

DOI: 10.12737/22802

*Шешин Е.П., д-р физ.-мат. наук, проф.
Московский физико-технический институт (государственный университет)
Денисова Л.В., канд. хим. наук, доц.
Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова*

РАДИАЦИОННОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ ПРИ ГАММА ОБЛУЧЕНИИ

sheshin@mail.mipt.ru

В работе проведены исследования механизмов радиационного окисления полимерных композитов на основе наполненных силикатом свинца полистирола (ПС-СС) и полиэтилена (ПЭ-СС). При гамма облучении наполненного полимерного композита с ростом интегральной дозы происходит возрастание как концентрации радикалов, так и содержание продуктов деструкции. В зависимости от интегральной дозы и типа полимерном композите меняется и характер накопления радикалов. Так для ПС-СС до $D = 600$ кГр отношение доли алкильных R-радикалов к перекисным RO_2 - составляет $R-/RO_2=2.50$, тогда как в ПЭ-СС при одинаковой дозе возрастает для RO_2 -радикалов ($R/RO_2=0,83$). При максимальной концентрации радикалов в реактопласте отношение R/RO_2 - еще более снижается - до 0,67. Установлено, что при достаточно высоких значениях мощности дозы экстремальное значение (максимум) на дозовой зависимости изменения концентрации макрорадикалов (R-и RO_2 -) в исследованных композитах не будет проявляться. Природа возникающих макрорадикалов типа R- и RO_2 - тесно связана как с кинетикой радикальных реакций при γ -облучении, так и структурно-механическими, диффузионными характеристиками и типом полимерного композита.

Ключевые слова: полимерный композит, силикат свинца, полистирол, полиэтилен, гамма облучение.

Введение. Эффекты мощности дозы в органических полимерных материалах (ПМ) обусловлены цепными реакциями окисления, инициируемыми продуктами радиолитического типа [1]. При радиационном окислении ПМ могут реализоваться два случая: гомогенное по толщине (на макроуровне) окисление образца и гетерогенное окисление. При гетерогенном окислении скорость окисления лимитируется диффузией газа в образец. Поэтому толщина гомогенно окисленного слоя (h) будет зависеть от мощности дозы.

Для интерпретации характера зависимости радиационных индексов (РИ) от мощности дозы, необходим учет скорости образования пероксидных радикалов $\dot{R}O_2$ и скоростей их взаимодействия с окружающими молекулами (мономолекулярный обрыв цепи окисления), и друг с другом (бимолекулярный обрыв цепи окисления), т.е. учет взаимодействий, которые обеспечивают цепной характер реакций радиационного окисления. Пренебрегая учетом рекомбинаций алкильных радикалов \dot{R} в клетке (что вполне допустимо из-за высокой скорости окисления под облучением) и гибелью пероксидных радикалов $\dot{R}O_2$ под действием ионизирующего излучения, получают следующий вид зависимости для $PU_{\Delta I}$:

$$PU_{\Delta I} = D^{1/2} / (K_2[R] + K_3 \dot{D})^{1/2} \quad (1)$$

где K_2 и K_3 - константы скорости реакции взаимодействия пероксидных радикалов с окружающими молекулами и друг с другом соответственно. Видно, что даже при таком упрощенном варианте учета протекающих при окислении ПМ реакций радикалов получается неплохая корреляция между теорией и экспериментом:

$$PU \approx \dot{D}^n, \quad (2)$$

где n может изменяться от 0 до 0.5.

Исследования показали [2, 3], что от 40 до 70 % расходуемого в процессе радиационного окисления O_2 идет на образование гидроперекисей RO_2H . Термическая диссоциация гидроперекисей, как известно, также приводит к появлению в ПМ цепных реакций окисления. Таким образом, протекание химических реакций с учетом гидроперекисей (ГП) приводит к разветвлению цепных реакций радиационного окисления.

В условиях гомогенного радиационно-термического окисления эта модель хорошо описывает наблюдающийся экспериментально характер зависимостей $PU_{\Delta I}$ от мощности дозы в исследованных полистирольных полимерных композитах при определенных значениях параметров.

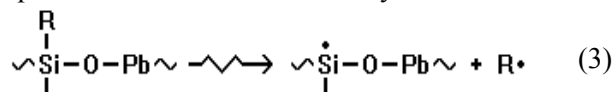
Известно, что радиационное окисление толстых образцов и изделий из полимеров происходит неравномерно по объему. Об этом свидетельствует, например, неравномерность распре-

деления кислородсодержащих продуктов, а также механических свойств образцов [2]. Пространственная картина деструкции свинецсодержащего полимерного композита, подвергнутого γ -облучению представляет собой большой теоретический и практический интерес.

Методика. Образцы полимерного композита в виде дисков диаметром 30 мм и толщиной от 1 до 50 мм подвергали облучению на установке РХМ- γ -20, на воздухе при комнатной температуре с источником Co-60 мощностью 0.1-10 Гр/с до интегральной дозы 0.5 МГр. Через ≈ 10 с после окончания облучения ПС помещали в сосуд Дьюара с жидким азотом. Для исследований были использованы полимерные композиты на основе полистирола, наполненные силикатом свинца (ПС-СС) до 50 % масс.

Основная часть. Спектры ЭПР образцов ПС-СС представляют собой суперпозицию спектров алкильных $R\cdot$ и перекисных $RO_2\cdot$ - ра-

дикалов. Путем сопоставления экспериментального спектра с полученными при сложении спектров чистых алкильных и перекисных радикалов определены отношения радикалов $R\cdot/RO_2\cdot$. Основным источником алкильных радикалов ($R=CH_3\cdot$ или $C_2H_5\cdot$) является металлоолигомер СС, образование которых можно представить по следующей схеме:



что находит подтверждение при регистрации радиационных дефектов на атомах кремния в спектрах облученного СС (рис. 1, сигналы ЭПР на атомах Si в необлученном СС не проявляются).

На рис. 1 представлен спектр ЭПР СС (1а) и зарегистрированные томограммы Iс(ВоZ) для радикалов $R\cdot$ (спектр в₁) и $RO_2\cdot$ (спектр в₂).

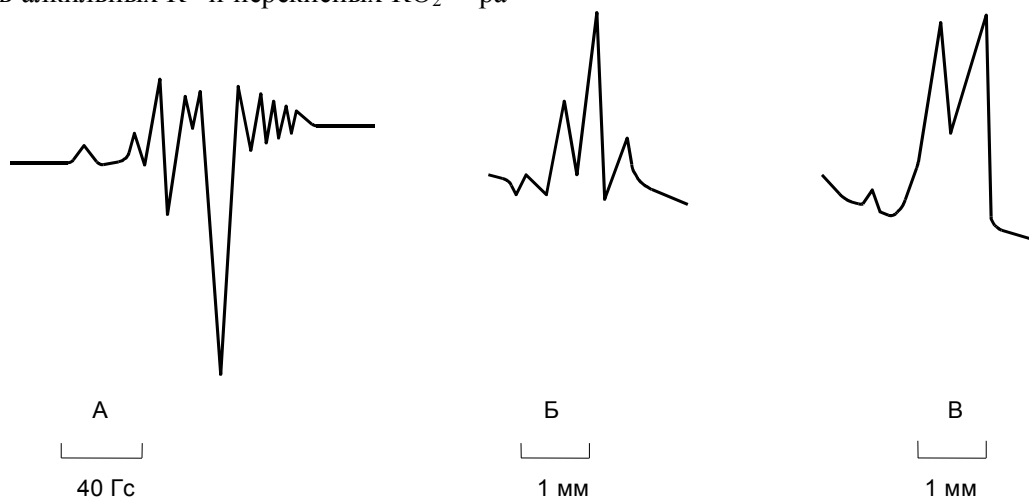
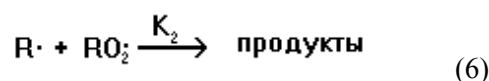
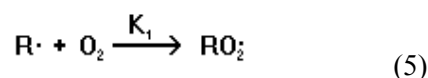
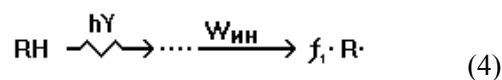


Рис. 1. ЭПР-спектр полимерного композита наполненного СС (А) и томограммы распределения радикалов $R\cdot$ (Б) и $RO_2\cdot$ (В) после γ -облучения ^{60}Co , ($D=0,5$ МГр)

С ростом интегральной дозы происходит возрастание как концентрации радикалов, так и содержание продуктов деструкции. В итоге может возникнуть ситуация, когда протекание радиационно-химических превращений в ПС-СС в начальной стадии радиолиза в поверхностных слоях, может быть заблокировано вторичными реакциями макрорадикалов с накопившимися в веществе композита молекулами продуктов радиолиза [4–6].

Таким образом, может произойти изменение направленности развития радиационно-химических процессов в композите, что может вызвать возникновение аномалий в процессах образования и стабилизации макрорадикалов при облучении. Согласно [7], природа максимума может быть связана с взаимодействием между макрорадикалами и возбужденными фраг-

ментами полимерных цепей. Для описания окисления исследованных ПС-СС, инициированного γ -излучением, использовали схему окисления наполненного силикатом свинца полиэтилена (ПЭ-СС) [3]:



Содержание макрорадикалов заметно увеличивается при интегральной дозе выше 50 кГр для обоих композитов (ПС-СС и ПЭ-СС), затем

достигает максимума при 70–90 кГр, а в дальнейшем резко снижается (рис. 2).

В зависимости от интегральной дозы и типа полимерном композите меняется и характер накопления радикалов. Так для ПС-СС (рис. 2а) до $D = 600$ кГр отношение доли алкильных $R\bullet$ радикалов к перекисным $RO_2\bullet$ составляет $R\bullet/RO_2\bullet=2.50$, тогда как в ПЭ-СС при одинаковой дозе возрастает для $RO_2\bullet$ -радикалов ($R\bullet/RO_2\bullet=0,83$). При максимальной концентрации радикалов в реактопласте отношение $R\bullet/RO_2\bullet$ еще более снижается – до 0,67.

Такое различное поведение в концентрировании радикалов в ПС-СС может быть обуслов-

лено более интенсивным окислением алкильных радикалов $R\bullet + O_2 \rightarrow RO_2\bullet$ в ПЭ-СС при пониженных интегральных дозах до 80 кГр. Однако, при $D>80$ кГр наблюдается резкое снижение концентрации $RO_2\bullet$ -радикалов в ПЭ-СС, а в ПС-СС, наоборот, происходит возрастание концентрации пероксидных радикалов. Подобные процессы могут быть объяснены изменением диффузионного характера кислорода [8].

При интегральных дозах 100–500 кГр устанавливается стационарное значение концентраций рассматриваемых типов радикальных частиц.

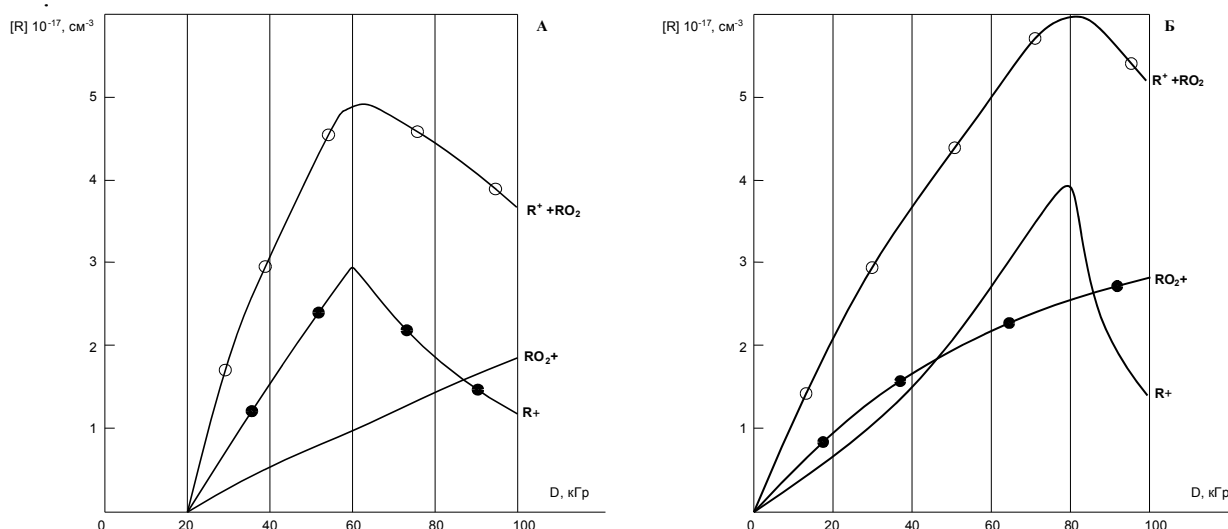
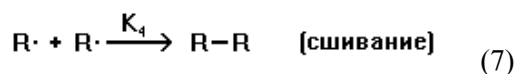


Рис.2. Зависимость концентрации радикалов в композитах от поглощенной дозы ($D=5$ кГр/с) для источника ⁶⁰Co: А – ПС-СС; Б – ПЭ-СС

Можно ожидать, что при мощности дозы, превышающие экстремальные значения накопления макрорадикалов в композитах могут протекать следующие рекомбинационные реакции:



Чувствительными к изменению мощности дозы γ -облучения являются значение дозы максимальной концентрации радикалов, равной разности между максимальной и стационарной концентрациями макрорадикалов.

Увеличение мощности дозы от 0.1 до 8 кГр/с сопровождается снижением дозы максимальной концентрации макрорадикалов ($R\bullet + RO_2\bullet$) - типа от 60 до 40 кГр (для ПС-СС) и от 90 до 30 кГр (для ПЭ-СС). С увеличением мощности дозы ($\dot{D}=10$ кГр/с) происходит уменьшение разности между максимальным и стационарным значениями концентрации макрорадикалов. В связи с этим можно предположить, что при до-

статочно высоких значениях мощности дозы экстремальное значение (максимум) на дозовой зависимости изменения концентрации макрорадикалов ($R\bullet$ и $RO_2\bullet$) в исследованных композитах не будет проявляться.

Таким образом, природа возникающих макрорадикалов типа $R\bullet$ и $RO_2\bullet$ тесно связана как с кинетикой радикальных реакций при γ -облучении, так и структурно-механическими, диффузионными характеристиками и типом полимерного композита.

Выводы. При гамма облучении наполненного полимерного композита с ростом интегральной дозы происходит возрастание как концентрации радикалов, так и содержание продуктов деструкции.

В зависимости от интегральной дозы и типа полимерном композите меняется и характер накопления радикалов. Так для ПС-СС (рис. 2а) до $D = 600$ кГр отношение доли алкильных $R\bullet$ радикалов к перекисным $RO_2\bullet$ составляет

$R\bullet/RO_2\bullet=2.50$, тогда как в ПЭ-СС при одинаковой дозе возрастает для $RO_2\bullet$ -радикалов ($R\bullet/RO_2\bullet=0,83$). При максимальной концентрации радикалов в реактопласте отношение $R\bullet/RO_2\bullet$ еще более снижается - до 0,67.

Установлено, что при достаточно высоких значениях мощности дозы экстремальное значение (максимум) на дозовой зависимости изменения концентрации макрорадикалов ($R\bullet$ и $RO_2\bullet$) в исследованных композитах не будет проявляться.

Природа возникающих макрорадикалов типа $R\bullet$ и $RO_2\bullet$ тесно связана как с кинетикой радикальных реакций при γ -облучении, так и структурно-механическими, диффузионными характеристиками и типом полимерного композита.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Хенли Э., Джонсон Э. Радиационная химия. М.: Атомиздат, 1974, 415 с.
2. Пьянков Г.Н., Мелешевич А. П., Ярмилко Е.Г. Радиационная модификация полимерных материалов. Киев: Техника, 1969, 69 с.
3. Павленко В.И., Ястребинский Р.Н. Полимерные радиационно-защитные композиты. Белгород: Изд-во БГТУ, 2009, 220 с.
4. Брэстрап К., Уикофф Г. Руководство по радиационной защите/ Пер с англ. под ред. А.В. Термана. М.: Госмедиздат, 1982, 331 с.
5. Сторм Э., Израэль Х. Сечения взаимодействия гамма излучения (для энергий 0.001...100 МэВ и элементов с 1 по 100) / Справочник. Перев. с англ. М.: Атомиздат, 1993, 256 с.
6. Руководство по радиационной защите для инженеров Т.1 / Перев. с англ. под ред. Д.Л. Бродера и др. М.: Атомиздат, 1992, 424 с.
7. Далинкевич А.А., Кирюшкин С.Г., Пискарев И.М. Роль температуры и размеров образца при радиационном окислении полиэтилена. М.: Атомиздат, 1991. С. 39–43.
8. Милинчук В.К., Тупиков В.И. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986, 142 с.

Sheshin E.P., Denisova L.V.

RADIATION MODIFYING OF COMPOSITE MATERIALS IN CASE OF GAMMA IRRADIATION

In work researches of mechanisms of radiation oxidation of polymeric composites on the basis of the lead of polystyrene (PS-SS) and polyethylene (PE-SS) filled silikanaty are conducted. In case of gamma irradiation of the filled polymeric composite to growth of an integrated dose there is an increase both concentration of radicals, and content of products of destruction. Depending on an integrated dose and type a polymeric composite also nature of accumulating of radicals changes. So for PS-SS to $D = 600$ кГр the alkil of R-radical to peroxide of RO_2 -constitutes the share relation $R/RO_2=2,50$ whereas in case of an identical dose increases in PE-SS for RO_2 radical ($R/RO_2=0,83$). In case of the maximum concentration of radicals in a reaktoplasts the relation of R/RO_2 -even more decreases - to 0,67. It is established that in case of rather high values of capacity of a dose extreme value (at most) on dose dependence of change of concentration of macroradicals (R -and RO_2 -) in the researched composites won't be shown. The nature of the arising macroradicals like R -and RO_2 -is closely connected as with kinetics of radical reactions in case of γ -radiation, and structural and mechanical, diffusive characteristics and type of a polymeric composite.

Key words: polymeric composite, silikanat lead, polystyrene, polyethylene, gamma irradiation.

Шешин Евгений Павлович, доктор физико-математических наук, профессор, заместитель заведующего кафедрой вакуумной электроники МФТИ, научный руководитель Центра автоэмиссионных технологий ФФКЭ МФТИ, директор Центра "Нанотехнологии в электронике" МФТИ.

Московский физико-технический институт (государственный университет) (МФТИ).

Адрес: Россия, 141701, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

E-mail: sheshin@mail.mipt.ru

Денисова Любовь Васильевна, кандидат химических наук, доцент кафедры теоретической и прикладной химии.

Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова.

Адрес: Россия, 308012, Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

E-mail: loveden13@mail.ru