

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени

кандидата технических наук

Ульяновск – 2021

Работа выполнена на кафедре реакторного материаловедения и радиационной безопасности ФГАОУ ВО «Дмитровградский инженерно-технологический институт – филиал федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ» (ДИТИ НИЯУ МИФИ)» Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Научный руководитель:

Литвиненко Ольга Викторовна, кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты:

Яр-Мухамедова Гульмира Шарифовна, доктор физико-математических наук, Казахский национальный университет им. Аль Фараби, кафедра физики твёрдого тела и нелинейной физики, профессор кафедры

Черкашина Наталья Игоревна, кандидат технических наук, ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет им. В. Г. Шухова», управление научно-исследовательских работ, научно-исследовательская лаборатория «Разработка научно-технических основ создания полимерных систем из возобновляемого растительного сырья», ведущий научный сотрудник

Ведущая организация:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук (ИФПМ СО РАН).

Защита диссертации состоится «26» января 2022 г. в 11 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета 24.2.422.01 при ФГБОУ ВО «Ульяновский государственный университет» по адресу: г. Ульяновск, ул. Набережная р. Свияги, д. 106, к. 1, ауд. 703.

С диссертацией и авторефератом диссертации можно ознакомиться в научной библиотеке Ульяновского государственного университета и на сайте ВУЗа <https://www.ulsu.ru>, а также с авторефератом можно ознакомиться на сайте Высшей аттестационной комиссии при Министерстве науки и высшего образования РФ – <https://vak.minobrnauki.ru>.

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Отзывы на автореферат просим направлять по адресу: 432068, г. Ульяновск, ул. Л. Толстого, д. 42, УлГУ, отдел подготовки кадров высшей квалификации.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Вострцова Любовь Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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. 1), 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.

Таблица 1. Показатели прочностных характеристик родственных термореактивных пластмасс

ПОКАЗАТЕЛИ	PDCPD	СТЕКЛОПЛАСТИК (RTM)	АБС-ПЛАСТИК (ВАКУУМФОР)	ПОЛИПРОПИЛЕН (ЛИТЬЕ ПОД ДАВЛЕНИЕМ)
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

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 синтеза гетерогенных сред [5], хроматографии [6], ионном обмене [7-9], сепарации или фильтрации [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 прочных 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 polyHIRE-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, исключаяющей 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 polyHIRE-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 polyНІРЕ-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 polyНІРЕ-технологии, произвести синтез полимерных материалов по ROMP- и polyНІРЕ-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 polyНІРЕ-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 polyNIPЕ-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 polyNIPЕ-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 polyNIPЕ.

- 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 геля фракции в облученном материале ПДЦПД, синтезированном по технологии polyHIPE. Экспериментально-расчетные данные по содержанию геля 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 характеристики 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обосновывается актуальность работы, сформулирована ее цель, дана оценка научной новизны и практической ценности работы.

В **литературном обзоре**, включающем шесть параграфов, проведен анализ научной литературы, связанной с синтезом и изучением модификации свойств полидициклопентадиена. Особое внимание уделено взаимодействию ионизирующего излучения с полимерными материалами, рассмотрено химическое строение и способы получения ПДЦПД, а также их практическое применение в качестве композиционных и конструкционных материалов. Представлено теоретическое описание физических процессов, проходящих в материале в поле ионизирующего излучения нескольких типов. В главе рассмотрены структурные особенности и способы модификации ПДЦПД [24], проведенный обзор свидетельствует о перспективности радиационной модификации данного материала [25-27]. В ходе исследования было выявлено, что влияние модификации полимерных материалов физическими методами, в частности электронным пучком, на физико-механические характеристики ДЦПД, не изучено.

В связи с выявленными проблемами был сделан вывод о необходимости исследования взаимодействия излучения с полидициклопентадиеном, структурных особенностей радиационной модификации и проведение сравнительного анализа с установленными закономерностями.

Во второй главе представлены существующие методики синтеза экспериментальных образцов по технологиям ROMP и разработанной polyHIPE-технологии. Материал polyHIPE был синтезирован путем полимеризации эмульсии, полученной путем смешивания 20% мономера и 80% внутренней фазы с катализатором, антиоксидантом и стабилизатором в инертной атмосфере. Приведено описание использованных в работе методов исследования. После предварительного расчета ионизационных и радиационных потерь в

синтезированных материалах были изготовлены образцы, согласно требованиям ГОСТ 11262-80, для последующего облучения электронами на импульсном линейном ускорителе ИЛУ-6 (рис. 1).

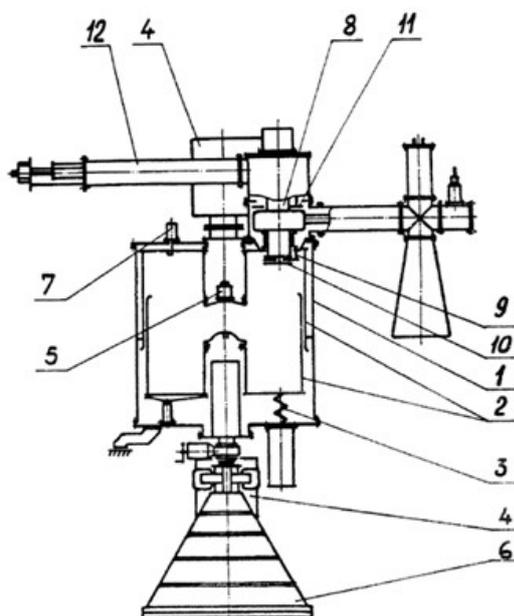


Рисунок 1. Общий вид ускорителя ИЛУ-6 [25]

- 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 конденсатор петли связи, 11 – подвижная пластина конденсатора обратной связи, 12 – катодный шлейф

Образцы были изготовлены согласно требованиям ГОСТ 11262-80 (рис. 2) проведения физико-механических испытаний облученных образцов.

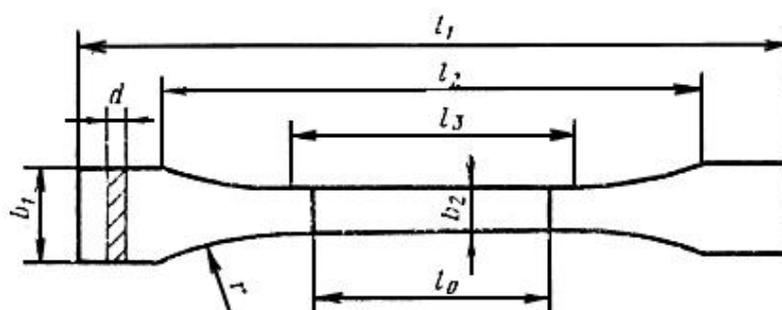


Рисунок 2. Вид образца для испытаний на растяжение пластмасс, здесь l_1 общая длина; l_2 расстояние между метками, определяющими положение кромок зажимов на образце; l_3 длина рабочей части; l_0 расчетная длина; b_1 ширина головки; b_2 ширина рабочей части; d толщина; r радиус закругления

Исследование физико-механических свойств облученного полимерного материала проводились на испытательной машине Zwick Roell z2.5 (Zwick GmbH & Co. KG, Германия) со скоростью растяжения 1 мм/мин при нормальных

условиях. Перед испытанием образцы выдерживали при температуре 23 ± 2 °C и значении относительной влажности $50 \pm 5\%$. Одноосные испытания на растяжение проводились при комнатной температуре со скоростью постоянной деформации 1 мм/мин, при этом регистрировались относительное удлинение и результирующая нагрузка. Завершением испытания считали момент разрушения образца. Погрешности определения нагрузки не более 2%, удлинения – $\pm 3\%$.

Для определения элементного состава и структурных особенностей исследуемых образцов использовался сканирующий электронный микроскоп марки LYRA3 SEM-FIB, TESCAN с интегрированной ионной колонной (SEM-FIB). Облученные образцы исследовались 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.

Для оценки воздействия ионизирующего излучения на структуру ПДЦПД был разработан способ определения содержания объемной доли геля фракции в полимере.

В третьей главе показаны результаты расчета ионизационных и радиационных потерь для ускоренных электронов с применением разработанного и запатентованного программного комплекса для расчета ионизационных и радиационных потерь в т.ч. для polyHIPE-ПДЦПД. Разработанная программа позволяет рассчитать долю поглощенной энергии по глубине материала для выяснения времени облучения и толщины образцов при известной мощности дозы. В результате реализации теоретической части работы по расчёту поглощенной энергии посредством вычисления интеграла вида $\int -\frac{dE}{f(E)} =$

$$\int f(x)dx, \text{ где } f(E) = (Z_i/A_i)\rho_i N_A \frac{2\pi}{\beta^2} r_0^2 m_e c^2 \left[\ln\left(\frac{m_e c^2 E}{I_i^2} \frac{\beta^2}{2(1-\beta^2)}\right) - \left(2\sqrt{1-\beta^2} - 1 + \beta^2\right) \ln 2 + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} \left(1 - \sqrt{1-\beta^2}\right)^2 \right] [28]$$

и визуализации зависимости затрат энергии электроном на радиационные и ионизационные потери от толщины

материала было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

В четвертой главе представлены результаты исследования физических и механических характеристик радиационно-модифицированного ПДЦПД, синтезированного по двум технологиям ROMP и polyHIPE.

Механические характеристики радиационно-модифицированного ускоренными электронами ПДЦПД, синтезированного по технологии ROMP. Исследуемый полидициклопентадиен, приготовленный по технологии ROMP, с помощью реакционного инъекционного формования, был облучен пучком ускоренных электронов, энергия которых составила 1,8 МэВ, а мощность дозы 1,1 кГр/с. Диапазон доз облучения был задан значениями 0-0,7 МГр. В представленных результатах испытаний (рис. 3) видно, что зависимость носит сложный характер. Для кривой характерно наличие начального участка снижения предела прочности в начале облучения, последующего роста предела прочности с достижением максимума при поглощенной дозе значениях дозы 0,4 МГр, последующее снижение предела прочности при значениях дозы 0,5 МГр и вторая фаза возрастания прочности в интервале значений дозы от 0,5 до 0,7 МГр.

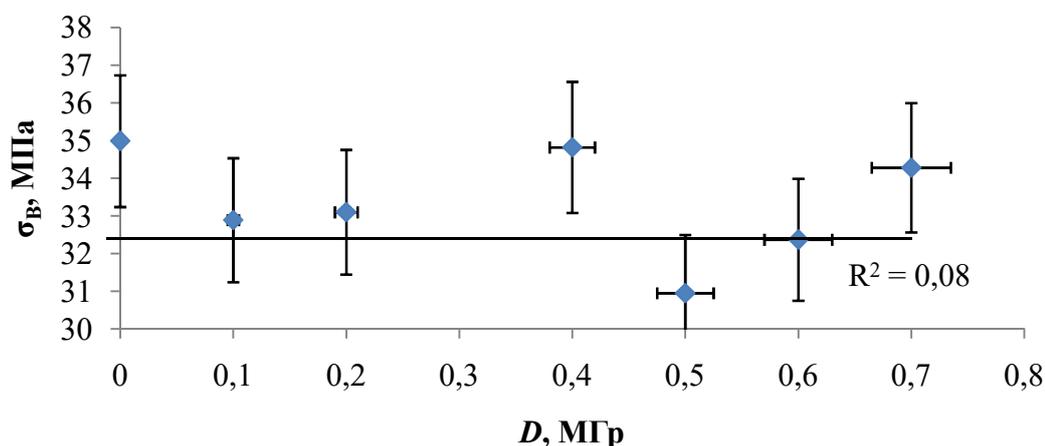


Рисунок 3. Зависимость предела прочности (σ_B) при растяжении материала ПДЦПД (ROMP технология) от дозы (D)

В диапазоне доз от 0 до 0,2 МГр преобладание деструкции видно из 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 спад прочностных характеристик материала при растяжении при дозе поглощенного излучения равной 0,5 МГр, с восстановлением до 98% от первоначального значения предела прочности.

Уменьшение абсолютного удлинения при разрыве свидетельствует об образовании сшитых молекул полимера, не способных тянуться под нагрузкой. 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 образца образовано недостаточное количество сшитых молекул, но за счет появления новых соединений, получается укрепление «родных» цепей.

Однако (рис. 3) в пределах погрешности, с указанной достоверностью аппроксимации, можно сделать вывод о слабой зависимости прочности полимера от поглощённой дозы, что свидетельствует о высокой радиационной стойкости материала.

Механические характеристики радиационно-модифицированного ПДЦПД, синтезированного по технологии ROMP, облученного гамма-излучением. В результате облучения γ -излучением получили зависимость, представленную на рисунке 4:

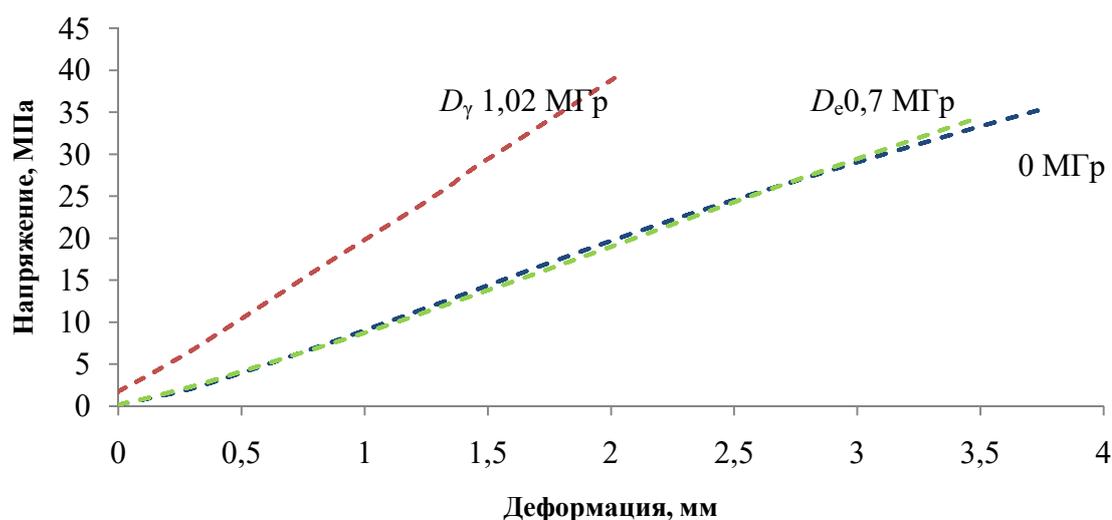


Рисунок 4. Зависимость напряжения при растяжении для облученных γ -излучением (D_γ), ускоренными электронами (D_e) и необлученных образцов материала ПДЦПД (ROMP технология) от дозы

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 несколько ниже, чем необлученный образец, снижение значения абсолютного удлинения при разрыве свидетельствует об образовании сшитых молекул полимера. Повышение необходимого напряжения для разрыва образца, облученного γ -излучением, свидетельствует о улучшении деформационно-прочностных свойств облученного ПДЦПД.

Как при облучении γ -излучением так и при электронном для ПДЦПД характерно снижение значений относительного удлинения при разрыве, следовательно при данных видах излучения в результате взаимодействия излучения с веществом, образуются сшитые молекулы полимера, способность к растяжению связей которых значительно ниже, что приводит к повышению жесткости материала.

Механические характеристики радиационно-модифицированного ПДЦПД, синтезированного по технологии polyHIPE. Для исследования поведения полимерных материалов в поле ионизирующего излучения были наработаны и подготовлены образцы на базе терморектопласта – полидициклопентадиена синтезированного по polyHIPE-технологии, описанной в методической части. Каждый образец был вырезан из полученного полимерного материала согласно требованиям ГОСТ 11262-80 (рис. 2).

Диапазон облучения был задан интервалом доз 0-300 кГр, однако образцы, облученные выше 120 кГр, практически рассыпались из-за повышенной хрупкости, а экземпляр, облученный 120 кГр, разрушился по той же причине в процессе его установки в машину для механических испытаний. Пределы прочности в таком хрупком материале при всех достигнутых дозах не превышали очень маленьких величин – 0,18 МПа, характерных для необлученного материала (рис. 5).

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.

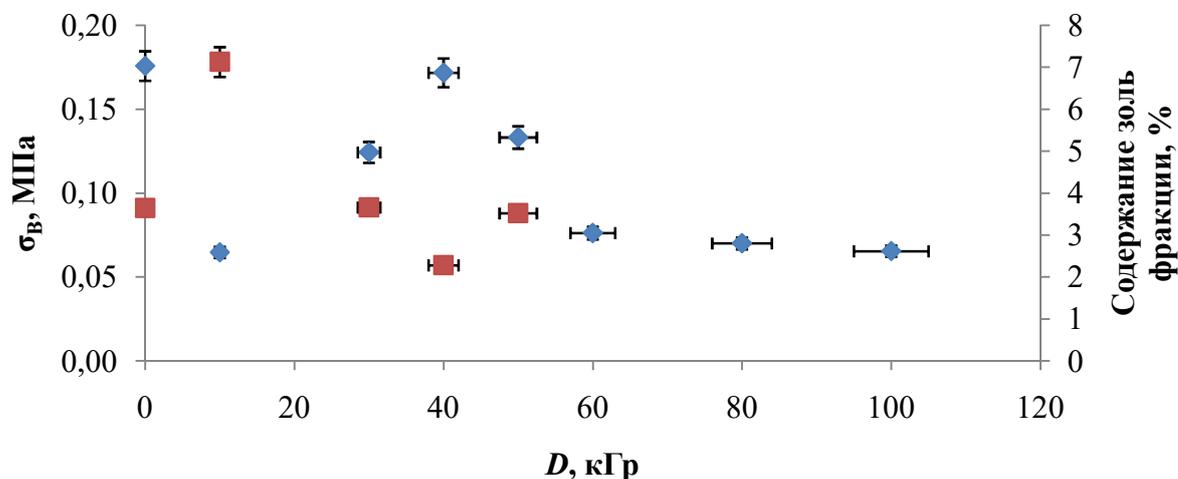


Рисунок 5. Зависимость предела прочности (σ_B) \blacklozenge при растяжении материала и содержания золь фракции \blacksquare ПДЦПД (polyHPE-технология) от дозы (D)

При облучении в материале происходит два взаимно противоположных процесса – радиационное сшивание и деструкция молекул полимера. Преобладание деструкции материала над сшиванием видно из 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 20 до 40 кГр наблюдается рост значений нагрузки, так, что значения для необлученного образца и облученного дозой 40 кГр практически совпадают. Это можно объяснить балансом сшивания и деструкции.

Для оценки воздействия ионизирующего излучения на структуру ПДЦПД необходимо определение содержания гельфракции в полимере. Для определения содержания геля в полимерах использовали следующий подход: поскольку хлороформ является подходящим растворителем для мономера (DME), функциональных сомономеров и PDME, содержание полученного геля соответствует нерастворимой, золь – растворимой части сшитого полимера. Т.о. доля гель фракции характеризует количество молекул, связанных в трехмерную

сетку. Результаты определения содержания золь фракции в полимерах представлены на рисунке 5.

Видно, что при дозах в области от 0 до 10 кГр преобладают реакции деструкции, приводящие к высокому содержанию золь фракции. При дальнейшем повышении дозы облучения интенсивность сшивки макромолекул становится выше интенсивности деструкции, что приводит к увеличению доли гель фракции. В области 30-50 кГр характер данной зависимости свидетельствует о преобладании радиационного сшивания над деструкцией и является минимальным при дозе 40 кГр, что следует из низкого процента растворенной части полимера. Это может объяснить изменение зависимости предела прочности при растяжении материала при той же дозе.

Содержание золь 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 их растворимости в хлороформе.

При наложении зависимостей нагрузка-удлинение на рисунке 6 для облученного дозой 50 кГр и необлученного образцов видно, что предел прочности падает на 27,8% при облучении. Так же очевидно наличие скачкообразной ступенчатой деформации в этой зависимости для облученного образца.

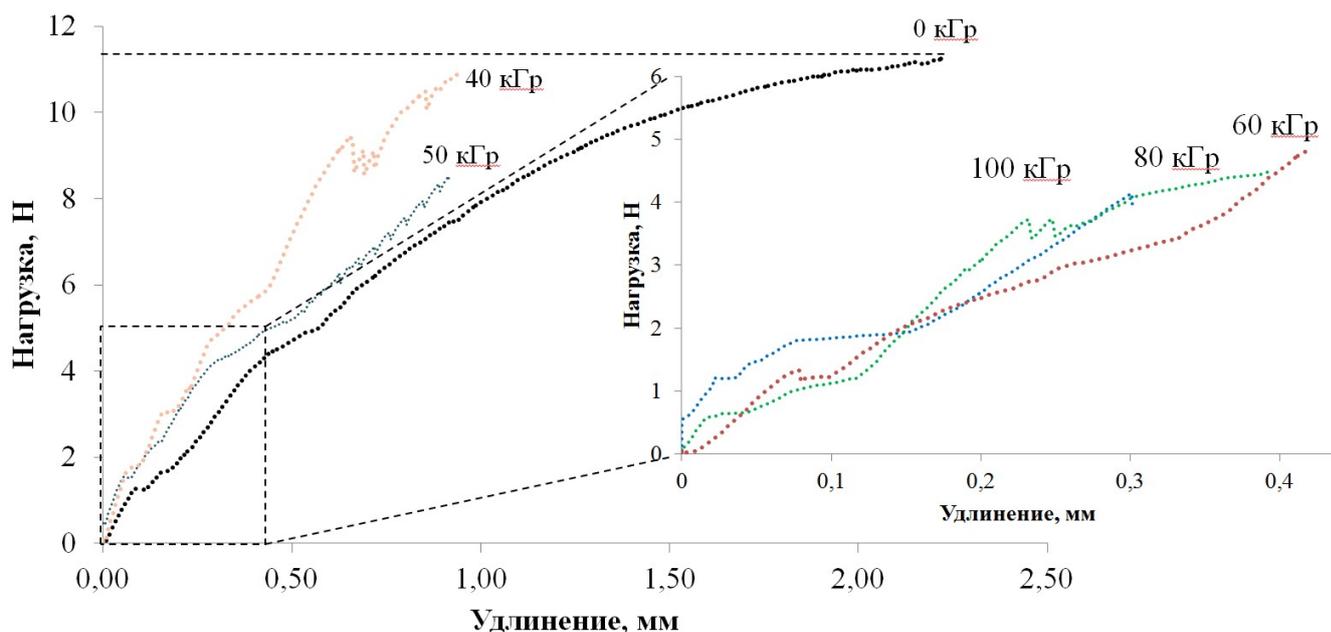


Рисунок 6. Наложение зависимостей изменения нагрузки от удлинения облученных образцов дозами 40-100 кГр и необлученного образцов ПДЦПД (polyNPE-технология)

При сравнении значений для материала, облученного дозой 40 кГр и необлученного образцов видно, что предел прочности необлученного образца выше всего на 5% значения для облученного.

Наиболее представительной зависимостью при анализе полученных данных является кривая нагрузка-удлинение при облучении 40 кГр, характер которой свидетельствует о повышении предела прочности при равных величинах удлинения образцов материала.

При сравнении данных, представленных на рисункеб, можно заметить, что при облучении дозами свыше 40 кГр требуемая нагрузка для разрыва образца ниже, что свидетельствует о том, что материал при таких значениях доз ведет себя как преимущественно деструктирующийся.

Заметно изменяется угол наклона кривых, что влияет на значения модуля Юнга. Для дозы 40 кГр значения и модуля Юнга и максимальной нагрузки имеют наибольшие значения.

При сравнении результатов измерений (таблица 2) 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.

Таблица 2. Максимальные значения удлинения Δl , предела прочности σ_B и значений золь фракции polyHIPE образцов, облученных различными дозами D

D , кГр	0	10	30	40	50
σ_B , МПа	0,18	0,06	0,12	0,17	0,13
Δl образца, 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
золь, % (~1 мм)	2,93	6,19	3,38	1,53	1,39
золь, % (~2 мм)	2,12	5,89	3,95	0,92	1,17

При сопоставлении результатов по золь фракции видно, что с ростом дозы растворимая часть полимера уменьшается, это свидетельствует о преобладании сшивки материала над радиационной деструкцией.

Морфологические параметры полимерных материалов, в том числе плотность, являются критическими в определении конечных механических свойств. С целью определения изменений в материале в зависимости от роста

дозы облучения, а именно увеличения пористости, методом сканирующей электронной микроскопии были получены изображения поверхности пористой структуры полимерного материала с напылением золота. Программное обеспечение Image J использовалось для определения размера пустот на микрофотографиях SEM, вычисления среднего значения и применения поправочного коэффициента для учета случайного характера распространения поверхности разрушения через поры.

Для каждого образца были получены SEM-изображения, в результате обработки которых, получены трехмерные графики интенсивности распределения пикселей для изображений, проведен анализ на наличие и количество пор в материале. Характер поверхностей схож, это может говорить о том, что поверхности имеют подобную структуру. Однако, очевидно, что даже изображения, полученные СЭМ с одного образца, не являются абсолютно идентичными и имеют различные значения поверхностной пористости (рис. 7).

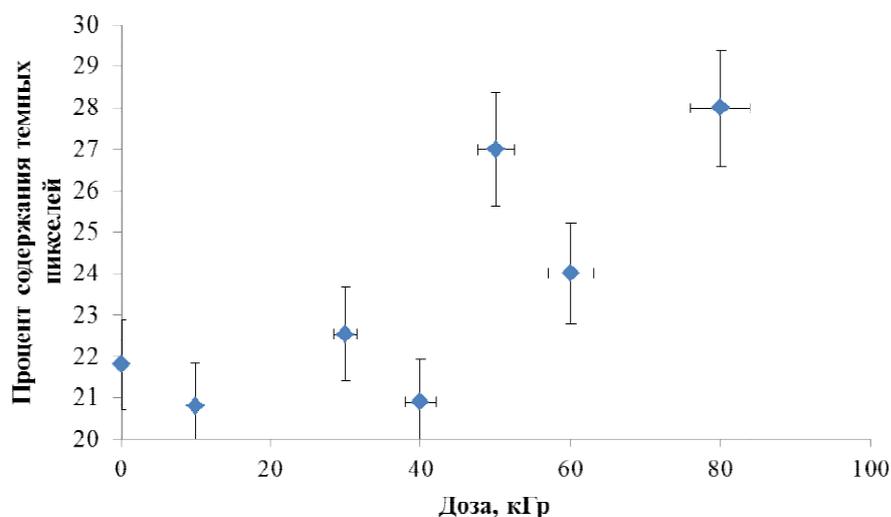


Рисунок 7. Сравнение процентного содержания темных пикселей (пор) в зависимости от дозы облучения

Морфология образцов, исследованных с помощью СЭМ, выявляет открытые клеточные структуры во всех случаях. Если сравнивать процент черных пикселей, то даже в случае графической обработки изображений можно заметить увеличение процента темных пикселей, свидетельствующее об увеличении поверхностной пористости материала в зависимости от накопленной дозы после небольшого инкубационного периода.

Заключение

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

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

2. Разработан способ выделения гель фракции для радиационно-модифицированного polyHPE-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 polyHPE-технологии, облученных ускоренными электронами в интервале доз 0-100 кГр показывают максимальное снижение предела прочности на 27,8% 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.

5. 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.

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.

Список работ, опубликованных автором по теме диссертации

- 1. Исследование радиомодификации механических свойств полидидецлопентадиена электронами, Вестник МИФИ, 2018, том 7, № 4, 312-317 с. (№256 из перечня журнала ВАК), Кожанова М.Ю., О.В. Литвиненко, А.А. Ляпков, И.С. Голубенко**
- 2. Study of Dependence of the Mechanical Properties of Polydicyclopentadiene Irradiated with Electron and γ Radiation, Polymer Science, Series A, 2021, Vol. 63, No. 1, pp. 39–44. M. Yu. Kozhanova, O. V. Litvinenko, A. A. Lyapkov, and I. S. Golubenko (Scopus)**
- 3. Radiomodification of mechanical properties polydicyclopentadiene of Electrons, IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series V. 1189 (2019) 012013 IOP Publishing doi:10.1088/1742-6596/1189/1/012013, M Yu Kozhanova O.V. Litvinenko, A.A. Lyapkov and I.S. Golubenko (Scopus)**
- 4. Dependence of the Mechanical Properties of Polycyclopentadiene Radiation-Modified with Accelerated Electrons on the Content of the Gel Fraction, Polymer Science, Series B, 2019, Vol. 61, No. 6, pp. 773-777. DOI: 10.1134/S1560090419050087 .M Yu Kozhanova O. V. Litvinenko, P. A. Khakhulin, A. A. Lyapkov and I. S. Golubenko (Scopus)**
- 5. Obtaining Radiation-resistant Material by SHS Method May 2019 IOP Conference Series Materials Science and Engineering DOI: 10.1088/1757-**

899X/521/1/012005 Maria Kozhanova, Anton Kozhanov, Igor Golubenko, Narkiza Bikberdina, Marina Boronenko (Scopus)

6. Влияние облучения ускоренными электронами на механические свойства пористого полидициклопентадиена, ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ТЕХНОЛОГИИ Т.4 (2018), №4, 59-63 (№2241 из перечня журнала ВАК), Кожанова М.Ю., О. В. Литвиненко, П. А. Хахулин, И. С. Голубенко
7. Программа KEMUCalculate 1.0 по расчёту поглощенной энергии посредством интегрирования и визуализации зависимости затрат энергии на радиационные и ионизационные потери от толщины материала. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020662899, 03 ноября 2020 г. Кожанова М.Ю., Николаев К.Е.
8. Аспекты использования твердотельных трековых детекторов для регистрации ионизирующего излучения, Сборник научных работ III-го Международного конкурса «Молодежь в науке: новые аргументы», Часть I, 29 февраля 2016г., «Аргумент», Липецк. С. 18-21., Кожанова М.Ю., Литвиненко О.В.
9. Особенности структуры формируемых терморезистивных пластмасс типа CR-39, Вестник Димитровградского инженерно-технологического института. 2016. № 1 (9). С. 15-18., Кожанова М.Ю., Орищенко А.В.
10. Моделирование устройства для облучения альфа-частицами полимерных материалов, МОЛОДЕЖЬ В НАУКЕ: НОВЫЕ АРГУМЕНТЫ, Сборник научных работ VI Международного молодежного конкурса. Ответственный редактор А.В. Горбенко. – Липецк: Научное партнерство "Аргумент", 2017. С.27-29., 3, Кожанова М.Ю., Литвиненко О. В.
11. Модернизация устройства для облучения α -частицами полимерных материалов, Вестник Димитровградского инженерно-технологического института. 2017. № 1 (12). С. 11-14., 3, Кожанова М.Ю., Литвиненко О. В.

Список цитируемой литературы

1. Min, K.E. Characterization of air-blown asphalt/trans-polyoctenamer rubber blends I K.E. Min, H.M. Jeong II J. Indust. Eng. Chem. – 2013. – V. 19, № 2. – P. 645-649., Teixeira, A. Use of DCPDIRIM on exterior panels for the automotive industry I A. Teixeira, B. Ribeiro II Rapid Product Development – 2010. – P. 1-5.
2. 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
3. Slugovc C. Industrial Applications of Olefin Metathesis Polymerization // Olefin Metathesis. 2014. С. 329–333., 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
4. M.S. Silverstein PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers // Progress in Polymer Science. – Volume 39. – Issue 1, January 2014. – P. 199-234.

5. J. Majer, M. Paljevac, E. Žagar, S. Kovačič, P. Krajnc Functionalization of 2-hydroxyethyl methacrylate-based polyHIPEs: effect of the leaving group // *Reactive and Functional Polymers*. – Volume 109, 1 December 2016. – P. 99-103.
6. I. Junkar, T. Koloini, P. Krajnc, D. Nemeč, A. Podgornik, A. Pressure drop characteristics of poly(high internal phase emulsion) monoliths // *Strancar Journal of Chromatography A*. – Volume 1144, Issue 1, 9 March 2007. – P. 48-54.
7. N. Barlika, B. Keskinler, M.M. Kocakerim, G. Akay Functionalized Pol-yHIPE polymer monoliths as an anion-exchange media for removal of nitrate ions from aqueous solutions // *Desalination and Water Treatment* Volume 57, 2016. – Issue 55. – PP. 26440-26447.
8. S. Kovačič, M.S. Silverstein Superabsorbent, High Porosity, PAMPS-Based Hydrogels through Emulsion Templating // *Macromolecular Rapid Communications*. – Volume 37. – Issue 22, 1 November 2016. – P. 1814-1819.
9. S. Kovačič, N. Drašinac, A. Pintar, E. Žagar Highly Porous Cationic Polyelectrolytes via Oil-in-Water Concentrated Emulsions: Synthesis and Adsorption Kinetic Study // *Langmuir*. – Volume 34, 4 September 2018. – Issue 35. – P. 10353-10362.
12. M. Tebboth, A. Menner, A. Kogelbauer, A. Bismarck Polymerised high internal phase emulsions for fluid separation applications // *Current Opinion in Chemical Engineering*. – Volume 4, May 2014. – P. 114-120.
13. A.S. Hayward, N. Sano, S.A. Przyborski, N.R. Cameron Acrylic-acid-functionalized polyhipe scaffolds for use in 3d cell culture // *Macromolecular Rapid Communications* Volume 34, 2013. – Issue 23-24. – P.1844-1849.
14. Ha, C.-S.; Mathews, A.S. *Advanced Functional Materials*. In *Polyimides and High Performance Organic Polymers*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2011; pp. 1-36.
15. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* Volume 78, November 2015, Pages 191-200 Assessment of the mechanical behaviour of glass fibre composites with a tough polydicyclopentadiene (PDCPD) matrix Katleen A.M.Vallons Renata Drozdak Mathieu Charret Stepan V.Lomov Ignaas Verpoest
16. Нгуен В.Т., Русаков Д.А., Ляпков А.А., Стоянов О.В. Армированные композиционные материалы на основе полидидициклопентадиена // *Вестник Казанского технологического университета*. 2014. №15. URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/armirovannyye-kompozitsionnyye-materialy-na-osnove-poliditsiklopentadiena> (дата обращения: 27.08.2021). С.135-137
17. Polyimide-Based PolyHIPEs Prepared via Pickering High Internal Phase Emulsions / In-Ho Song, Dong-Min Kim, Ju-Young Choi, Seung-Won Jin, Kyeong-Nam Nam, Hyeong-Joo Park and Chan-Moon Chung // *Polymers*, 2019, 11(9), 1499 doi: 10.3390/polym11091499
18. *Journal of Materials in Civil Engineering*/ Volume 26 Issue 1 - January 2014 Fiber Reinforcement of DCPD-Modified Sulfur Mortar Tahmine Enayaty-Ahangar and Siamak Motahari
19. T C Mauldin & M R Kessler (2010) Self-healing polymers and composites, *International Materials Reviews*, 55:6, 317-346, DOI: 10.1179/095066010X12646898728408

20. Crosslinked Polydicyclopentadiene Nanoparticles via Ring-Opening Metathesis Polymerization-Induced Self-Assembly Approach Honggang Mei, Bingjie Zhao, Huaming Wang, Sixun Zheng // *MacroMolecular Rapid Communications* 31 May 2021
21. Radiation induced strength enhancement of sulfur polymer concrete composites based on waste and residue fillers / Piotr Szajerski, Joanna Celinska, Michal Lewandowski // *Journal of Cleaner Production*, Volume 271, 20 October 2020, P. 122563.
22. Dependence of the Mechanical Properties of Polycyclopentadiene Radiation-Modified with Accelerated Electrons on the Content of the Gel Fraction / M. Yu. Kozhanova, O. V. Litvinenko, P. A. Khakhulin, A. A. Lyapkov and I. S. Golubenko // *Polymer Science, Series B*, 2019, Vol. 61, No. 6, pp. 773–777. Pleiades Publishing, Ltd., 2019.
23. Radiomodification of mechanical properties polydicyclopentadiene of electrons / M Yu Kozhanova, O V Litvinenko, A A Lyapkov and Golubenko I S // *IOP Conf. Series: Journal of Physics: Conf. Series* 1189 (2019)
24. Использование реакций метатезисной полимеризации циклических олефинов для получения полимера дициклопентадиена Шарифуллин И.Г., Ахметов И.Г., Кубанов К.М., Софронова О.В., Алексеева А.П., №: 7-8, 2016, Пластические массы. – М.: Издательский Дом Пластмассы. – С. 19-24
25. H.S. Kaufman, J.J. Falchetta (Eds.), *Introduction to Polymer Science and Technology*, John Wiley & Sons, New York, 1977. – PP. 2822-2823.
26. S. Kovačič, H. Kren, P. Krajnc, S. Koller, C. Slugovc The use of an emulsion templated microcellular poly(dicyclopentadiene-co-norbornene) membrane as a separator in lithium-ion batteries // *Macromol. Rapid Commun.* – V. 34, 2013. – PP. 581-587.
27. Ауслендер В.Л., Безуглов В.В., Брызгина А.А., Воронин Л.А., Горбунов В.А., Коробейников М.В., Нехаев В.Е., Панфилов А.Д., Подобаев В.С., Ткаченко В.О., Тувик А.А., Факторович Б.Л. Импульсные линейные ускорители электронов серии ИЛУ производства Института ядерной физики им. Будкера // *Журнал Вестник НГУ. Серия Физика.* – 2006. – Т. 1. – Вып. 2. – С. 89-96.
28. К.Н. Мухин. Экспериментальная ядерная физика. В 3-х тт. СПб.: Издательство «Лань», 2008. Т.1