

УДК 621.039:419.620.22:419.537.868

## ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГАММА-ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТНОГО МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ КАУЧУКОВ

© 2024 г. Э. Нуруллаев<sup>a</sup>, Л. Л. Хищенко<sup>a</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>b, \*</sup>

<sup>a</sup>Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, 614990 Россия

<sup>b</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии  
Российской академии наук, Черногловка, Московская обл., 142432 Россия

\*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 14.08.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Исследовано влияние дозы  $\gamma$ -облучения на механические характеристики и структуру полимерного композитного материала на основе низкомолекулярного полидиенуретанового олигомера и полибутадиена, а также наполненного хлоридом калия. Показано, что увеличение дозы облучения до 200 кГр не приводит к существенному изменению разрывного напряжения и деформации. О радиационной устойчивости полученных полимерных композиционных материалов также свидетельствует отсутствие существенных изменений в структуре облученного композита.

**Ключевые слова:** каучук, связующее,  $\gamma$ -облучение, условное напряжение, деформация, прочность, доза, полидиенуретан, инфракрасный спектр

DOI: 10.31857/S0023119324020074 EDN: VSCWMK

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время полимеры в различных технических устройствах могут подвергаться воздействию электромагнитного излучения. В результате облучения структура полимерных материалов может существенно изменяться, что, в свою очередь, приводит к изменениям их физико-механических свойств. Имеющиеся данные позволяют все полимеры по их отношению к действию  $\gamma$ -излучения в вакууме или инертной среде разделить на две большие подгруппы: полимеры, в которых преобладают процессы разрыва молекул (деструкция), и полимеры, в которых наблюдается образование поперечных связей (сшивание) [1].

Полимеры, в молекулах которых атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы, как правило, деструктурируют. Если же каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то преобладает сшивание. Возможно использование облучения для сшивания каучуков и резиновых смесей [2].

Анализ продуктов радиолиза, выявленных в ИК спектрах большинства облученных полимеров, свидетельствует о том, что радиолиз полимера на воздухе является многоканальным радикальным процессом с характерными для него первичными ста-

диями образования радикалов или иных активных центров, в последующем окисляющихся кислородом воздуха. Основными процессами, протекающими при воздействии радиации на полимеры в присутствии кислорода воздуха, являются следующие реакции: 1) деструкция основной цепи; 2) реакции диспропорционирования; 3) образование ответвлений или циклических структур вследствие реакций меж- и внутримолекулярного поперечного сшивания; 4) образование кислородсодержащих функциональных групп в результате радиационно-химического окисления макромолекул полимера. Кроме того, на химический состав и физическое состояние облученного полимера существенное влияние могут оказывать пострадиационные процессы, а также степень радиационной функционализации полимера, приводящая к значительным изменениям поверхностно-энергетических, термомеханических и теплофизических свойств облученных полимеров [3, 4].

Вторичная переработка полимеров позволяет существенно экономить первичное сырье, которым прежде всего является нефть и электроэнергия. Кроме того, вторичные полимеры, полученные после переработки, мало уступают первичным полимерам по своим свойствам и качеству. Это позво-

ляет использовать вторичную переработку во многих сферах экономики. Хотя основные методы и процессы переработки традиционных полиолефинов и композитов на их основе подробно описаны в литературе [5, 6], проблем, связанных с утилизацией полимерных отходов, достаточно много.

Для оптимизации вторичной переработки полимерных материалов предлагается использование воздействия электромагнитных излучений [7, 8]. Например, предложено [9] проводить переработку крошки из бутилкаучука с использованием радиационного облучения при дозе порядка 100 кГр. Сопоставимые режимы радиационной обработки установлены и для других полимеров [10–12]. Интересно отметить, что в ряде случаев обработка полимеров электромагнитным полем повышает их долговечность, что можно связать со снижением жесткости материала, которое понижает уровень развивающихся при деформациях напряжений.

Актуальным является использование полимеров при разработке защитных композитов для защиты электронных устройств и живых организмов от излучения [13–15]. Таким образом, встает необходимость изучения стабильности свойств указанных связующих при различных режимах  $\gamma$ -облучения. Одним из наиболее удобных для переработки связующих для изготовления наполненных композитов являются композиции на основе низкомолекулярного полидиенуретанового олигомера (**ПДИ-ЗБ**) с концевыми эпоксидными группами, что связано с его низкой вязкостью и малой чувствительностью системы отверждения к влаге воздуха [16]. Однако разработка композитов на его основе с функцией защиты от  $\gamma$ -излучения затруднена ввиду отсутствия данных по влиянию такого излучения на весь комплекс физико-механических свойств этого материала. Установлено, что для  $\alpha$ -диолов с терминальным положением гидроксильных групп (пропандиол-1,2 и бутандиол-1,2) характерным процессом является дегидратация, которая осуществляется по цепному механизму. При радиоллизе  $\alpha$ -диола с медиальным расположением гидроксильных групп (бутандиол-2,3) цепные процессы не реализуются и происходит приблизительно равновероятная дегидратация с деструкцией по С–С-связи исходного диола. Были даны объяснения наблюдаемых эффектов и важности учета полученных результатов для изучения механизмов протекания свободнорадикальных реакций фрагментации гидроксилсодержащих биомолекул, индуцируемых ионизирующим излучением [17]. Гамма-облучение приводит к изменению размера кристаллитов и кристалличности

полиэтилена высокого давления. При облучении дозой 100 кГр кристалличность и размер кристаллитов полимера увеличиваются соответственно на 41.8% и 0.64 нм, а при дозе 900 кГр кристалличность равна 46.7% и размер кристаллитов уменьшается на 0.26 нм. При этом практически не изменяются параметры элементарной ячейки орторомбической фазы полимера. На основе полученных результатов установлена линейная зависимость степени кристалличности полиэтилена высокого давления от дозы  $\gamma$ -облучения. Методами измерения спектров пропускания и нарушенного полного внутреннего отражения исследованы облученные  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  дозой до 1000 кГр структуры DLC/каптон. Показано, что существенные изменения спектров наблюдаются в области колебаний О–Н,  $\text{CH}_2$ - и  $\text{CH}_3$ -связей, что обусловлено радиационно-индуцированными процессами на побочных продуктах синтеза полиимида, а также остаточных растворителей. Обнаружены существенные различия в радиационно-индуцированных процессах [18].

Анализ данных из литературных источников показал, что работы, посвященные исследованиям воздействия  $\gamma$ -излучения на полимерный композитный материал на основе низкомолекулярных каучуков, таких как ПДИ-ЗБ и полибутадиев (**СКД-КТР**) практически отсутствуют, хотя на их основе создаются полимерные материалы, широко используемые в различных отраслях промышленности и техники.

Целью настоящей работы явилось исследование влияния  $\gamma$ -излучения на деформационные, прочностные и структурные характеристики полимерного композиционного материала на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-ЗБ и СКД-КТР наполненных хлоридом калия.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных низкомолекулярных каучуков линейного строения применялись полидиенуретановый олигомер (каучук) марки ПДИ-ЗБ с концевыми эпоксидными группами и полибутадиев марки СКД-КТР с концевыми карбоксильными группами. Полимерное связующее содержало пластификаторы – ПДИ-0 (сополимер дивинила и изопрена) и диоктилсебацат.

Наполнение хлоридом калия связующего проводилось следующим образом. В начале, в смеситель загружался подогретый до 318К связующий и хлорид калия, полученная смесь перемешивалась в течение 20 мин. Далее проводилось вакуумирование до остаточного давления не более 2.7 кПа. Затем добавили

отвердитель метафенилендиамин и проводили дополнительное перемешивание в течение 10 мин. Общий состав использованного в работе связующего представлен в табл. 1.

**Таблица 1.** Состав связующего на основе олигомера ПДИ-ЗБ

Компонент	Молекулярная масса	Содержание, масс. %
ПДИ-ЗБ	4500	83.7
СКД-КТР	2500	5.2
Анилин	93	1.1
ПДИ-0	4000	5
Диоктилсебацинат	427	5

Для определения гранулометрического состава КСІ использовались сита с размером отверстий 0.90, 0.63, 0.40, 0.31 мм, остальная часть частицы меньше 0.31 мм. При этом масса исходного образца 241.92 г, масса навески, идущей на гранулирование, составляла 241.35 г. Масса навески после гранулирования составляла 240.34 г.

Общие потери массы в виде мелких частиц (пыли) составили 0.65 %. Гранулометрический состав использованного КСІ приведен в табл. 2.

**Таблица 2.** Гранулометрический состав хлорида калия

Размер сита, мм	Размер частиц, мм	Масса фракции, г	Содержание фракции, %
0.9	> 0.9	0.84	0.34
0.63	0.135	1.29	0.54
0.4	0.115	11.26	4.67
0.315	0.0425	20.90	8.68
Пыль	< 0.315	206.60	85.77
Сумма		240.88	100
Потери		0.19	

Образцы конечного отвержденного полимерного композиционного материала (ПКМ) были изготовлены в лабораторных условиях с использованием смесителя ЛСП-5. Отверждение исследуемых образцов ПКМ проводилось при 353 К в течение 2 суток.

Образцы ПКМ в форме лопатки с размером рабочей части 25 мм и сечением 5 × 7 мм испытывали на универсальной испытательной машине INSTRON-3365 по ГОСТ 270-75. Количество параллельных испытаний – 5. Измерения проводили при температурах 223 и 295 К.

Гамма-облучение образцов производилось на промышленных установках ГУД-300 и ГУД-300 М в ООО “Кобальт”. Мощность дозы облучения 0.3 Гр/с. Процесс облучения проходил при 393 К. Облучение производилось в присутствии кислорода воздуха.

Инфракрасные спектры поглощения регистрировались на Фурье-спектрометре VERTEX-80v (фирмы “Bruker”, Германия) с помощью приставки НПВО в диапазоне волновых чисел 4000–400 см<sup>-1</sup> при спектральном разрешении 2 см<sup>-1</sup> при комнатной температуре. Обработка спектров проводилась с использованием пакета прикладных программ OPUS. Для сравнения прочности ПКМ рассчитана энергия разрушения [19].

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ОБСУЖДЕНИЕ

Из результатов измерения при 223 К деформационно-прочностных свойств следует, что условное напряжение образцов ПКМ увеличивается с дозой облучения (табл. 3). Для образцов, облученных дозами 50 и 100 кГр оно составляет 1.79 и 1.93 МПа, что отличается от условного напряжения 1.64 МПа в необлученных ПКМ. Относительная деформация облученных образцов остается практически постоянной вплоть до дозы облучения 200 кГр.

Повышение температуры измерения до 295 К сопровождается повышением условного напряжения как для необлученного, так и облученных дозой до 100 кГр ПКМ. При дозах облучения 150 кГр и 200 кГр наблюдается некоторое снижение условного напряжения.

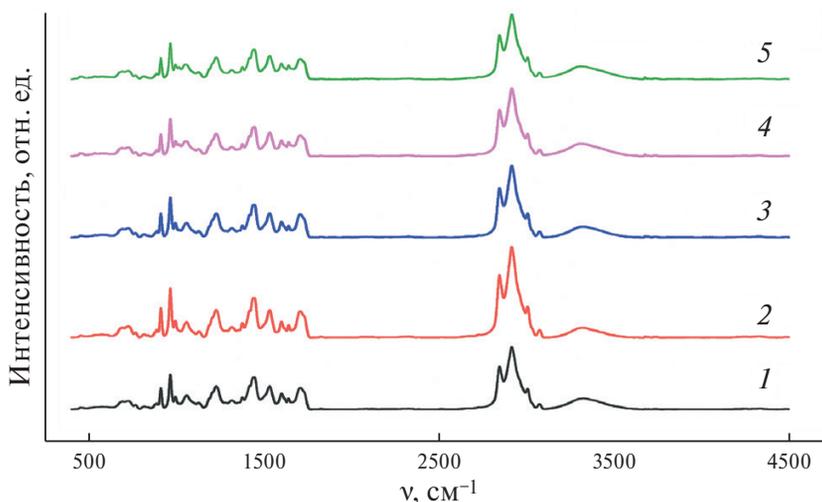
Как видно, при дозах облучения до 200 кГр деформационно-прочностные характеристики ПКМ изменяются незначительно, что свидетельствует об их радиационной устойчивости.

Для исследования влияния  $\gamma$ -облучения на химическую структуру ПКМ, наполненного хлоридом калия, были проведены ИК-спектральные исследования облученных композиционных материалов (рис. 1). Для сравнительного анализа, полосы поглощения ПКМ были нормированы по пику полосы поглощения при 600 см<sup>-1</sup>, соответствующему валентным колебаниям С=C бензольного кольца.

На ИК спектрах ПКМ регистрируются пики, типичные для данного типа полимера. В коротковолновой области находится широкая полоса поглощения с максимумом при 3315 см<sup>-1</sup>, соответствующего валентным колебаниям гидроксильных групп. Два острых пика с вершинами при 3003 и 3074 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями С–Н в ароматическом кольце, а также в виниловом сегменте. Пики в областях 2913 и 1843 см<sup>-1</sup> характеризуют валентные колебания алифатических СН<sub>2</sub> групп, которые подтверждаются деформационными колебаниями в интервале 1313–1370 см<sup>-1</sup>. Ряд пиков

**Таблица 3.** Зависимость условного напряжения от относительной деформации ПКМ наполненного хлоридом калия

Температура измерений, К	Доза, кГр	Относительная деформация, $\varepsilon$ , %	Условная прочность, $\sigma$ , МПа	Энергия разрушения, $E$ , МПа
223	0	84	1.64	3.02
	50	82	1.79	3.26
	100	86	1.93	3.59
	150	78	1.53	2.72
	200	82	1.61	2.9
295	0	35	2.8	3.78
	50	34	3.0	4.02
	100	34	3.2	4.29
	150	30	2.5	3.25
	200	30	2.6	3.38

**Рис. 1.** Спектры ИК-НПВО необлученного ПКМ (1) и образцов ПКМ, облученных дозой (кГр): 50 (2), 100 (3), 150 (4), 200 (5).

с вершинами  $1709$  и  $1638\text{ см}^{-1}$  характеризуют уретановые группы (валентные  $\text{C}=\text{O}$  и деформационные  $\text{NH}$  соответственно), которые соответствуют деформационным колебаниям в области  $960\text{ см}^{-1}$ . Следует отметить, что в коротковолновой области ИК спектров ПКМ не отмечены полосы поглощения валентных колебаний  $\text{NH}$ -групп. Видимо, это связано с наложением на их полосу поглощения интенсивного пика поглощения гидроксильных групп.

Сравнительный анализ пиков поглощения показал, что с повышением дозы облучения увеличивается интенсивность полосы поглощения гидроксильных фрагментов, что свидетельствует об увеличении степени окисления ПКМ с дозой облучения. Однако радиационное окисление макромолекул ПКМ очень незначительное, что практически не сказывается на разрывное напряжение и деформацию облученного композита.

Таким образом, анализ результатов исследования влияния  $\gamma$ -облучения на деформационные, про-

чностные и структурные характеристики ПКМ на основе низкомолекулярных каучуков ПДИ-3Б и СКД-КТР, наполненных хлоридом калия, показывает на отсутствие существенных изменений в деформационно-прочностных и структурных характеристиках ПКМ после облучения дозой до  $200\text{ кГр}$ . Следовательно, данный ПКМ может быть использован в устройствах для защиты от радиационного излучения.

#### ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию FFSG-2024-0007 №124013000722-8.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dole M.* // The Radiation Chemistry of Macromolecules. Academic Press, 1972.
2. *Martin D., Ighigeanu D., Mateescu E., Craciun G., Ighigeanu A.* // Radiation Physics and Chemistry. 2002. V. 65. P. 63.

3. *Allayarov S.R., Confer M.P., Demidov S.V., Malkov G. V., Bogdanova S.A., Shaimukhametova I.F., Nikolsky V.G., Perukhin Yu.V., Podvalnaya Yu.V., Zyukin I.V., Dixon D.A.* // *Polymer*. 2021. V. 237. P. 124342.
4. *Malkov G.V., Demidov S.V., Allayarov S.R., Nikol'skii V.G., Semavin K.D., Kapasharov A.T., Podval'naya Yu.V.* // *High Energy Chemistry*. 2020. V. 54. P. 130.
5. *Bora R.R., Wang R., You F.* // *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2020. V. 8(43). P. 16350–16363.
6. *Hester R.E., Harrison R.M.* // *Marine Pollution and Human Health.* L.: Royal Society of Chemistry. 2011. P. 7–85.
7. *Molanorouzi M., Mohaved S.O.* // *Polymer Degradation and Stability*. 2016. V. 128. P. 115.
8. *Xu O., Li M., Han S., Zhu Y., Zhang J.* // *Construction and Building Materials*. 2021. V. 271. 121580.
9. *Gohs U.* // *Report of IAEA Technical Meeting*. 2019. EVT1804861. Vienna, Austria. P. 26.
10. *Алляров С.Р., Диксон Д.А., Алляров Р.С.* // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 4. С. 310.
11. *Гулиева Н.К., Гатамханова Г.М., Мустафаев И.И.* // *Химия высоких энергий*. 2020. Т. 54. № 5. С. 370.
12. *Фазуллина Д.Д., Маврина Г.В., Шайхиев И.Г.* // *Электронная обработка материалов*. 2019. № 55 (3). С. 58.
13. *Sainia L., Guptab V., Patraa M.K., Jania R.K., Shuklaa A., Narendra Kumara N., Dixit A.* // *Journal of Alloys and Compounds* 2021. V. 869. 159360.
14. *Zhai Y., Zhang Y., Ren W.* // *Materials Chemistry and Physics*. 2012. V. 133. Is. 1. P. 176.; 15. *Elmahaishi M.F., Azis R.S., Ismail I., Muhammad F.D.* // *Journal of Materials Research and Technology*. 2022. V. 20(5). P. 2188.
16. *Ермилов А.С., Нуруллаев Э., Шахиджанян К.З.* // *Журнал прикладной химии*. 2017. Т. 90. № 11. С. 1535.
17. *Urbanovich O.V., Davydenko A.I., Panteleeva E.A., Sverdlov R.L., Shadyro O.I.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 3. P. 170.
18. *Kharchenko A.A., Fedotova Yu.A., Zur I.A., Brinkevich D.I., Brinkevich S.D., Grinyuk E.V., Prosolovich V.S., Movchan S.A., Remnev G.E., Linnik S.A., Lastovskii S.B.* // *High Energy Chemistry*. 2022. V. 56. № 5. P. 354.
19. *Ermilov A.S., Nurullaev E.M.* // *Mechanics of composite Materials*. 2015. V. 50. № 6. P. 757.