

УДК 538.95:539.124.04:678.06

А.Д. МУРАДОВ

ВОЗДЕЙСТВИЕ МЕХАНИЧЕСКОЙ НАГРУЗКИ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ

Исследовано влияние комплексного воздействия высокогенеретических электронов, механической нагрузки и температуры (T) на полиимидные пленки. Установлено, что при $T = 293 - 450$ К и дозах облучения $20 - 40$ МГр действие механической нагрузки вызывает почти одинаковую деформацию ($\epsilon_{l\max}$) необлученных и облученных образцов; при $T = 450 - 550$ К происходит резкое усиление деформации пленок и изменение характера их зависимостей, а также изменения химического состава. Значение $\epsilon_{l\max}$ исходного образца практически линейно возрастает с температурой, достигая почти 10-кратного значения, а у облученных пленок характер изменений $\epsilon_{l\max}(T)$ имеет более сложный характер и значение его возрастает ~ 4 раза. При $T > 500$ К деформация достигает своих предельных значений.

Введение

Воздействие различных видов радиации на полимерные материалы приводит к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физических и химических свойств. При этом одной из основных задач является установление природы создания и эволюции дефектной структуры, связи радиационно-индукционной дефектности с изменением свойств материалов. Такие исследования, прежде всего, вызваны практическим интересом, который обусловлен необходимостью решения проблем повышения надежности работы приборов и устройств, работающих в поле радиации, а также перспективностью радиационных технологий, позволяющих обеспечить направленную модификацию свойств материалов.

Образование радикалов в полимерах при облучении [1] происходит как при диссоциации возбужденных состояний макромолекул, так и в результате вторичных реакций радикалов, горячих атомов и ионов. Генерация возбужденных электронных состояний (синглетных и триплетных) макромолекул при поглощении энергии ионизирующего излучения может происходить как при прямом возбуждении так и за счет энергии, выделяющейся при рекомбинации зарядов. При этом энергия локализуется преимущественно на химических группах с низколежащими возбужденными уровнями или со значительным сродством к электрону или протону в процессе передачи энергии и зарядов.

Рост концентрации макрорадикалов в полимерах в зависимости от поглощенной дозы излучения при низких температурах происходит до определенного значения. При некоторой дозе она достигает своего максимального значения и со-

ставляет порядка $10^{19} \div 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и зависит от природы полимера [1].

В общем случае под действием излучения возможно образование радикалов с самой различной структурой. Однако в подавляющем большинстве при низких температурах стабилизируются только свободные радикалы, возникающие в результате разрыва C-H - связи. На диффузию атома H из «клетки» при разрыве C-H – связи мало влияют свойства твердой фазы. Поэтому этот процесс становится достаточно вероятным.

Облучение полимеров (в зависимости от их природы и температуры облучения) сильно влияет на процессы сшивания, деструкции, образования химически ненасыщенных связей и газообразных продуктов. В результате происходит разрыв химических связей C-C в основной и боковой цепи макромолекулы, а также связей C-O, C-N, C-F, C-Cl, Si-C, C-S. Для большинства изученных к настоящему времени полимеров установлена характерная закономерность между поведением полимера под действием излучения и его строением. Полимеры деструктируются, если в их молекулах атомы водорода, находящиеся около атома углерода, заменены на какие-либо другие группы. В случае, если каждый атом углерода цепи имеет хотя бы по одному атому водорода, то тогда преобладает структурирование. На радиационно-химические превращения полимеров, протекающие с участием радикалов, вклад этих процессов различен. Он зависит от вероятности диссоциации тех или иных связей.

Необходимо иметь в виду, что облучение полимеров приводит не только к образованию макрорадикалов, но и к возникновению низкомолекулярных свободных радикалов. При распаде C-

Н – связи образуется атомарный водород или метильные радикалы, а при разрыве C–CH – связи – радикальные фрагменты боковых групп. На образование макрорадикалов влияют реакции атомов водорода, поскольку диссоциация C–H – связи является преобладающей реакцией при облучении многих водородосодержащих полимеров. В работе [2,3] подчеркивается, что наиболее значительные структурные изменения свойств полимерных материалов обусловлены необратимыми процессами структурирования и деструкции. Оба этих процесса обычно осуществляются одновременно. Однако преобладание одного из них зависит от структуры полимера, характера присутствующих веществ в системе и условий облучения.

Так, в работе [4–6], были проведены исследования по изучению влияния электронного облучения на механическую прочность следующих полимерных пленок: фениловая, полиэтилентерефталатная, фторопластовая и полиимидная. Оказалось, что наименьшую радиационную стойкость среди перечисленных материалов имеет фторопластовая пленка, которая после облучения дозой 10^7 Гр разрушается без усилия. По сравнению с фторопластовой пленкой более прочной и стойкой к электронному излучению оказалась полиэтилентерефталатная. При облучении дозой 1 МГр пленка становится хрупкой, а при дозе $3 \cdot 10^7$ Гр наблюдается уменьшение предела прочности в 8 раз. Облучение дозой 10^8 Гр приводит к тому, что пленка разрушается под пучком. Фениловая пленка после облучения дозой 5 МГр имела некоторое увеличение прочности и уменьшение деформации, т.е. в этом случае скорость сшивания разорванных цепей макромолекул превалировала над скоростью деструкции. Увеличение дозы облучения до 500 МГр приводило к возрастанию скорости деструкции и тем самым к уменьшению прочности полимера. Из рассмотренных пленок наиболее радиационно стойкой оказалась полиимидная. Облучение ее до поглощенной дозы 100 МГр не оказывается заметно на ее механических характеристиках.

Авторы [1–4] возрастание стойкости полимеров к воздействию электронного облучения связывают с существованием в указанных структурах бензольных колец. Обладание защитного эффекта у сложных полимеров к действию радиационного излучения связано с процессом внутреннего переноса энергии. Бензольное ядро макромолекул, возбужденное до синглетного состояния, рассеивает эту поглощенную энергию в

виде флуоресценции в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Методика эксперимента

Исследовано влияние комплексного воздействия высокоэнергетических электронов, механической нагрузки и температуры на полиимидные пленки различной толщины: 30, 100 и 130 мкм. Пленки предварительно облучались электронами на воздухе на линейном ускорителе ЭЛУ-6 с энергией 2 МэВ и дозами (D) = 1; 5; 10; 20; 30; 40; 100 МГр с последующим одноосным механическим растяжением при температурах от 293 до 593 К на усовершенствованной автоматизированной компьютеризированной установке на основе разрывной машины РМУ-0,05-1.

Результаты эксперимента и их обсуждения

В Табл. 1 представлены зависимости воздействия напряжения $\sigma_{\text{разр}}$ и относительного удлинения $\epsilon_{l \max}$ облученных ПИ-пленок от дозы при различных значениях температуры. Базовое разрывное напряжение $\sigma_{\text{разр}}$ определялось для необлученных пленок при нормальных условиях и принималось за 100%.

Из табл. 1 видно, что заметное влияние температуры и электронного облучения на деформацию пленки проявляется для доз до 40 МГр. Так при температуре $T = 293$ К и дозе облучения $D = 20$ и 40 МГр предельная величина относительного удлинения $\epsilon_{l \max}$ достигает 30 – 40%, а разрывное напряжение $\sigma_{\text{разр}}$ увеличивается на 15–25% от своего первоначального значения. При $T = 373$ К величина $\epsilon_{l \max}$ для $D = 20$ и 40 МГр соответственно равна 35 и 33 %, а $\sigma_{\text{разр}}$ достигает своего максимума (100%). В то же время у необлученного образца для $D = 5$ МГр разрывное напряжение не превышает 95% от исходного.

Таблица 1. Зависимость относительного удлинения $\epsilon_{l \max}$ и разрывного напряжения $\sigma_{\text{разр}}$ ПИ-пленки от дозы электронного облучения D при различных температурах T

T, K	$\epsilon_{l \max}, \%$ $\sigma_{\text{разр}}, \%$	D, МГр				
		0	5	20	40	100
293		7/100	6/100	36/115	29/125	27/130
373		8/95	8/95	36/100	32/100	29/110
423		9/90	8/90	35/90	33/90	30/80
473		12/90	10/90	36/90	35/90	31/55
493		23/90	18/90	40/85	36/80	30/50
513		41/90	35/90	42/80	37/80	31/45
533		61/90	47/90	43/75	39/75	32/40
553		69/85	58/85	45/75	54/70	33/35
573		78/80	66/80	48/75	59/65	34/30

Таким образом в температурном интервале 293 - 373 К и дозах облучения 20 - 40 МГр наблюдаются процессы одновременного увеличения пластичности пленки и ее упрочнения, сохраняющиеся длительное время. Это связано с особенностью сетчатой структуры матрицы полииамида и ее способностью к существенной автогенерации поврежденных электронами участков цепи макромолекулы для доз и температур, не являющиеся критическими, в особенности для самого бензольного кольца.

Рис. 1 иллюстрирует влияние температуры на пластические свойства исходной и облученной (20 МГр) ПИ - пленок.

При $T = 300 - 450$ К это действие оказываеться почти одинаково для обоих образцов и оно невелико, затем при $T = 450 - 550$ К деформация пленок резко усиливается. Здесь возрастание ϵ_{max} для исходного образца носит практически линейный характер, достигая почти 10 - кратных значений, тогда как для облученной пленки характер изменений ϵ_{max} более пологий и возрастание наблюдается только в 4 раза. При $T > 500$ К деформация для обоих образцов достигает своих предельных значений. Во всем исследуемом интервале температур ($\Delta T = 300$ К) значения $\sigma_{\text{разр}}$ для необлученного и облученного образцов постепенно снижаются и к 573 К составляют 20 и 40 %, соответственно. Для облученного образца воздействие высоких температур, по-видимому, заключается в ингибировании процессов сшивания (циклизации), что, соответственно, снижает прочность полимера.

Значения молекулярного веса полимера определялись по характеристической вязкости ра-

створа в феноле при комнатной температуре.

Установлено, что облучение дозой 100 МГр приводит к снижению молекулярного веса в 2,5 раза по сравнению с необлученными образцами и к уменьшению предела прочности.

Элементный анализ необлученных и облученных полимерных пленок показал, что с увеличением дозы облучения содержание углерода (n) уменьшается с 69,36 % до 68,32 %, а водорода — с 3,49 % до 3,00 %, в то время для кислорода происходит увеличение n с 27,15 % до 28,53 %.

В большинстве полимеров кислород замедляет или полностью подавляет процесс образования пространственной сетки. Поэтому уменьшение предела прочности полииамидных пленок при облучении связано с увеличением содержания в них кислорода.

Облучение полииамидов электронами приводит к возрастанию процессов химической эрозии поверхности пленок и объемных процессов газообразования, а также гель - фракции, образованию сферолитических молекулярных образований, что в совокупности с деструкцией и сшиванием молекулярных связей формируют механо - термические свойства полимера.

Произведенный анализ ИК-спектров полииамидов полос поглощения 720, 1380 cm^{-1} (C-N группа в имидном цикле), 1775 cm^{-1} (C=O группа в имидном цикле) показал, что облучение увеличивает интенсивность спектра в 2-6 раз и существенно расширяет ширину полос.

ИК-спектры были измерены в институте химических наук НАН РК на ИК-спектрометре NICOLET 5700 для необлученной и облученной полииамидных пленок (рис.2, 3). Наиболее инфор-

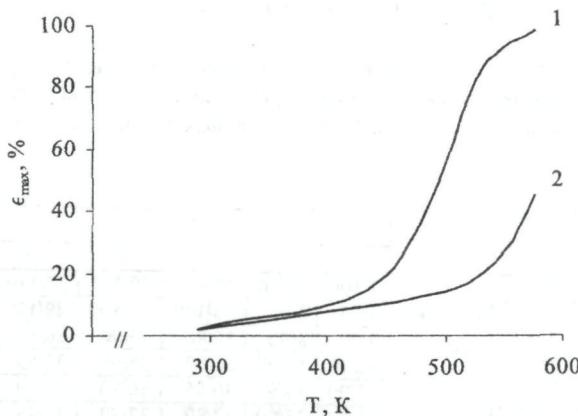


Рис. 1. Зависимость деформации (ϵ_{max}) необлученной (1) и облученной ПИ - пленки дозой D = 20 МГр (2) от температуры (T)

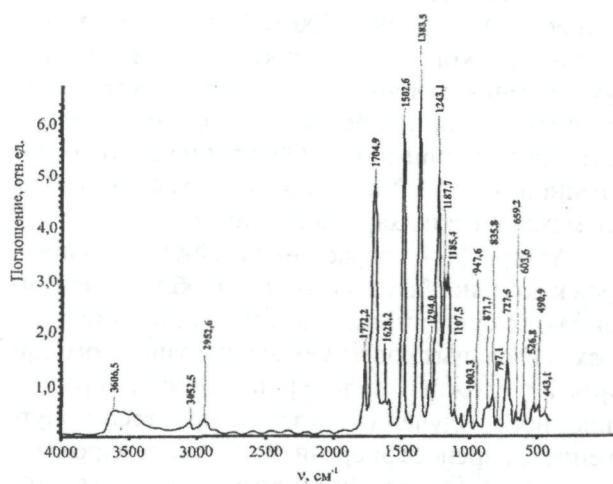


Рис. 2. ИК-спектр необлученной полииамидной пленки

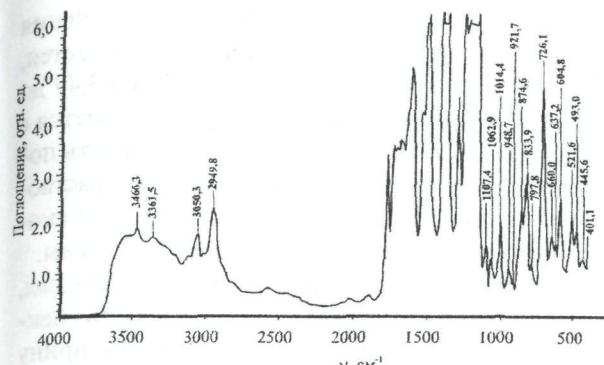


Рис. 3. ИК-спектр полиимидной пленки облученной электронами энергией 2 МэВ дозой 40 МГр

мативные линии лежат в интервалах $500 - 1100 \text{ см}^{-1}$ и $1700 - 3500 \text{ см}^{-1}$ (см. рис. 2 и 3, табл. 2).

В первом интервале наиболее выражено содержание замещенных бензольных колец ПИ-пленок. Во втором интервале от 1700 до 3500 см^{-1} характерно содержание ассоциированных групп ПИ. Увеличение интенсивности свидетельствует об увеличении содержания радикалов с образованием водородных связей. Изменение интенсивности полос поглощения в полимере (рис. 2 и 3, табл. 2) под действием облучения вызвано

протеканием конкурирующих процессов: формированием циклов с участием атомов азота и образованием окислов азота [7].

ЭПР-спектры полимерных образцов снимались на модуляционном спектрометре ESP 300 E фирмы «BRUKER» (Германия) в ИЯФ НЯЦ РК. Исследование спектров производилось путем изменения напряженности магнитного поля при фиксированном значении частоты v . Наблюдение явления электронно-парамагнитного резонанса заключалось в регистрации поглощаемой высокочастотной энергии [8].

На одном и том же образце облученной электронами полиимидной пленки было установлено, что величина ширины линии ΔH_{pp} возрастает на 0,38 мТл, при изменении амплитуды модуляции магнитного поля с 0,6 на 1,6 мТл, свидетельствуя о его модуляционном уширении. В тоже время это изменение не влияет на величину g -фактора. Он остается постоянным. Поэтому для серийных измерений была выбрана амплитуда модуляции 6,15 мТл, которая не искажает форму сигнала ЭПР.

В табл. 3 представлены результаты измерений спектров ЭПР полиимидных пленок, необлучен-

Таблица 2. Увеличение интенсивности ИК-спектра для полиимидной пленки, облученной электронами энергией 2 МэВ и дозой 40 МГр по сравнению с необлученной

Химические соединения	Область частот, см^{-1}	Увеличение интенсивности, раз
Обертоны бензольных колец ПИ	443,1	2
	490,9	2,8
	526,8	3,6
	603,6	3,4
	660	3,5
Алифатические группы	726	3,3
Замещенные бензольные кольца ПИ	797,1	3,3
	835,8	3,7
	871,7	3,7
	947,6	4
Лактонные группы	1772,2	2,5
Ассоциированные карбоксильные группы ПИ	3052,5	6,7
Ассоциированные группы $=\text{N}-\text{H}, -\text{NH}_2$ ПИ	3361,5 и 3466,3	3,8

Таблица 3. Влияние облучения ускоренными электронами и внешней нагрузки на параметры ЭПР сигнала ПИ-пленок

Наименование образца	Масса образца, мг	Мощность, мВт	Ампл. модуляции, мТл	Ширина линии ΔH_{pp} мТл	Значение g -фактор
исходный	43	3,99	6,15	0,925	2,00824
эксперимент	26,3	3,99	6,15	0,930	2,00791

ченной и неразорванной (исходная) и облученной ускоренными электронами и подвергнутой растяжению до разрыва (эксперимент).

Из Табл.3 следует, что параметры сигнала ЭПР не зависят от действия внешней нагрузки после облучения. Ширины линий ΔH_{pp} соответственно равны 0,925 мТл и 0,930 мТл, а g-фактор - 2,00824 и 2,00791.

На Рис.4 показана зависимость интенсивности ЭПР-сигнала (концентрации парамагнитных центров) от $v = 1/\lambda$, где λ – длина волны.

Видно, что спектр ЭПР определяется радикалами, связанными с ассоциированными группами $=N-H$, $-NH_2$ линейного типа. Концентрация таких радикалов возрастает в результате действия внешней нагрузки до разрыва пленки (Рис.4а и 4б), что сказывается на возрастании амплитуды ЭПР-сигнала с $3 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$. Воздействие электронного облучения на полиимидные пленки с последующим их нагружением механической нагрузкой вызывает смещение линии спектра с $3475,0 \text{ см}^{-1}$ до $3512,5 \text{ см}^{-1}$ с одновременным уменьшением амплитуды сигнала с $6 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^3$ (Рис. 4 в и 4г), т.е. происходит уменьшение концентрации радикалов вышеуказанных групп $=N-H$, $-NH_2$ до их полного исчезновения и образования новых, вызванных воздействием электронного облучения. Это означает, что представленные на Рис. 4 изменения ЭПР - спектра отражают переход радикалов ПИ-пленок от одного вида к другим, вследствии действия внешней нагрузки и электронного облучения. Причем этот переход сопровождается полным исчезновением радикалов первого типа и образованием новых.

Установлено, что в температурном интервале 293 – 373 К и дозах облучения 20 – 40 МГр наблюдаются процессы одновременного увеличения пластичности пленки и ее упрочнения, сохраняющиеся длительное время. В интервале $T=300 - 450$ К действие механической нагрузки вызывает почти одинаковую деформацию ($\varepsilon_{l_{max}}$) необлученных и облученных образцов. В интервале $T=450 - 550$ К происходит резкое усиление деформации пленок и изменение характера зависимостей как у исходного так и облученного образцов. Значение $\varepsilon_{l_{max}}$ исходного образца практически линейно возрастает с температурой, достигая почти 10-кратного значения, а у облученных пленок характер изменений $\varepsilon_{l_{max}}(T)$ имеет более сложный характер и значение его возрастает ~ 4 раза.. При $T > 500$ К деформация необлученных и облученных образцов достигает своих предельных значений.

Получено, что с увеличением дозы облучения содержание углерода и водорода уменьшается, соответственно, с 69,36 % до 68,32 % и с 3,49 до 3,00 %, в то время как кислород увеличивается с 27,15 % до 28,53 %. Радиационная стойкость полимеров существенно зависит от наличия растворенного в них молекулярного кислорода и скорости его поступления из окружающей среды.

Произведенный анализ ИК-спектров показал, что облучение увеличивает интенсивность спектра в 2-6 раз и существенно расширяя ширину полос. Такое поведение полиимидных соединений объясняется образованием водородных связей. Изменение интенсивности полос поглощения под действием облучения вызывается протеканием конкурирующих процессов: формированием циклов с участием азота и образованием окислов азота.

ЭПР-спектры показали, что концентрация радикалов, связанных с ассоциированными группами $=N-H$, $-NH_2$ линейного типа, возрастает в результате действия внешней нагрузки до разрыва пленки, вызывая возрастание амплитуды ЭПР-сигнала с $3 \cdot 10^3$ до $5 \cdot 10^3$. Воздействие электронного облучения на полиимидные пленки с последующим их нагружением механической нагрузкой вызывает смещение линий спектра с $3475,0 \text{ см}^{-1}$ до $3512,5 \text{ см}^{-1}$ с одновременным уменьшением амплитуды сигнала с $6 \cdot 10^3$ до $4 \cdot 10^3$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972. – 328 с.
2. Милинчук В.К., Клиншинт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. – 264 с.
3. Nishira T., Nishiyama S., Okada T. Creep behavior of an epoxy resin and an epoxy-Based FRP in condition of simultaneous supply of radiation and stress at cryogenic temperatures // JAERI-Conf.- 1995, № 95-020. - С.55-61.
4. Кожамкулов Б.А. Радиационные эффекты изменения механических свойств полимеров и композитов. - Алматы: Гылым, 1997. - 143с.
5. Купчишин А.И., Воронова Н.А., Ковтунец В.А., Омарбекова Ж., Бахтыбеков К.С., Таипова Б.Г., Герасименко Н.Н. Механотермические свойства полимерных пленок, облученных релятивистскими электронами // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России; №2. - М. – 2005. – 34-38 с.
6. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Исаков Р.М., Абилова М. Физико-механические и оптические свойства полиимидных материалов и их композиций // Труды 5-й международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (28 июля-4 августа, 2006, Томск). - С. 342-346.
7. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Издатинлит, 1963. - 489 с.

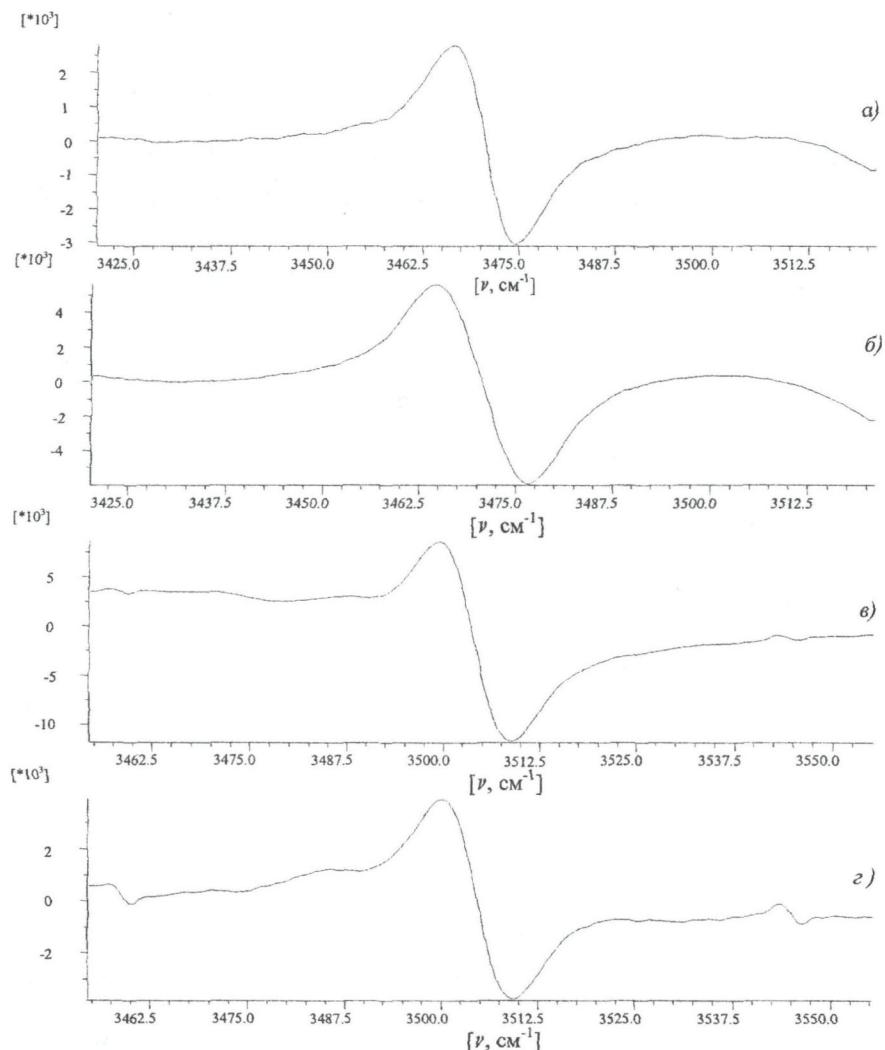


Рис. 4. ЭПР-спектры полиимидных пленок: а) необлученной и неразорванной; б) необлученной и подвергнутой растяжению до разрыва; в) облученной электронами дозой 50 кГр и подвергнутой растяжению до разрыва; г) облученной электронами дозой 500 кГр и подвергнутой растяжению до разрыва

8. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. – Новосибирск: Изд-во СО АН СССР, 1962. – 240 с.

Резюме

Жоғарыэнергетикалық электрондардың комплексі өсерлесуінің полиимидті қабыршақтың механикалық жүктемесі мен температурасына әсері зерттелді. Мұнда $T = 293 - 450\text{ K}$ және сөулелуе дозасы 20-40 МГр болғандағы механикалық жүктеменің сөулеленген және сеулеменбекен үлгілерге әсері кезінде бірдей деформация ($\varepsilon_{1\max}$) болатындығы анықталды. $T = 450 - 550\text{ K}$ кезінде қабыршақтың деформациясы мен оның тәуелділігі мен сипатының өзгерісі бірден үдегіледі, сондай-ақ химиялық

құрамы да өзгереді. Бастапқы үлгі $\varepsilon_{1\max}$ мәні температураның сызықты түрде арта отырып, он еселі мәнге жетеді, ал сөулеленген қабыршақта $\varepsilon_{1\max}(T)$ өзгеруі

күрделі сипатқа ие және оның мәні 4 есеге артады. $T > 500\text{ K}$ кезінде деформация өзінің шекті мәніне жетеді.

Summary

Complex influence of high-energy electrons, mechanical loading and temperature on polyimide films are investigated. It is established that at $T = 293 - 450\text{ K}$ and irradiation doses of 20 – 40 MGr action of mechanical loading causes almost identical deformation ($\varepsilon_{1\max}$) for non-irradiated and irradiated samples. At $T = 450 - 550\text{ K}$ there is a sharp strengthening of films deformation and character change of their dependences, and also chemical compound changes. Value $\varepsilon_{1\max}$ of the initial sample almost linearly increases with temperature, reaching 10-fold value. For the irradiated films character of changes $\varepsilon_{1\max}(T)$ has more difficult behavior and its value increases ~ in 4 times. At $T > 500\text{ K}$ deformation reaches the limiting values.

Казахский Национальный
университет им. аль-Фараби

Поступила 23.10.08