

References

1. Zimin S.P., Zimin D.S., Ryabkin Yu., Bragin A.N. Electron Irradiation Influence on Porous Silicon Electrical Parameters // Phys. Stat. Sol. (a). — 2000. — Vol. 182. — P. 221.
2. Kostishko B.M., Guseva M.B. et al. // Phys. Low-Dim. Struct. — 1999. — № 7/8. — P. 9—14.
3. St. Borin et al. // J. Appl. Phys. — 2003. — Vol. 93. — № 8. — P. 1—4.
4. Kashkarov P.K. Unusual properties of porous silica // Soros' Educational Journal. — 2001. — № 1. — P. 102—107.

УДК: 539.21:539.12.04

Внутреннее трение в облученных твердых полимерах**Internal friction in irradiated hard polymer**

Алиев Б.А.

Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы (Bahodir.Aliev@kaznu.kz)

Мақалада электрондық сәулелену кезіндегі құрылымдық өзгерісті ішкі үйкеліс әдісімен зерттеу мүмкіндігі келтірілген. Бұл әдістің көп ақпарат беретіндігі көрсетілген және қатты полимерлердегі деструкция және түзілу процестерінің талдауларының басқа әдістерімен салыстыру жүргізілген.

In work is presented possibility of the study of the structured change electronic irradiation by method of internal friction. It is shown informatization given method and is undertaking comparisons with the other methods of the analysis of the processes destruction and cross-linking in hard polymer.

Введение

Под внутренним трением (ВТ) в твердых телах понимается не вязкость, как в газах и жидкостях, а рассеяние упругой энергии механических колебаний, вызванное локальными атомными, тепловыми и магнитными перестройками в микрообъемах вещества. ВТ проявляется в виде нарушений закона Гука при очень малых деформациях (10^{-7} – 10^{-4}), которые приводят к двум типам потерь энергии: релаксационным и гистерезисным. Механические свойства твердых полимеров сильно зависят от условий испытания: скорости приложения нагрузки, температуры, величины деформации. При этом полимер может обнаруживать признаки стеклообразного хрупкого твердого тела, высокоэластичного каучука или вязкой жидкости, в зависимости от интервала температур или продолжительности действия силы при испытаниях. Полимеры обычно характеризуются термином «вязкоупругие материалы», подчеркивающим их промежуточное положение между вязкими жидкостями и упругими твердыми телами. При низких температурах или высоких частотах измерения полимер может быть стеклообразным материалом с модулем Юнга 10^9 – 10^{10} Н/м² и будет разрушаться или переходить в пластическое состояние при деформации более 5 %. При высоких температурах и низких частотах тот же полимер может быть каучукоподобным материалом с модулем 10^6 – 10^7 Н/м², причем он может накапливать большие удлинения (около 100 %) без остаточной деформации. При еще больших температурах при действии силы создаются необратимые деформации, и полимер ведет себя как высоковязкая жидкость.

Свободные радикалы, образующиеся в полимерных композитных материалах под действием ионизирующего излучения, рекомбинируют, а также участвуют в реакциях, приводящих к деструкции и сшиванию макромолекул в различных областях полимерного материала. Такие материалы не являются простой геометрической суммой их составляющих, включающих полимерное связующее, полимерный или неорганический наполнитель и другие возможные компоненты. Интенсивное межмолекулярное взаимодействие между составляющими открытой системы приводит к существенно неаддитивным структурным изменениям.

В свою очередь, структурные изменения, вызванные облучением, приводят к изменениям характеристик структурно-фазовых переходов, происходящих в различных областях полимерного компо-

зитного материала в разных или перекрывающихся температурных интервалах. Наиболее характерным для полимерных составляющих композитных материалов является структурный переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние, наблюдаемый, как правило, при температурах выше 100 °С.

Поскольку внутреннее трение имеет исключительно высокую чувствительность как к структурным переходам в полимерах, так и к воздействию ионизирующих излучений, то детальная информация о радиационно-иницированных процессах может быть получена из экспериментальных исследований механической релаксации в облученных композитах. При этом параметры внутреннего трения являются мерой деструкции–сшивания в полимере, а сигнал ЭПР — мерой концентрации свободных радикалов.

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

Для выяснения влияния соотношений между скоростями радиационно-иницированных 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].

Вызванное облучением изменение высот α - и α' -пиков на температурных зависимостях внутреннего трения определяется количеством свободных молекулярных сегментов, вносящих вклад в соответствующий релаксационный процесс, которое приближенно пропорционально разности степеней радиационной деструкции и радиационного сшивания макромолекул. Это обстоятельство позволяет связать кинетику внутреннего трения с кинетикой радиационных процессов сшивания–деструкции [2].

При облучении твердых полимеров, в частности, электронами образуются свободные радикалы, которые могут рекомбинировать и участвовать в реакциях, приводящих к деструкции и сшиванию макромолекул в различных областях полимерного материала. В свою очередь, структурные изменения, вызванные облучением, приводят к изменениям характеристик структурно-фазовых переходов, происходящих в полимерном материале в разных или перекрывающихся температурных интервалах. Наиболее характерным для полимерных составляющих композитных материалов является структурный переход из стеклообразного в высокоэластичное состояние (α -переход), наблюдаемый, как правило, при невысоких температурах (выше 100 °С).

В работах [3, 4] были исследованы с помощью УФ- и ИК-спектроскопии структурные изменения, которые появляются после облучения эпоксидной смолы, отвержденной ароматическими аминами. Получены модификации системы на основе эпоксидной смолы при помощи дополнительно произведенных изменений в соответствующих пропорциях состава. Наблюдается образование карбонильных, перекисных и дифенильных этиленовых групп, катионов дифенила этила и радикалов. Предполагается, что за образование этих групп ответственны радиационные процессы.

Основные характеристики отвержденной эпоксидной смолы, определяющие ее тепловые и механические свойства (модули упругости в высокоэластичном и застеклованном состояниях, предел ползучести, ударная вязкость при изломе, температура стеклования), получены в работе [5], в которой описана также методика этих измерений. Установлена связь между этими характеристиками и параметрами, определяющими структуру сетки: функциональностью сшивков и молекулярной массой отрезков цепей между сшивками.

Для описания кинетики релаксации модуля Юнга ориентированных полимеров авторами [6] предложено уравнение аррениусовского типа, модифицированное для случая измерений в широком диапазоне температур. Уравнение связывает температурно-временную зависимость модуля Юнга высокоориентированных полимеров в области от 100 К до температуры плавления, а также изотропных и слабоориентированных полимеров между температурами релаксационных переходов. Предлагаемый подход сопоставляется с традиционным описанием релаксации модуля на основе спектра времен релаксации.

В полимерных композитных материалах с активным наполнителем появляется новый сегментальный переход (α' -переход) по аналогии с «чистыми» полимерами [6]. Тем не менее этот переход отсутствует у исходного полимера и наблюдается только в присутствии наполнителя.

Таким образом, из приведенного краткого обзора видно, что экспериментальные данные по внутреннему трению в облученных полимерах крайне немногочисленны, несмотря на их практическую значимость для детального описания структурных изменений в полимерах в процессе и после облучения. Восполнение этого пробела в исследовании процессов рассеяния упругой энергии в композитных полимерных материалах позволит в значительной мере устранить проблему описания эволюции структуры и свойств при внешних воздействиях, связанную с отсутствием детальной информации о процессах, протекающих в различных структурных составляющих композитов.

Для определения механизмов и получения количественных характеристик радиационной деструкции и структурирования в различных структурных составляющих и переходных областях полимерных композитных материалов, а также их кинетики и выявления влияния этих процессов на параметры структурно-фазовых переходов особенно перспективным представляется использование метода внутреннего трения.

Широко распространенные испытания композитов на механическую прочность, измерения их электрических, теплофизических свойств и т.п. дают лишь некоторые интегральные характеристики радиационной стойкости композитных материалов и косвенную информацию о молекулярных процессах. Гораздо более детальные сведения об изменениях электронной и молекулярной структуры полимерных материалов можно получить с помощью таких методов, как ЭПР или ИК-спектроскопия. Однако полученные с помощью этих методов данные трудно связать с характеристиками структурно-фазовых превращений в той или иной области композита.

Существенным преимуществом экспериментального метода ВТ является его избирательность по отношению к релаксационным и гистерезисным процессам, протекающим в различных областях температур, частот колебаний и деформаций, что открывает новые возможности детального исследования пограничных эффектов взаимодействия разнородных макромолекул в композитных полимерных материалах.

В таких полимерах, как эпоксидная и фенольная смолы элементами, рассеивающими энергию механических колебаний в процессах α -релаксации, являются объемные сегменты макромолекул, способные совершать термически активированные перемещения в поле внешних напряжений. Считается, что полимер характеризуется единственным α -переходом, ответственным за стеклование. Известно, что основной α -пик обусловлен размораживанием сегментальной подвижности в полимерной матрице композита и определяет температуру перехода полимерного связующего из стеклообразного в высокоэластичное состояние. В густосшитых сетчатых полимерах, таких как фенольные и эпоксидные смолы, кинетической единицей α -процесса релаксации является некоторый микрообъем v_α , который представляет собой аналог сегмента в линейных полимерах. Поэтому под размораживанием сегментальной подвижности в таких полимерах понимается размораживание подвижности молекулярного движения микрообъема v_α как целого [7]. Радиационная деструкция приводит к увеличению числа подвижных «сегментов» и, следовательно, к пропорциональному росту высоты α -пика.

На рисунках 1–3 представлены графики зависимости внутреннего трения, измеренные через различные промежутки времени с момента окончания облучения, для следующих значений поглощенных доз: 3 МГр, 6 МГр и 9 МГр.

Для образцов эпоксидной смолы, облученной дозой $D = 3$ МГр, на кривой, соответствующей измерению температурной зависимости внутреннего трения через $t = 4300$ с после облучения, наблюдается значительный рост высоты пика по сравнению с необлученным образцом. Через время $t = 18500$ с с момента облучения высота пика уменьшается. Следовательно, в данном образце сначала происходили процессы деструкции, а затем деструкция сменяется сшиванием. В образцах, облученных дозой $D = 6$ МГр, происходят аналогичные процессы, и с момента времени $t = 16000$ с деструкция сменяется сшиванием.

Увеличение дозы облучения приводит к значительному уширению α -пика (рис. 3). Полуширина пика увеличивается, и появляется широкий непрерывный спектр релаксации, что говорит об усилении интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Литературные данные [8, 9] и проведенные измерения температурных зависимостей ВТ в «чистом» полимере показывают, что в эпоксидных смолах дополнительные пики отсутствуют, не появляются они и после облучения электронами.

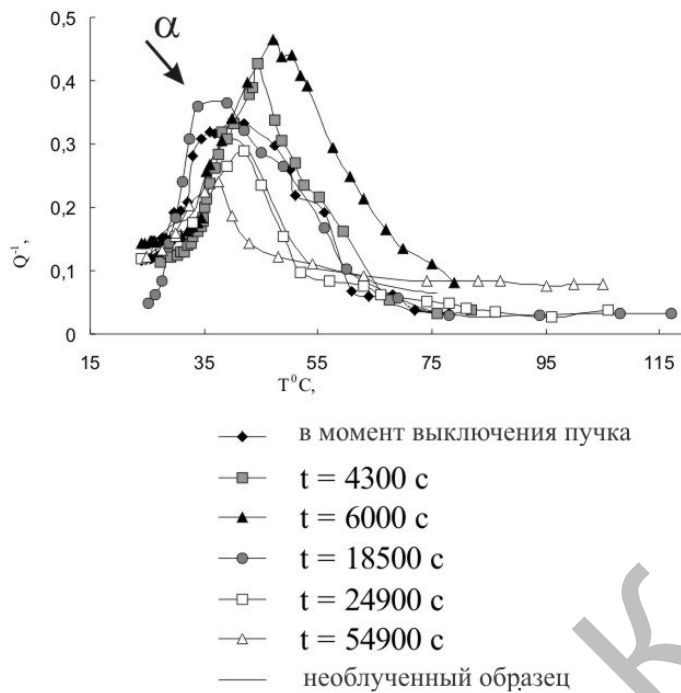


Рис. 1. Температурная зависимость внутреннего трения в эпоксидной смоле после облучения электронами $D = 3$ МГр

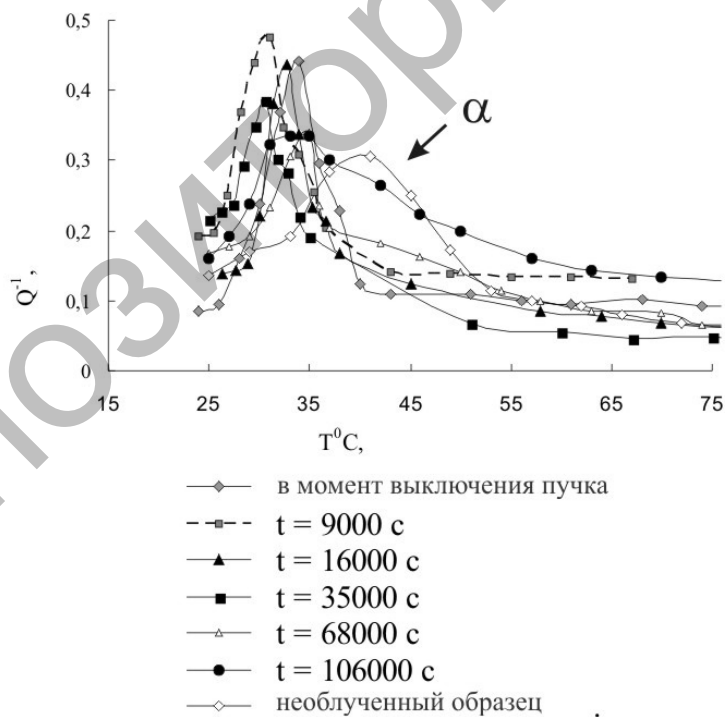


Рис. 2. Температурная зависимость внутреннего трения в эпоксидной смоле после облучения электронами $D = 6$ МГр

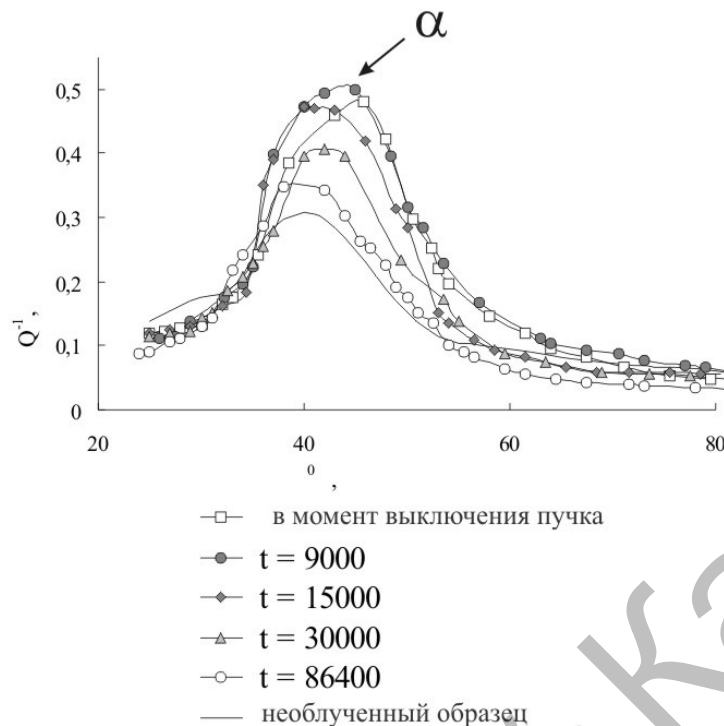


Рис. 3. Температурная зависимость внутреннего трения в эпоксидной смоле после облучения электронами $D = 9$ МГр

Характерной закономерностью для эпоксидной смолы является первоначальный рост и последующее уменьшение степени деструкции после выключения электронного пучка. При заданной мощности дозы конечный результат радиационной обработки зависит от дозы облучения.

References

1. Zaykin Yu.A., Potanin A.S., Koztayeve U.P. Kinetics of radiational transformations and evolution of structural polymeric composites irradiated by electrons // KSU Messenger. Physical series. — 2001. — № 2(11) — P. 56–65.
2. Zaykin Yu.A., Koztayeve U.P. Non-Linear Effects in Polymer-Based Composite Materials Irradiated by High-Energy Electrons // Problems of evolution of open system. Edition 3. — Almaty: Complex, 2001. — P. 63–68.
3. Kien V.T., Hedvig P. Mechanical Relaxation Spectra of a Radiation Crosslinked Linear Low Density Polyethylene // Radiat. Phys. Chem. — 1990. — Vol. 36. — № 6. — P. 771–778.
4. Burnay S.G. Radiation-Induced Changes in the Structure of an Epoxy Resin // Radiat. Phys. Chem. — 1980. — Vol. 16. — P. 389–397.
5. Bronnikov S.V., Vettegren V.I., Frenkel S.Ya. Kinetics of Yung module polymer relaxation in wide diapason of temperatures // High molecular compounds A-B. — 1995. — T. 37. — № 10. — P. 1715–1719.
6. Dakin V. Elastic Properties of Radiation-Crosslinked Block-Copolymers // Radiat. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 45. — № 5. — P. 715–718.
7. Bartenev G.M. Structure and relaxation qualities of elastomer. — Moscow: Chemistry, 1979. — 288 p.
8. Zaykin Yu.A., Shirokaya N.A. Effect of Elektron Irradiation on Internal Friction and Molecular Structural Alterations in Polymer-Based Composite Materials Reinforced with Mica and Asbestos // Eurasian Chemico-Technological Journal. — 2007. — Vol. 9. — P. 47–56.
9. Askadskii A.A., Kondrashenko V.I. On structure of hardened phenolformaldegid rosin // High molecular compounds A-B. — 1997. — № 10. — P. 1625–1634.