимость не однозначна. В диапазоне доз от 30 до 40 кГр наблюдается рост предела прочности, так, что значения для необлученного образца и облученного дозой 40 кГр практически совпадает. Это можно объяснить неким балансом сшивания и деструкции. Очевидно, что необходимы дальнейшие исследования в области этих доз для однозначного определения зависимости.

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 [20].

Окисление является важным процессом для рассмотрения механических и структурных изменений полимерных материалов. В связи с тем, что радиационнохимические превращения могут подвергаться изменениям вследствие окисления продуктов радиолиза. При наличии кислорода может происходить окисление свободных радикалов и двойных связей, тем самым препятствуя сшиванию полимера, что приводит к снижению прочностных характеристик материала и замедлению радиационной сшивки вещества.

Для образца, облученного дозой 10 кГр, зависимость напряжение-удлинение выглядит следующим образом (рис. 22).



Рисунок 22. Зависимость напряжение-деформация для образца, облученного дозой 10 кГр

Плато в области 0,04-0,12 мм можно объяснить несколькими способами. Первый: при удлинении образца в указанном диапазоне деформации в области разрыва наблюдалось скопление микротрещин или микропор, которые при увеличении приложенной силы облегчили разрыв. Второе объяснение – это появление области текучести в диапазоне 0,04-0,12 мм. Однако появление данной области маловероятно: термореактивные материалы не имеют диапазона текучести [101], т.е. с ростом нагрузки подвергаются деструкции, минуя переход в жидкое состояние. Плато также можно объяснить известным эффектом проскальзывания или разрыва цепей полимера, возникающих от первоначального разрыва более напряженных коротких цепей, происходящего за счет перераспределения нагрузки по другим цепям [102].

Для сравнения: polyHIPE-материал из полиамида имеет значения модуля сжатия в диапазоне 0,14-4,38 кПа.

Модуль объемного сжатия легко пересчитывается в модуль Юнга: $K(3 \cdot (1 - 2v)) = E$, где K – объемное сжатие, E – модуль Юнга, v – коэффициент Пуассона, который уменьшается с увеличением пористости [103]. Для плотного полиамида v = 0,49, для пористого значение будет снижаться, соответственно модуль Юнга значения будут еще ниже. Следовательно, ПДЦПД гораздо прочнее.

4.2.1. Разработка математической модели кинетики модификации (числа связей) полимера в процессе его радиационного облучения

При создании математического описания процесса модификации структуры был использован кинетический подход, согласно которому составлена кинетическая схема механизма его протекания. Модификация полимера включает упрощенно след стадии: деструкция под воздействием ионизирующего излучения и сшивка.

Были приняты следующие допущения:

1. молярная масса полимерного материала, а, следовательно, и концентрация вещества, остаются постоянными;

2. расчет произведен без учета окисления;

3. расчет произведен без учета термического взаимодействия;

4. рассматривается линейная полимерная цепочка;

5. деструкции подвержена только связь, непосредственно провзаимодействовавшая с ионизирующей частицей;

6. средняя концентрация молекул полимера остается постоянной;

7. энергия ионизирующей частицы в результате разрыва двойной связи в молекуле полимера и элементарного акта деструкции идет на образование двух модифицированных макромолекул полимера;

8. согласно закону сохранения массы веществ число атомов до и после реакции должно быть одинаковым, а, следовательно, и количество связей должно быть одинаковым.

Рассматриваем механизм протекания процесса деструкции для фиксированного количества связей *N*. Механизм протекания реакции деструкции для отдельно взятой фракции, согласно принятым допущениям, примет следующий вид:

$$\frac{dN_2}{dt} = w_1 N_1 - w_2 N_2$$
$$\frac{dN_3}{dt} = w_2 N_2$$

где w – константа деструкции полимерного материала, включающая в себя

75

вероятность взаимодействия излучения с веществом и степень повреждения последнего, N_1 – начальное число связей в полимере, N_2 – количество деструктированных связей и N_3 – количество сшитых связей.

$$\frac{dN_2}{dt} - w_1 N_1 + w_2 N_2 = 0$$
$$\frac{dN_3}{dt} - w_2 N_2 = 0$$

Так как представленная система является линейной однородной системой дифференциальных уравнений, можно найти *n* независимых частных решений в следующем виде:

$$\overline{X}_i = e^{wt}\overline{B}$$

Для начала составим и решим матрицу системы:

$$|A - Ew| = \begin{vmatrix} w_1 - w & w_2 \\ 0 & w_2 - w \end{vmatrix} = (w_1 - w)(w_2 - w) = 0$$

Откуда корни: w=0; $w=-w_1$; $w=-w_2$.

Найдем собственный вектор для собственного числа w = 0 из системы $(A-Ew_1)\overline{B} = \begin{vmatrix} -w_1 & w_2 \\ 0 & w_2 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = 0 \longrightarrow b_1 = 0; b_2 = 0.$

Аналогично для числа *w*=-*w*₁.

$$(A-Ew_1)\overline{B} = \begin{vmatrix} -w_1 - w_1 & w_2 \\ w_1 & w_2 - w_1 \end{vmatrix} \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = -2w_1b_1 + 0 + 0 = 0 \longrightarrow b_1 = 0;$$

$$w_1b_1 - b_2(w_1 + w_2) = 0 \longrightarrow b_2 = 0.$$

$$N_1(t) = N_1e^{-w_1t} + 0$$

$$N_2(t) = C_1e^{-w_1t} + C_2e^{-w_2t}N_2 = 0$$

$$\frac{dN_2}{dt} = -w_1C_1e^{-w_1t} - w_2C_2e^{-w_2t} = w_1N_1e^{-w_1t} - w_2C_1e^{-w_1t} - w_2C_2e^{-w_2t}$$

Упрощаем:

$$= w_1 N_1 e^{-w_1 t} - w_2 C_1 e^{-w_1 t}$$

(-w_1+w_2)C_1 e^{-w_1 t} = w_1 N_1 e^{-w_1 t}

Сократим $e^{-w_1 t}$ и выразим $C_1 = \frac{w_1 N_1}{(w_2 - w_1)}$. При $t = 0, N_2 = 0 = \frac{w_1 N_1}{w_2 - w_1} + C_2 \longrightarrow C_2 = -C_1$

Подставим в $N_2(t) = \frac{w_1 N_1}{w_2 - w_1} (e^{-w_1 t} - e^{-w_2 t})$ и получаем:

$$\frac{dN_2}{dt} = -w_1 e^{-w_1 t} + w_2 e^{-w_2 t} = 0 \longrightarrow \frac{w_1}{w_2} = e^{(-w_1 + w_1)t} \longrightarrow t = \frac{\left(\ln\frac{w_1}{w_2}\right)}{w_1 - w_2}.$$

В результате аппроксимации экспериментальных данных (рис.23) в программе CurveExpert 1.4 суммой экспонент были получены следующие коэффициенты:



Рисунок 23. Аппроксимация зависимости предела прочности при растяжении материала от

дозы

4.3. Исследование структурных параметров радиационно-модифицированного ПДЦПД

Для оценки воздействия ионизирующего излучения на структуру ПДЦПД необходимо определение содержания гельфракции в полимере (рис. 24). Для полуколичественного определения содержания геля в полимерах использовали следующий подход: поскольку хлороформ является подходящим растворителем для мономера (DME), функциональных сомономеров и PDME, предположили, что в отсутствие каких-либо других посторонних реакций, содержание полученного геля соответствует нерастворимой, золь – растворимой части сшитого полимера [104].



Рисунок 24. Зависимость предела прочности (σ_B) при растяжении материала и содержания золь фракции ПДЦПД (роlуНІРЕ-технология) от дозы (D)

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 использовать исследование содержания гель фракции. Для дополнительного анализа сшивания и деструкции облученного материала в области доз от 0 до 50 кГр было решено использовать исследование содержания золь фракции. Для определения преимущества процесса радиационного сшивания над деструкцией молекул полимера было проведено полуколичественное определение содержания гель фракции в полимерах. Было предположено наличие зависимости значений содержания золь фракции от размера фрагментации образцов, с уменьшением которой процент увеличится из-за лучшего контакта растворителя со структурой образца.

Результаты определения содержания золя в полимерах представлены ниже (рис. 25).



Рисунок 25. Изменение содержания золь фракции в зависимости от дозы (● – размер измельченного полимера – порошок (~0,07 мм), ■ – размер измельченного полимера ~1 мм, ▲ – размер измельченного полимера ~2 мм)

Видно, что при дозах в области от 0 до 10 кГр преобладают реакции деструкции, приводящие к низкому содержанию золь фракции. При дальнейшем повышении дозы облучения интенсивность сшивки макромолекул становится выше интенсивности деструкции, что приводит к увеличению доли гель фракции и, соответственно, уменьшению золь 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 низкого процента растворенной части полимера. Это может объяснить изменение значений предела прочности при растяжении материала при той же дозе.

Видно, что изменение содержания золь фракции в зависимости от степени измельчения полимерного материала подтверждают вышеизложенное предположение. Содержание гель фракции для образцов, облученных 10 и 30 кГр, выше, чем для 0, 40, 50 кГр из-за снижения концентрации не связанных в трехмерную сетку молекул ПДЦПД вследствие преобладания деструкции по причине лучшей растворимости не связанных молекул в хлороформе.

При наложении зависимостей напряжение-удлинение на рис. 26 для облученного дозой 50 кГр и необлученного образцов видно, что предел прочности снижается до 30% при облучении. Так же наблюдается для нескольких облученных образцов наличие скачкообразной ступенчатой деформации.

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



Рисунок 26. Наложение трех зависимостей изменения напряжения от удлинения облученных образцов дозами 40 и 50 кГр и необлученного образцов

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

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



Рисунок 27. Наложение зависимостей изменения напряжения от удлинения облученных образцов дозами 60, 80 и 100 кГр

При сравнении данных, представленных на рис.26-27, можно заметить, что при облучении дозами 10 и 100 кГр значения максимальных напряжений практически совпадают, а для 60 кГр значение напряжения практически вполовину меньше, чем для 50 кГр. Заметно изменяется угол наклона кривых, что влияет на значения модуля Юнга. Для 40 кГр значения предела прочности, модуля упругости и максимального напряжения имеют наибольшие значения.

la lemmi 505	и фракции образ	Pussin indivin dosumi D				
	<i>D</i> , кГр		10	30	40	50
	σ _В , МПа	0,18	0,06	0,12	0,17	0,13
Моду	иль Юнга, МПа	0,05	0,16	0,08	0,12	0,1
	Δl , мм	2,23	0,26	1,03	0,95	0,91
золь	, % (~0,07 мм)	3,64	7,13	3,66	2,28	3,52
30Л	њ, % (~1 мм)	2,93	6,19	3,38	1,53	1,39
30Л	њ, % (~2 мм)	2.12	5.89	3.95	0.92	1.17

Таблица 3. Максимальные значения удлинения образца Δl , предела прочности σ_B , модуля Юнга и значений золь фракции образцов, облученных различными дозами *D*

В таблице 3 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 предела прочности и удлинения наиболее близки к значениям для необлученного образца, в области облучения выше 50 кГр наблюдается значительный ухудшение обоих показателей. При сопоставлении результатов по золь фракции видно, что с ростом дозы растворимая часть полимера уменьшается, это свидетельствует о преобладании сшивки материала над радиационной деструкцией.

Как известно [99], изменение процентного содержания сурфрактанта может влиять на размер пор. Морфологические параметры полимерных материалов, в том числе плотность, являются критическими в определении конечных механических свойств [101, 104]. С целью определения данных параметров были проведено исследование поверхностной пористости образцов.

4.3.1. Результаты исследования поверхностной пористости полидициклопентадиена, синтезированного по технологии polyHIPE

Методом сканирующей электронной микроскопии (LYRA3 SEM-FIB, TESCAN) были получены изображения поверхности пористой структуры полимерного материала после напыления слоя золота. Программное обеспечение ImageJ использовалось для определения размера пустот на микрофотографиях SEM, вычисления среднего значения и применения поправочного коэффициента для учета случайного характера плоскости разрушения через поры.

Для необлученного образца при увеличении в 10000 раз получили следующие изображения (рис. 28).



а) Рисунок28. Изображения поверхности пористого полидициклопентадиена: а) и б) поверхность необлученного материала в разных областях образца

В результате обработки были получены трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для изображений, представленных на рисунке 1, здесь 0 – значение самого светлого пикселя, а 255 – самого темного для конкретного изображения.



Рисунок 29. Трехмерный график интенсивности распределения пикселей для поверхностей необлученного образцаа) и b)соответственно

В результате обработки были вычислены и отображены гистограммы распределения серых значений, представленные ниже на соответствующих изображениях.



Рисунок30. Гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей необлученного образцаа) и b)соответственно

Самым темным пикселям присваиваются наименьшие численные значения, самым светлым – наибольшие. Характер поверхностей схож, это может говорить о том, что поверхности имеют схожую структуру. Однако, очевидно, что даже изображения, полученные СЭМ с одного образца, не идентичны и имеют различные значения поверхностной пористости.

Сравнительное исследование микроструктуры образцов позволило подготовить базу для изучения влияния облучения на структуру и свойства ПДЦПД. Для облученных образцов была проведена та же последовательность действий:

При исследовании поверхности материала облученного 10 кГр были получены изображения, представленные ниже (рис.31-36).



Рисунок30. Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: а) и b) поверхности материала облученного 10 кГр; с) и d) – трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для поверхностей облученного материала дозой 1 0 кГр для поверхностей 2 а и 2 b соответственно; е) и f) – гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей 2 а и 2 b соответственно



Рисунок31. Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: a) и b) поверхности материала облученного 30 кГр; c) и d) – трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для поверхностей облученного материала дозой 30 кГр для поверхностей 3 а и 3 b соответственно; e) и f) – гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей 3 а и 3 b соответственно



Рисунок32. Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: a) и b) поверхности материала облученного 40 кГр; c) и d) – трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для изображений поверхностей облученного материала дозой 40 кГр для поверхностей 4 а и 4 b соответственно; e) и f) – гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей 4 а и 4 b соответственно



Рисунок33. Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: a) и b) поверхности материала облученного 50 кГр; c) и d) – трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для поверхностей облученного материала дозой 50 кГр для поверхностей 5 аи 5 b соответственно; e) и f) – гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей 5 аи 5 b соответственно





Рисунок34. Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: a) и b) поверхности материала облученного 60 кГр; c) и d) – трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для поверхностей облученного материала дозой 60 кГр для поверхностей 6 аи 6 b соответственно; e) и f) – гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей 6 аи 6 b соответственно



Рисунок35. Изображения поверхностей пористого полидициклопентадиена: a) и b) поверхности материала облученного 80 кГр; c) и d) – трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для поверхностей облученного материала дозой 80 кГр для поверхностей 7 аи 7 b соответственно; e) и f) – гистограммы изображений поверхностей полидициклопентадиена для поверхностей 7 аи 7 b соответственно;

Исходя из графических данных, с ростом доз интенсивность распределения пикселей имеет тенденцию смещения в область светлых значений пикселей в области от 0 до 40 кГр, после пик смещается в область темных пикселей. Характер трехмерных графических результатов подтверждает высокую пористость поверхности полимера. Однако на эти результаты может повлиять зернистость кадра, а так же вероятность высвечивания поверхности, обусловленная стеканием электрического заряда из-за неравномерностей, вызванных неровностями распределения напыленного золота или материала.

На всех изображениях видна сетчатая структура (макромолекулы, соединенные ковалентными связями в поперечном направлении) ПДЦПД. Неровности поверхности в виде чешуек могут быть объяснены неравномерностью резки фрезой. Также на всех изображениях прослеживается явное различие пор по структуре: рваные и ломаные трещины и сколы, скорее всего, характерны для деструктивного разрушения вследствие взаимодействия излучений с веществом. Прослеживается структурное изменение в виде образования узелков во всем диапазоне доз.

Для того чтобы исследовать пористость материала использовали программное обеспечение ImageJпосредством выделения темных пикселей и представлением их процентного содержания.



Рисунок 36. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: a) поверхность необлученного материала с заполнением пор b)результат анализа поверхностной пористости изображения; c) гистограмма изображенияполидициклопентадиена для выделенной поверхно-



Рисунок 37. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: a) поверхность материала облученного 10 кГрс заполнением пор b)результат анализа поверхностной пористости изображения; c) гистограмма изображения полидициклопентадиена для выделенной



Рисунок 38. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: a) поверхность материала облученного 30 кГрс заполнением пор b)результат анализа поверхностной пористости изображения; c) гистограмма изображенияполидициклопентадиена для выделенной поверхно-



Рисунок 39. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: а) поверхность материала облученного 40 кГрс заполнением пор b)результат анализа поверхностной

пористости изображения; c) гистограмма изображения полидициклопентадиена для выделенной поверхности



Рисунок 40. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: a) поверхностьматериала облученного 50 кГрс заполнением пор b)результат анализа поверхностной пористости изображения; c) гистограмма изображения полидициклопентадиена для выделенной по-



Рисунок 41. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: а) поверхность материала облученного 60 кГрс заполнением пор b)результат анализа поверхностной пористости изображения; с) гистограмма изображенияполидициклопентадиена для выделенной поверхности



Рисунок 42. Изображение поверхности пористого полидициклопентадиена: а) поверхность материала облученного 80 кГрс заполнением пор b) результат анализа поверхностной пористости изображения; с) гистограмма изображения полидициклопентадиена для выделенной поверхности

Для удобства сравнения вынесли посчитанный процент содержания темных пикселей, представленный ниже.



Рисунок43. Сравнение процентного содержания пор в зависимости от дозы

Если сравнивать процент черных пикселей (рис.43), принимая их за поры, то даже в случае графической обработки изображений можно заметить увеличение процента темных пикселей, в диапазоне от 40 до 80кГр, что свидетельствует об увеличении поверхностной пористости материала в зависимости от накопленной дозы после небольшого периода релаксации. В интервале 0-40 кГр процент содержания темных пикселей свидетельствует о совпадении поверхностной пористости с необлученным образцом. В связи со схожестью с петлей Гистерезиса, можно предложить теорию с запаздывающей реакцией на облучение. Здесь можно выделить два интервала: от 0 до 40 кГр наблюдается постоянный процент пор, от 40 до 80 кГр наблюдается рост, это согласовывается со спадом прочностных характеристик в данном диапазоне. В результате исследования была обнаружена корреляция значений поверхностной пористости с результатами механических испытаний: чем больше значения пористости материала, тем закономерно ниже механические свойства (рис. 22), однако для уточнения зависимости требуются дополнительные экспериментальные данные.



Рисунок 44. Изображение поверхности пористого облученного полидициклопентадиена

При максимальном увеличении получили изображение (рис. 44), на котором

явно видны структурные изменения. Морфология образцов, исследованных с помощью СЭМ, подтверждает наличие пористости образцов во всех случаях (рис. 27-42). Исходя из вышесказанного, можно сделать вывод о степени влияния пористости на механические свойства, в связи с чем, в дальнейшем возможно изменение и подбор наименьшего процента содержания внутренней фазы при синтезе полимера с целью получения лучших прочностных характеристик проведении при радиационной модификации.

4.3.2. Спектральный анализ

С исследуемой поверхности полимеров (рис. 45) были получены линейчатые характеристические рентгеновские спектры вида, показанного на рисунке (рис.46), представленном ниже. Содержание водорода в материале соответственно на спектре не отражается, т.к. имеющийся электрон практически не рассеивает рентгеновское излучение.



Рисунок45. Электронное изображение для получения спектрального анализа



Рисунок46. Результат рентгеноспектрального анализа СЭМ

В процентном содержании элементов для различных доз получили следующие значения, представленные в таблице 4 ниже.

%	0 кГр	10кГр	30кГр	40кГр	50кГр	60кГр	80кГр	100кГр	200кГр
С	84,72	89,85	86,34	86,50	86,99	87,72	85,01	88,51	70,37
0	8,80	7,58	9,73	7,32	9,37	9,74	5,85	8,05	5,63

Таблица 4. Элементный анализ в зависимости от дозы

Так как наличие золота на спектрограмме обуславливается его напылением, а не изначальным наличием его в составе полимерного материала, из процентного состава его исключили.

Известно, что при наличии разорванной цепи происходит реакция с рассеянным в материале кислородом, это приводит деградации материала, инициированной реакций окисления. Вследствие этих реакций окисления и разложения материал претерпевает изменения / модификацию структуры, которые определяют механические характеристики. Чтобы получить количественную меру этой деградации, используется индекс окисления, рассчитанный по данным FTIR. Из рис. 22 видно, что необлученный образец имеет такие же прочностные параметры как облученный в области 40 кГр, что может быть связано с образованием дополнительных связей из-за облучения, поскольку сшивающая сеть в аморфной области облученных образцов препятствует подвижности цепи и диффузии кислорода, таким образом предотвращая ее разрыв и разрушение. Несмотря на аморфность структура полимера является достаточно упорядоченной [105]. Разрыв цепей, обусловленный подвижностью длинных цепей ПДЦПД и диффузией кислорода в период старения в аморфной фазе, был главным образом ответственен за инициирование окислительной деградации в необлученном контрольном образце. Прослеживается прямая зависимость степени окисления с процентом содержания золь фракции (рис. 23, табл. 3). Поскольку подвижность цепи была ограничена пространственной трехмерной сшивкой, индуцированной в облученных образцах, следовательно, скорость деструкции материала была сравнима со скоростью сшивки, механические свойства практически не изменились.

4.4. Выводы по главе 4

Результаты проведенных исследований облученных образцов, изготовленных из ПДЦПД различной пористости, показали следующее:

ПДЦПД, изготовленного по ROMP-технологии:

1. Предел прочности снижается максимум на 12% при облучении образцов дозой 0,5 МГр. Остальные значения отличны от первоначального значения в пределах 6-0,5%.

2. Зависимость предела прочности при растяжении материала от дозы в пределах погрешности прямая, что характерно для радиационно-стойких материалов.

3. Под воздействием электронного и фотонного облучения увеличение угла наклона кривых механических характеристик ПДЦПД, свидетельствует об изменении параметров упругости образцов, а именно, увеличении жесткости материала.

4. Облучение высокоэнергетическими электронами, также как и γ-излучением, приводит к повышению предела прочности при равных величинах удлинения образцов материала.

<u>ПДЦПД, синтезированного по polyHIPE-технологии:</u>

5. С увеличением длительности облучения меняется соотношение

99

процессов деструкции полимера и его сшивания, что отражается как на физикомеханических, так и на структурных характеристиках.

6. Определена зависимость содержания гель фракции от поглощенной дозы для ПДЦПД, синтезированного по polyHIPE-технологии.

7. В интервале поглощенных доз 40-100 кГр сокращение объема сшитой трехмерной полимерной сетки, а, следовательно, и содержание доли гель фракции, приводит к снижению предела прочности при растяжении.

8. Микроструктурный анализ выявил сетчатую структуру ПДЦПД, наличие неровности поверхности в виде чешуек, а также явное различие пор по структуре для деструктивного разрушения вследствие взаимодействия излучений с веществом.

Заключение

Проведены исследования физико-механических и структурных параметров образцов полидициклопентадиена, синтезированных по polyHIPE- и ROMP-технологиям в результате облучения ионизирующим излучением различного вида в широком диапазоне доз.

1. Разработан, обоснован и применен способ синтеза материала polyHIPE-ПДЦПД с заданными свойствами, относительно высокими значениями прочностных характеристик (не ниже 0,2 МПа) при высокой пористости (от 70%).

2. Разработанспособ выделения гель фракции для радиационно-модифицированного polyHIPE-полидициклопентадиена, облученного различными дозами в интервале до 100 кГр, показано, что с увеличением степени измельчения в два раза доля гель фракции увеличивается в диапазоне 3-10%. Данный способ позволяет экспериментально определять долю сшитой полимерной структуры ПДЦПД.

3. Полученные экспериментальные зависимости механических характеристик для образцов, синтезированных по polyHIPE-технологии, облученных ускоренными электронами в интервале доз 0-100 кГр показывают максимальное снижение предела прочности до 30% ниже значения для необлученного. Это объясняется снижением концентрации не связанных в трехмерную сетку молекул ПДЦПД, которое подтверждается экспериментальными данными по определению содержания гель фракции. Данный эффект может быть применим при разработке композиционных полимерных материалов на базе радиационно-модифицированного ПДЦПД.

4. Полученные экспериментальные зависимости для образцов, синтезированных по ROMP-технологии, облученных ускоренными электронами в интервале доз 0-0,7 МГр показывают максимальное снижение предела прочности на 12% ниже значения для необлученного, что объясняется незначительным преобладанием деструкции над сшивкой при таких высоких дозах, что может быть характерно для радиационно-стойких материалов. Это свойство может быть применимо как в авиационной и космической промышленности, так и для изготовления изоляционных материалов, применяемых в полях ионизирующего излучения.

101

5. Создана математическая модель по визуализации зависимости затрат энергии электроном на радиационные и ионизационные потери по глубине материала (программа для ЭВМ № 2020662899) [97].

На основе полученных экспериментальных данных рассчитаны модули упругости для необлученных и облученных образцов различными дозами ПДЦПД, синтезированных по polyHIPE-технологиям при дозе 0 кГр составил 500 \pm 6,3кПа и 1000 \pm 6,3кПа для 40кГр, аналогичный для сравнения polyHIPE-материал из полиамида имеет модуль упругости ниже в ~10⁻³.

Для ПДЦПД относительно других полимерных материалов, синтезированных по ROMP-технологии, характерны очень высокие значения модуля упругости, который в результате облучения возрастает в два раза. Предел прочности для ПДЦПД имеет среднее значение, составляющее 55-70 МПа, характерное для полимерных материалов инженерно-технического назначения, который снижается на 10-20% после взаимодействия с излучением. Однако дозы облучения, характерные для проведенного эксперимента являются достаточно значительными, так что сохранение прочностных характеристик в данных условиях позволяет сделать вывод о радиационной стойкости материала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙСПИСОК

- Min, K.E. Characterization of air-blown asphalt/trans-polyoctenamer rubber blends / K.E. Min, H.M. Jeong // J. Indust. Eng. Chem. – 2013. – V. 19, NQ2. – P. 645-649.
- Singh O.M. Metathesis catalysts: Historical developments and practical applications // J. Sci. Indust. Research 2006. V. 65. P. 957–965.
- Mol J.C. Industrial applications of olefin metathesis // J. Molecular Catalysis.
 A: Chemical 2004. V. 213. P. 39-45.
- Slugovc C. Industrial Applications of Olefin Metathesis Polymerization // Olefin Metathesis. 2014. C. 329–333.
- Silverstein, M.S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers / M.S. Silverstein // Progress in Polymer Science. – 2014. –V. 3, Issue 1 – P. 199-234.
- Majer, J. Functionalization of 2-hydroxyethyl methacrylate-based polyHIPEs: effect of the leaving group / J. Majer [et al.] // Reactive and Functional Polymers. – 2016. – V. 109. – P. 99-103.
- 7. Junkar, I. Pressure drop characteristics of poly(high internal phase emulsion) monoliths / I. Junkar [et al.] // Strancar Journal of Chromatography A. 2007.
 V. 1144, Issue 1. P. 48-54.
- Barlıka, N. Functionalized PolyHIPE polymer monoliths as an anion-exchange media for removal of nitrate ions from aqueous solutions / N. Barlıka,
 B. Keskinler, M.M. Kocakerim, G. Akay // Desalination and Water Treatment. 2016. V. 57, Issue 55. P. 26440-26447.
- Kovačič, S. Superabsorbent, High Porosity, PAMPS-Based Hydrogels through Emulsion Templating / S. Kovačič, M.S. Silverstein // Macromolecular Rapid Communications. – 2016. – V. 37, Issue 22. – P. 1814-1819.
- 10.Kovačič, S. Highly Porous Cationic Polyelectrolytes via Oil-in-Water Concentrated Emulsions: Synthesis and Adsorption Kinetic Study / S. Kovačič [et al.] // Langmuir. 2018. – V. 34, Issue 35. – P. 10353-10362.
- 11. Tebboth, M. Polymerised high internal phase emulsions for fluid separation

applications / M. Tebboth, A. Menner, A. Kogelbauer, A. Bismarck // Current Opinion in Chemical Engineering. – 2014. –V.4. – P. 114-120.

- 12.Hayward, A.S. Acrylic-acid-functionalized polyhipe scaffolds for use in 3d cell culture / A.S. Hayward, N. Sano, S.A. Przyborski, N.R. Cameron // Macromolecular Rapid Communications – 2013. –V. 34, Issue 23-24. – P. 1844-1849.
- 13.Ha, C.-S. Advanced Functional Materials. In Polyimides and High Performance Organic Polymers / C.-S. Ha, A.S. Mathews // Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011. P. 1-36.
- 14.Полимеризация молекул фуллерена под воздействием ускоренных ионов С60 / В.Е. Пуха [и др.] // Тезисы докладов 50-й Международной Тулиновской конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами, Москва 21-23 мая 2020 г. – Москва : ООО «Издательский дом КДУ», 2020 г.
- 15.Влияние гамма-облучения на структуру и физические свойства полиэтилена физическая химия / Д. Рашидов [и др.] // Доклады академии наук республики Таджикистан 2010. Т. 53, № 6. С.474-48.
- 16.Жилкина, Н.В. Исследование влияния гамма-излучения на физико-механические характеристики полимерных материалов на основе механической смеси полиэтилена и полипропилена для защитных оболочек оптических кабелей / Н.В. Жилкина, Ю.Т. Ларин, В.М. Воробьев // Наука и техника – 2004. – № 3 (286). – С. 11-15.
- 17.Rabilloud, G. High-Performance Polymers / G. Rabilloud // Chemistry and Applications Editions Technip: Paris, France, 1997. P. 157-198.
- 18.Использование реакций метатезисной полимеризации циклических олефинов для получения полимера дициклопентадиена / И.Г. Шарифуллин [и др.] // Пластические массы – М. : Издательский Дом Пластмассы – 2016. – №№ 7-8. – С. 19-24.
- 19. Miyamoto, Maki. Effects of gamma irradiation on the dielectric properties of dicyclopentadiene resin and epoxy resin / Maki Miyamoto, Naoto Tomite,

Yoshimichi Ohki // July 2015 Conference: 2015 IEEE 11th International Conference on the Properties and Applications of Dielectric Materials (ICPADM).

- 20.Седова, С.Н. Разработка технологии извлечения дициклопентадиена полимеризационной чистоты из смеси нефтехимического и коксохимического сырья : дис ...к. техн. наук: 05.17.04 / Седова Светлана Николаевна. – Казань, 2011.
- 21.Матросова, М.Ю. Модернизация устройства для облучения альфа-частицами полимерных материалов / М.Ю. Матросова // Современные исследования в области технических и естественных наук : Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции, Белгород, 30 мая 2017 года / Под общей редакцией Ж.А. Шаповал. – Белгород: Общество с ограниченной ответственностью «Агентство перспективных научных исследований», 2017. – С. 26-30.
- 22.Исследование механических свойств облученного ускоренными электронами пористого полидициклопентадиена / М.Ю. Кожанова [и др.] // Полимерные материалы и технологии – 2018. – Т. 4., №4. – С. 59-63.
- 23.Исследование зависимости механических свойств радиационно-модифицированного ускоренными электронами полидициклопентадиена от содержания гель-фракции / М.Ю. Кожанова [и др.] // Высокомолекулярные соединения – 2019. – Серия Б, Т. 61., №5. – С. 462-467.
- 24.Kozhanova, M. Yu. Dependence of the Mechanical Properties of Polycyclopentadiene Radiation-Modified with Accelerated Electrons on the Content of the Gel Fraction / M. Yu. Kozhanova [et al.] // Polymer Science. – 2019. – Series B, Vol. 61, №6. – P. 773–777.
- 25.Kozhanova, M. Obtaining Radiation-resistant Material by SHS Method / Maria Kozhanova [et al.] // 3rd International Conference on Manufacturing Technologies (ICMT) IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 521 2019.
- 26.Kozhanova, M.Yu. Radiomodification of mechanical properties

polydicyclopentadiene of electrons / M.Yu. Kozhanova [et al.] // IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series 1189 . – 2019.

- 27.Исследование динамики процесса окисления дициклопентадиена с различными стабилизирующими добавками методом ИК-спектрометрии / Д.А. Русаков [и др.] // Фундаментальные исследования. 2013. № 8-3. С. 700-703.
- 28.Feldman, J. Recent Advances in the Chemistry of "d⁰" Alkylidene and Metallacyclobutane Complexes / J. Feldman, R.R. Schrock // Prog. Inorg. Chem. – 1991. – V 39. –p. 1.
- 29.Schrock, R.R. Olefin metathesis by molybdenum imido alkylidene catalysts /
 R.R. Schrock // Tetrahedron 1999. V. 55, Issue 27. P. 8141-8153.
- 30.Nguyen, S.T. Syntheses and Activities of New Single-Component, Ruthenium-Based Olefin Metathesis Catalysts / S.T. Nguyen, L.K. Johnson, R.H. Grubbs, J.W. Ziller// Journal of the American Chemical Society. 1993. – V. 115, Issue 21. – P. 9858-9859.
- 31.Mechanism and Activity of Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts M.S. Sanford, J.A. Love, R.H. Grubbs // J. Am. Chem. Soc. – 2001. –V. 27, Iss.123. – P. 6543-6554.
- 32.Lapinte, Vincent. Ring-opening metathesis polymerization (ROMP) of isomerically pure functional monomers and acyclic diene metathesis depolymerization (retro-ADMET) of functionalized polyalkenamers / Vincent Lapinte [et al.] // Journal of Molecular Catalysis A: Chemical – 2002. – V. 190, Issues 1-2. – PP. 117-129.
- 33.Grande, D. Polymers with novel topologies by ring-opening metathesis polymerization of macromonomers / D. Grande [et al.] // Polymers for Advanced Technologies/ – 1998. – V. 9, Issue 10-11 – P. 601-612.
- 34.Механические свойства полимерных композитов с наночастицами диоксида кремния / О.А. Москалюк [и др.] – Журнал технической физики – 2017. –Т 87, вып. 2. – С. 266-270.

- 35.Schutz, J.B. Properties of composite materials for cryogenic applications / J.B. Schutz // Cryogenics. – 1998. –V. 38 – P. 3-12.
- 36.Heydenreich, R. Cryotanks in future vehicles / R. Heydenreich // Cryogenics.
 1998. V. 38. P. 125-130.
- 37.Kim, R.Y. Donaldson. Experimental and analytical studies on the damage initiation in composite laminates at cryogenic temperatures / R.Y. Kim, S.L. Donaldson // Compos Struct. – 2006. – V. 76. – P. 62-66.
- 38.Toplosky, V.J. Thermal and mechanical properties of poly-dicyclopentadiene (ДЦПД) at cryogenic temperatures / V.J. Toplosky, R.P. Walsh. //Adv Cryog Eng. – 2006. – V. 52. – P. 219-224.
- 39.Думский, Ю.В. Химия и технология нефтеполимерных смол / Ю.В. Думский, Б.И. Но, Г.М. Бутов – М.: Химия, 1999. – 312 с.
- 40.Беренц, А.Д. Переработка жидких продуктов пиролиза / А.Д. Беренц [и др.] М. : Химия, 1985. 216 с.
- 41.Risse, W. Polynorbornene and poly (exo-dicyclopentadiene) with aldehyde end groups / W. Risse, R.H. Grubbs // Makromol. Chem. Rapid Commun. 1989. V. 10., № 2. P. 73–78.
- 42.Qian, Y. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Oxygen-Containing Ligands / Y. Qian [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. – 2001. – V. 81, № 3 – P. 662-666.
- 43.Pacreau, A. Linear polymerization of endo-dicyclopentadiene inintiated by metathesis catalysts / A. Pacreau, M. Fontanille // Makromol. Chem. 1987.
 V. 188, № 11. P. 2585-2595.
- 44.Dono, K. Ring-Opening Metathesis Polymerization of Dicyclopentadiene Catalyzed by Titanium Tetrachloride Adduct Complexes with Nitrogen-Containing Ligands / K. Dono, J. Huang, H. Ma, Y. Qian // J. Appl. Polym. Sci. 2000. V. 77, № 14. P. 3247-3251.
- 45.Cheung, T.T.P. Cyclopentadiene and dicyclopentadiene / T.T.P. Cheung, T.T.P. Cheung // Encycl. Polym. Sci. Technol. – 2001. –Vol. 5, № 14. – P.

759-776.

- 46.Gail, E. Cyano Compounds, Inorganic / E. Gail [et al.] // Ullmanns Encycl. Ind. Chem., 2012. – P. 61-73.
- 47.Singh, O.M. Metathesis catalysts: Historical developments and practical applications // J. Sci. Indust. Research 2006. V. 65. P. 957-965.
- 48. Фельдблюм, В.Ш. Непредельные углеводороды и их производные / В.Ш. Фельдблюм, Ю.А. Москвичев – М. : Мир, 2003. – 58 с.
- 49.Zhang, X.W. Novel endo- to exo-isomerization of dicyclopentadiene / X.W. Zhang [et al.] // Chinese Chem. Lett. 2007. Vol. 18, № 6. P. 673.
- 50.Robertson, I.D. Frontal Ring-Opening Metathesis Polymerization of Exo-Dicyclopentadiene for Low Catalyst Loadings / I.D. Robertson, E.L. Pruitt, J.S. Moore // ACS Macro Lett. – 2016. – Vol. 5, № 5. – P. 593-596.
- 51.Кузнецов, Е.В. Практикум по химии и физике полимеров / Е.В. Кузнецов, С.М. Дивгун, Л.А. Бударина – М. : Изд. «Химия», 1977. – 256 с.
- 52.Кнунянц, И.Л. Краткая химическая энциклопедия. В 5-ти т. Т. 2 / под ред. И.Л. Кнунянца. М. : Советская энциклопедия, 1990. 673 с.
- 53.Trnka, T.M. // Acc.Chem.Res, 2001.–V. 34.–P. 18-29.
- 54. Иржак, В.И. Сетчатые полимеры / В.И. Иржак, Б.А. Розенберг, Н.С. Ениколопян. – М. : Наука, 1979. – 250 с.
- 55.Kovačič, S. Inherently reactive polyHIPE material from dicyclopentadiene /
 S. Kovačič, P. Krajnc, C. Slugovc // Chemical Communications. 2010. –V.
 46, Issue 40. P. 7504-7506.
- 56.Mills, N. Polymer Foams Handbook Engineering and Biomechanics Applications and Design Guide / N. Mills. – Butterworth-Heinemann : Elsevier, 2007. – 535p.
- 57.Kravchenko, O.G. Modeling compressive behavior of open-cell polymerized high internal phase emulsions: Effects of density and morphology / O.G. Kravchenko Trupej [et al.] // Soft Matter. – 2018. – V. 14, Issue 9. – P.1637-1646.
- 58.Gibson, L.J. Cellular solids : structure and properties / L.J. Gibson, M.F. Ashby // Cambridge ; New York : Cambridge University Press. –XVIII – 510 p.
- 59.N.R. Cameron, P. Krajnc, M.S. Silverstein. Porous Polymers // John Wiley& Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2011.– PP.472.
- 60.Haibach, K. Tailoring mechanical properties of highly porous polymer foams: silica particle reinforced polymer foams via emulsion templating / K. Haibach, A. Menner, R. Powell, A. Bismarck // Polymer. 2006. V. 47 –P. 4513-4519.
- 61.Kovačič, S. Macroporous poly(dicyclopentadiene) gFe2O3/Fe3O4 nanocomposite foams by high internal phase emulsion templating / S. Kovačič [et al.]
 // J. Mater. Chem. 2013. V. 1. P. 7971-7978.
- 62.Kulygin, O. Porous poly(2-hydroxyethyl methacrylate) hydrogels synthesized within high internal phase emulsions / O. Kulygin, M.S. Silverstein // Soft Matter. – 2007. – V. 3. – P. 1525-1529.
- 63.Livshin, S. Cross-linker flexibility in porous crystalline polymers synthesized from long side-chain monomers through emulsion templating / S. Livshin, M.S. Silverstein // Soft Matter. – 2008. – V. 4. – P. 1630-1638.
- 64.Zhang, T. Doubly-crosslinked, emulsion-templated hydrogels through reversible metal coordination / T. Zhang, M.S. Silverstein. // Polymer. – 2017. – V. 126. – P. 386-394.
- 65.Kovačič, S. On the mechanical properties of HIPE templated macroporous poly(dicyclopentadiene) prepared with low surfactant amounts / S. Kovačič [et al.] // J. Mater. Chem. 2013. V. 1. P. 487-490.
- 66.Wang, S. Toward maximizing the mechanical property of interconnected macroporous polystyrenes made from high internal phase emulsions / S. Wang [et al.] // Langmuir. – 2017. – V. 33.– P. 14295-14303.
- 67.Luo, Y. Pushing the mechanical strength of PolyHIPEs up to the theoretical limit through living radical polymerization / Y. Luo, A.-N. Wang, X. Gao // Soft Matter. 2012. – V. 8. –P. 1824-1830.

- 68.Preparation of remarkably tough PolyHIPE materials via polymerization of oil-in-water HIPEs involving 1-vinyl-5-aminotetrazole / Youssef, C. [et al.] // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. 2010. V. 48– P. 2942-2947.
- 69.Kovačič, S. Hydrogels through emulsion templating: sequential polymerization and double networks / S. Kovačič, M.S. Silverstein // Polym. Chem. – 2017. – V. 8. – P. 6319-6328.
- 70.Ronan, W. Fleck The tensile ductility of cellular solids: the role of imperfections / W. Ronan, V.S. Deshpande, N.A. Fleck // Int. J. Solids Struct. 2016.
 V. 103. P. 200-213.
- 71.Kaufman, H.S. Introduction to Polymer Science and Technology / H.S. Kaufman, J.J. Falcetta (Eds.) // John Wiley & Sons, New York, 1977. P. 2822-2823.
- 72.Displacement Errors in Materials Testing. [Electronic resource]. Access mode: <u>https://www.admet.com/displacement-errors-in-materials-testing/</u>.
- 73.Deleuze, H. Preparation and functionalisation of emulsion-derived microcellular polymeric foams (polyHIPEs) by ring-opening metathesis polymerisation (ROMP) / H. Deleuze, R. Faivre, V. Herroguez // Chem. Commun.,2002. – P. 2822-2823.
- 74.Benmachou, K. Ring opening polymerisation of highly concentrated inverse emulsions to obtain microcellular foams / K. Benmachou, H. Deleuze, V. Heroguez // React. Funct. Polym. – 2003. – V. 55 – P. 211-217.
- 75.Kovačič, S. Ring opening metathesis polymerisation of emulsion templated dicyclopentadiene giving open porous materials with excellent mechanical properties / S. Kovačič [et al.] // Polym. Chem. – 2012. – V. 3. – P. 325-328.
- 76.Trupej, N. Supercritical CO2 mediated functionalization of highly porous emulsion derived foams: ScCO2 absorption and epoxidation / N. Trupej [et al.] // J CO₂ Util. – 2017. – V. 21. – P. 336-341.
- 77.Knall, A.C. Slugovc Inverse electron demand Diels–Alder (iEDDA) functionalisation of macroporous poly(dicyclopentadiene) foams / A.C. Knall [et al.]
 // Chem. Commun. – 2013. – V. 49. – P. 7325-7327.

- 78.Kovačič, S. Macroporous polyolefin membranes from dicyclopentadiene high internal phase emulsions: preparation and morphology tuning / S. Kovačič, F. Preishuber-Pflugl, C. Slugovc // Macromol. Mater. Eng., 299, 2014. – P. 843-850.
- 79.Kovačič, S. The use of an emulsion templated microcellular poly(dicyclopentadiene-co-norbornene) membrane as a separator in lithium-ion batteries / S. Kovačič [et al.] // Macromol. Rapid Commun. – 2013. –V. 34. – P. 581-587.
- 80.Патент RU 2409420 C1. МПК В01J23/46, В01J31/18, C08F4/80, C07F15/00, C08F32/00, C08G61/08, C08K5/56. Рутениевый катализатор метатезисной полимеризации дициклопентадиена и способ его получения / Колесник В.Д., Аширов Р.В., Щеглова Н.М., Новикова Е.С., Якимов Р.В., Носиков А.А., Богомолова М.Н., Черемухина Н.М; заявитель и патентообладатель ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО "СИБУР Холдинг" № RU2009131789/04A; заявл. 21.08.2009; опубл. 20.01.2011, Бюл. № 2.
- 81.ГОСТ 11262-2017 (ISO 527-2:2012). Межгосударственный стандарт пластмассы. Метод испытания на растяжение. – М. : Стандартинформ, 2018. – 44 с.
- 82. Yüce, E. Influence of nanoparticles and antioxidants on mechanical properties of titania/polydicyclopentadienepolyHIPEs: a statistical approach / E. Yüce, P. Krajnc, H.H. Mert, E.H. Mert // J. Appl. Polym. Sci. 2019. –V. 136 –P. 46913-46920.
- 83.Кербер, М.Л. Физические и химические процессы при переработке полимеров / М.Л. Кербер [и др.] – СПб. : Научные основы и технологии, 2013. – 320 с.
- 84.Szycher, Michael. Handbook of Polyurethanes, Second Edition CRC Press, 2012. C. 373-392.
- 85.Любешкина, Е.Г. Применение полимерной тары в народной хозяйстве / Е.Г. Любешкина М.: Химия, 1987. 64 с.

- 86.Balow, R.B. Rapid decontamination of chemical warfare agent simulant with thermally activated porous polymer foams / R.B. Balow [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. – 2018. – V. 57. – P. 8630-8634.
- 87.Fridman, I.D. Morphological characterization of reaction injection moulded /
 I.D. Fridman [et al.] 1980. T. 21., № February. P. 393-402.
- 88.Camboa, A. Analysis of polydicyclopentadiene-metal hybrid adhesive joints for automotive exterior body applications / A. Camboa, J. Nunes, F. Alves. 2015. –T. 27.
- 89.Breslow, DS. Prog Polym Sci / DS. Breslow 1993. V. 18. P. 1141-1195.
- 90.Маренный, А.М. Диэлектрические трековые детекторы в радиационнофизическом и радиобиологическом эксперименте / А.М. Маренный – М.
 : Энергоатомиздат, 1987. – 187 с.
- 91.Валуев, В.И. Способ определения содержания гель-фракции в изопреновых или бутадиеновых полимерных системах / В.И. Валуев и др. // SU 1 049 789
 А1 МПК G01N 15/00 G01N 33/44 Публикация: 1983.10.23, Подача: 1982.02.11. 4 с.
- 92.William B. Jensen. The Origin of the Soxhlet Extractor // Journal of Chemical Education. – 2007. – V. 84, 12. – P. 1913.
- 93.Матросова, М.Ю. Аргументация необходимости облучения полимерных материалов с помощью ускорителя / М.Ю. Матросова, О.В. Литвиненко // сборник докладов Всероссийского форума научной молодежи «Богатство России», Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 06-08 декабря 2017 г. – Москва : Издательство МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2018. – С. 168-169.
- 94.Влияние облучения ускоренными электронами на механические свойства пористого полидициклопентадиена / М.Ю. Кожанова [и др.] // Полимерные материалы и технологии. – 2018. – Т. 4, № 4.–С. 85-90.
- 95. Ауслендер, В.Л. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства Института ядерной физики им. Будкера / В.Л.

Ауслендер [и др.] // Журнал Вестник НГУ. Серия Физика. – 2006. – т. 1. – Вып. 2. – С. 89-96.

- 96.Stormand H., Israel H.I. Photon cross section from 1 keV to 100 MeV for elements Z = 1 to Z = 100. Nucl. Data Tables. V. A7, 1970. P.565.
- 97.Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2020662899 Российская Федерация / Программа КЕМҮСalculate 1.0 по расчёту поглощенной энергии посредством интегрирования и визуализизации зависимости затрат энергии на радиационные и ионизационные потери от толщины материала / Кожанова М.Ю., Николаев К.Е. Российская Федерация Заявка № 2020662899. Зарегистрир. 03.11.2020 г.
- 98.Пьянков, Г.Н. Радиационная модификация полимерных материалов / Г.Н. Пьянков [и др.] Киев : Техника, 1969. –232 с.
- 99.Козлов, Н.А. Физика полимеров: учебное пособие / Н.А. Козлов, А.Д. Митрофанов Владимир : Владим. гос. ун-т., 2001. 345 с.
- 100. Kovačič, Sebastijan. Strength versus toughness of emulsion templated Poly(Dicyclopentadiene) foams / SebastijanKovačič, EmaŽagar, Christian Slugovc // Polymer. – 2019. – V. 169.– P.58-65.
- 101. Федотов, А.К. Физическое материаловедение : учеб. пособие / А.К. Федотов, В.М. Анищик, М.С. Тиванов – В 3 ч. Ч. 3. Материалы энергетики и энергосбережения. – Минск : Вышэйшая школа, 2015. – 463 с.
- 102. Горелик, С.С. Материаловедение полупроводников и диэлектриков / С.С. Горелик, М.Я. Дашевский – Москва: МИСиС, 2003. – 483 с.
- 103. Kováčik, J. Correlation between Poisson's ratio and porosity in porous materials / Jaroslav Kováčik // Journal of Materials Science. 2006. 41(4):1247-1249 DOI: 10.1007/s10853-005-4237-0
- 104. Кулезнев, В.Н. Химия и физика полимеров: учебное пособие / В.Н. Кулезнев, В.А. Шершнев 3-е изд., испр. СПб. : Издательство «Лань», 2014. 368 с.

- 105. Бекман, И.Н. Радиационная и ядерная медицина: физические и химические аспекты. Радиохимия. Том VII : учебное пособие / И.Н. Бекман Московская область, Щёлково : Издатель Мархотин П.Ю., 2012. 400 с.
- 106. Assessment of the mechanical behaviour of glass fibre composites with a tough polydicyclopentadiene (PDCPD) matrix / K. Vallons [et al.] // Composites Part A Applied Science and Manufacturing 78 November 2015. – DOI:10.1016.
- 107. Tyler, R. Ballistic Response of Polydicyclopentadiene vs. Epoxy Resins and Effects of Crosslinking Dynamic Behavior of Materials / R. Tyler [et al.] V.
 1 P. 285-290.