

УДК 539.21

Г. А. ИСМАИЛОВА

КИНЕТИКА РАДИАЦИОННО-ИНИЦИИРОВАННЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ И ВНУТРЕННЕЕ ТРЕНИЕ В КОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛАХ С ПОЛИМЕРНЫМ СВЯЗУЮЩИМ

Экспериментально исследованы температурные зависимости внутреннего трения в эпоксидной смоле, облученной электронами с энергией 2,5 МэВ, для различных доз. Для анализа данных по кинетике был использован феноменологический подход. Уравнения, используемые для описания процессов кинетики, включают эффективные константы скоростей реакции радикалов, которые соответствуют «наблюдаемым» изменениям внутреннего трения и структуры полимера. Рассчитаны значения констант, которые позволяют сделать важные выводы о реальной кинетике процессов при облучении полимера, и предсказать характер структурных изменений полимерного материала для различных доз облучения.

Процессы, происходящие при облучении в полимерных композитных материалах, могут иметь разную направленность в их различных структурных составляющих, а их конкуренция и взаимосвязь определяют эволюцию структуры, свойств и радиационную стойкость композита.

В целях установления влияния соотношений между скоростями радиационно-инициированных процессов в различных структурных составляющих композитов на эволюцию их структуры и свойств и описания кинетики структурных превращений в процессе и после облучения изложено общее описание радиационных процессов деструкции-сшивания и изменения параметров внутреннего трения в композитах при радиационных воздействиях [1–3].

Вызванные облучением изменения высот α - и α' -пиков на температурных зависимостях внутреннего трения определяются количеством, вносящих вклад в соответствующий релаксационный процесс свободных молекулярных сегментов, которое приближенно пропорционально разности степеней радиационной деструкции и радиационного сшивания макромолекул. Это обстоятельство позволяет связать кинетику внутреннего трения с кинетикой радиационных процессов сшивания – деструкции. В основу такого описания положены трековая модель радиационных повреждений в полимерах и феноменологическая теория кинетики структурных превращений при облучении.

В данной работе используется общий феноменологический подход с введением эффективных «наблюдаемых» параметров реакции в простые кинетические уравнения. Применимость

такого подхода оправдана тем, что кинетика внутреннего трения и процессов деструкции сшивания полимеров характеризуется одними и теми же эффективными параметрами. Использованные модельные представления не детализируют особенностей радиационно-химических превращений в различных структурных составляющих композитов, но позволяют описать направление эволюции дефектной структуры в процессе и после облучения композитного материала.

Теоретическая модель

Процессы сшивания и деструкции протекают параллельно, но в зависимости от вида полимера и условий облучения их скорости могут существенно различаться [4].

В данной работе будем считать, что процессы, связанные со сшиванием макромолекул, вызваны разрывом только С–Н-связей при облучении, а деструкция – разрывом С–С-связей. Кроме того, предположим, что все радикальные реакции могут иметь произвольный порядок $1 < n \leq 2$. Тогда уравнения, описывающие радиационно-стимулированные структурные изменения в полимерном композите в процессе облучения, имеют следующий вид:

$$\frac{dR_1}{dt} = G_1 \cdot \bar{P} - K_1 \cdot R_1^n, \quad (1)$$

$$\frac{dR_2}{dt} = G_2 \cdot \bar{P} - K_2 \cdot R_2^n, \quad (2)$$

где \bar{P} – средняя мощность дозы, которая определяется из соотношения $\bar{P} = \frac{P_{\text{умн}} \cdot \Delta t}{l}$; Δt –

время действия импульса ($\Delta t = 5 \cdot 10^{-6} c$); l – промежуток между импульсами ($l \approx 5 \cdot 10^{-3} c$); G_1 и G_2 – радиационные химические выходы радикалов; K_1, K_2 – константы рекомбинации; R_1, R_2 – концентрации радикалов. В выражениях (1), (2) учитывается, что константы K_1, K_2 малы и мощность дозы заменяется на среднюю мощность дозы в импульсе. Для начала рассмотрим уравнения, описывающие радиационно-стимулированные структурные изменения в полимерном композите после облучения:

$$\frac{dR_1}{dt} = -K_1 \cdot R_1^n, \quad (3)$$

$$\frac{dR_2}{dt} = -K_2 \cdot R_2^n. \quad (4)$$

Для нахождения концентрации радикалов необходимо уравнения (3), (4) проинтегрировать от момента времени выключения пучка электронов θ до t – момента времени после выключения пучка. Тогда полученные соотношения будут иметь следующий вид:

$$\int_{\theta}^t R_1^n dt = - \int_{\theta}^t K_1 dt, \quad (5)$$

$$\int_{\theta}^t R_2^n dt = - \int_{\theta}^t K_2 dt. \quad (6)$$

Проинтегрировав (5), (6), получим концентрации радикалов следующего вида:

$$R_1(t) = \frac{R_1(\theta)}{\left[1 + K_1(n-1) \cdot R_1^{n-1}(\theta) \cdot (t-\theta)\right]^{\frac{1}{n-1}}}, \quad (7)$$

$$R_2(t) = \frac{R_2(\theta)}{\left[1 + K_2(n-1) \cdot R_2^{n-1}(\theta) \cdot (t-\theta)\right]^{\frac{1}{n-1}}}. \quad (8)$$

Число событий деструкции и сшивания за время $t - \theta$ после выключения пучка определяется соотношениями

$$n_1(\vartheta, t) = \int_{\theta}^t R_1^n dt = R_1(\vartheta) - R_1(t), \quad (9)$$

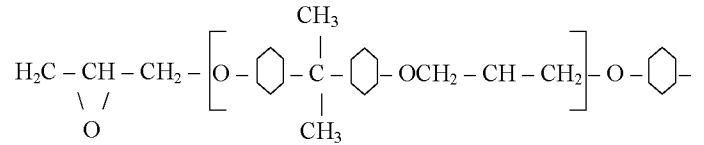
$$n_2(\vartheta, t) = \int_{\theta}^t R_2^n dt = R_2(\vartheta) - R_2(t). \quad (10)$$

Так как изменение высот пиков пропорционально разности числа актов деструкции и сшивания макромолекул, приводящих к изменению количества подвижных сегментов в свободном и связанном полимере, справедливо следующее соотношение:

$$n_1 - n_2 = \frac{\int_{\theta}^t K_1 \cdot R_1^n - \int_{\theta}^t K_2 \cdot R_2^n}{R_1(\theta)} - \frac{R_1(\theta) - R_2(\theta)}{\left[1 + K_1(n-1) \cdot R_1^{n-1}(\theta) \cdot (t-\theta)\right]^{\frac{1}{n-1}}} + \frac{R_2(\theta)}{\left[1 + K_2(n-1) \cdot R_2^{n-1}(\theta) \cdot (t-\theta)\right]^{\frac{1}{n-1}}}. \quad (11)$$

Объект исследования

Объектом исследования служила к эпоксидная смола, химическая формула которой выглядит следующим образом:



Выбор данного полимера неслучаен, так как эпоксидная смола широко применяется как эффективный диэлектрик в электротехнике. А также является связующим в большинстве классов композитных материалов.

Методика эксперимента

Исследованы температурные зависимости внутреннего трения для эпоксидной смолы в процессе и после облучения различными дозами высокоэнергетических электронов. Образцы для измерения внутреннего трения на установке с крутильными колебаниями образца имели форму прямоугольных параллелепипедов длиной 50 мм, шириной 5 мм и заданной толщиной. Толщина образцов эпоксидной смолы была равна 1 мм. Облучение образцов проводилось на ускорителе ЭЛУ-4 дозами D 3 и 6 МГр со временем облучения t 2000 и 400 с соответственно, плотность тока

$j = 1 \frac{\text{мкА}}{\text{см}^2}$. Мощность дозы электронного облучения составляла 2 кГр/с.

Экспериментальное исследование кинетики внутреннего трения в эпоксидной смоле

На рис. 1, 2 представлены графики зависимости внутреннего трения, измеренные через различные промежутки времени с момента окончания облучения, для значений поглощенных доз

$D = 3$ и 6 МГр. В данной эпоксидной смоле элементами, рассеивающими энергию механических колебаний в процессах α -релаксации, являются объемные сегменты макромолекул, способные совершать термически активированные перемещения в поле внешних напряжений. Основной α -пик обусловлен размораживанием

Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения в эпоксидной смоле после облучения электронами. $D = 3$ МГр

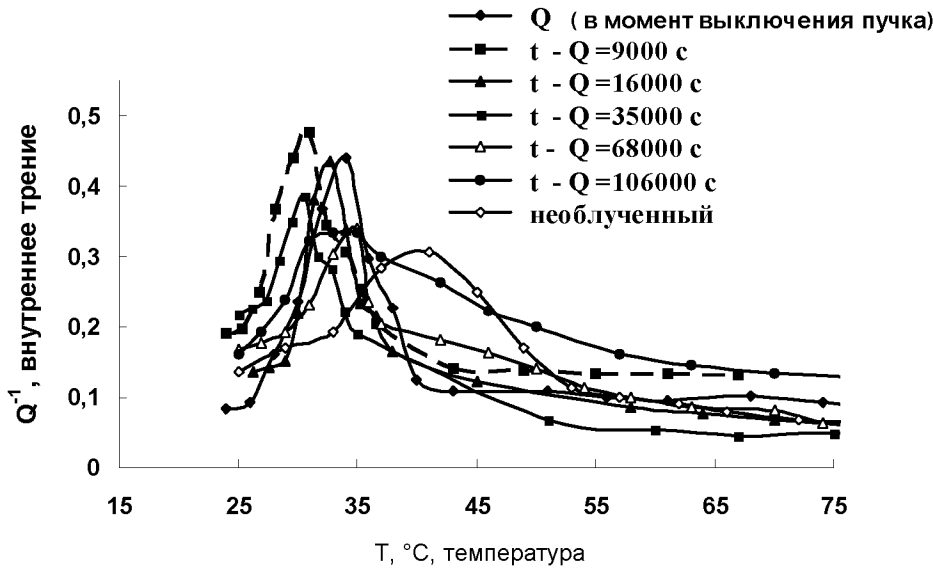
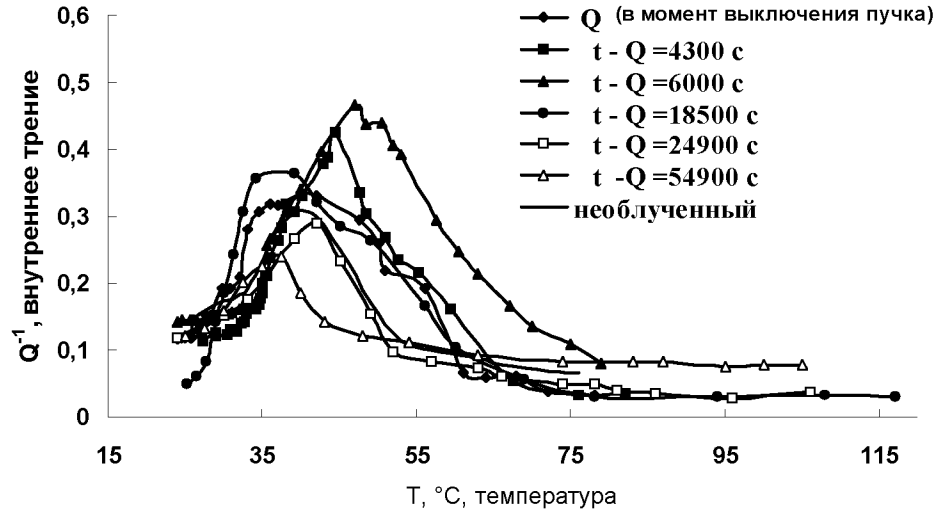


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения в эпоксидной смоле после облучения электронами. $D = 6$ МГр

сегментальной подвижности в полимерной матрице композита и определяет температуру перехода полимерного связующего из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Для образцов эпоксидной смолы, облученной дозой $D = 3$ МГр, на кривой 2, соответствующей измерению температурной зависимости внутреннего трения, через $t = 4300$ с после облучения наблюдается значительный рост высоты пика по сравнению с

необлученным образцом 1 ($t=0$). Однако уже через время $t = 18500$ с с момента облучения высота пика значительно уменьшается. Следовательно, в данном образце сначала происходила деструкция, которая затем сменилась сшиванием. В образцах, облученных дозой $D = 6$ МГр, происходят аналогичные процессы, с момента времени $t = 16000$ с деструкция сменяется сшиванием.

Результаты исследования

Выражение (11) использовалось нами для вычисления констант $K_1, K_2, R_1(\vartheta), R_2(\vartheta)$ исходя из экспериментально определенной зависимости высоты α -пиков внутреннего трения от времени, прошедшего после облучения полимера.

Радиационно-химические выходы G_1 и G_2 определялись из условий сшивки численных решений уравнений (1), (2) при $t = \vartheta$ с найденными значениями $R_1(\vartheta)$ и $R_2(\vartheta)$.

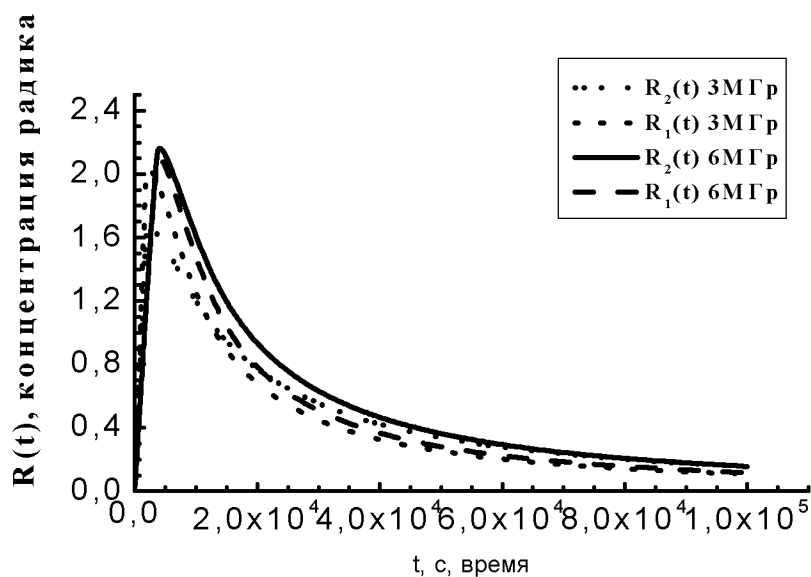
Вычисленные константы позволяют описать кинетику процессов деструкции и сшивания полимера в процессе и после облучения полимер-

ного материала в том диапазоне доз, в котором сохраняется механизм этих процессов.

Исходя из полученных значений констант можно рассчитать кинетику изменения радикалов двух типов – $R_1(t), R_2(t)$ и разность числа событий деструкции и сшивания $n_1(t) - n_2(t)$ в процессе и после облучения эпоксидной смолы для любой дозы облучения в исследованном интервале доз.

На рис. 3 изображены расчетные зависимости от времени накопления и гибели радикалов, связанных с разрывом С–С (индекс 1) и С–Н-связей (индекс 2), в процессе и после облучения электронами.

Рис. 3. Зависимость концентрации радикалов от времени в процессе и после облучения



Таким образом, экспериментально исследованы процессы механической релаксации до и после облучения различными дозами высокоэнергетических электронов в эпоксидной смоле. Изучена кинетика радиационно-иницированных структурных превращений в эпоксидной смоле. Разработана математическая модель, которая адекватно описывает основные особенности кинетических процессов в полимерных композитных материалах в процессе и после облучения электронами. Вычислены радиационный химический выход, эффективные константы рекомбинации, концентрации радикалов.

Полученные данные могут быть использованы для расчета констант, характеризующих кинетику радиационно-иницированных структурных превращений в полимерном материале, а также для предсказания поведения материала в различных условиях облучения, в том числе

в технологических экспериментах по модификации свойств и созданию новых материалов на основе полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайкин Ю.А., Козтаева У.П., Рябикин Ю.А., Заичварова О.В., Широкая Н.А. Исследование кинетики рекомбинации свободных радикалов в стеклотекстолите, облученном электронами // Материалы 3-й международ. конф. «Ядерная и радиационная физика». Алматы, 2001. Т. 2. С. 226-233.
2. Зайкин Ю.А., Потанин А.С., Козтаева У.П. Кинетика радиационных превращений и эволюция структуры полимерных композитов, облученных электронами // Вестник КазНУ. Сер. физ. 2001. № 2(11). С. 56-65
3. Zaykin Yu.A., Koztaeva U.P. Non-Linear Effects in Polymer-Based Composite Materials Irradiated by High-Energy Electrons // Проблемы эволюции открытых систем. Алматы: Комплекс, 2001. Вып. 3. С. 63-68.
4. Зайкин Ю.А. Прикладные направления радиационной физики твердого тела: Учебное пособие. Алматы: «Казак Университет», 1998. 53 с.

Резюме

Энергиясы 2,5 МэВ электрондармен әртүрлі дозада импульсті түрде сәулелендірілген эпоксидтік шайыр ішкі үйкелісінің температураға байланысы эксперименталдық түрде зерттелінген. Кинетикалық берілгендерді талдау үшін феноменологиялық жол қолданды. Кинетика процесін сипаттау үшін қолданылатын теңдеулер ішкі үйкеліс пен полимер құрылымының «бақыланытын» өзгерулеріне сәйкес келетін радикалдардың реакция жылдамдығының эффективті тұрақтыларынан тұрады. Әртүрлі дозаларда сәулелендірілген полимердегі нақты кинетикалық процестер туралы маңызды қорытынды жасауға мүмкіндік беретін және полимерлі материалдың құрылымдық өзгеруінің сипатын болжайтын тұрақтылардың мәні есептелінген.

Summary

Temperature dependences of internal friction are experimentally studied in epoxy irradiated by 2,5 MeV pulse electron beam to different doses. In this work, the general phenomenological approach is realized by introduction of the effective “observed” parameters into the simple kinetic equations. Experimental data on kinetics of structural transformations in epoxy are interpreted on the base of analytical solutions of differential equations for free radical accumulation during and after irradiation subject to the pulse irradiation mode of radical recombination.

*Казахский национальный
университет им. аль-Фараби,
г. Алматы*

Поступила 9.02.07г.