УДК 662.215.4

# К вопросу о воздействии электронов с энергией 50 МэВ на полимеры

А. М. Злобин, С. А. Вахмистров, В. Н. Герман, Н. В. Завьялов, Т. Е. Кирсанова, Т. Г. Кирьянова, Е. С. Козлова, А. Л. Михайлов, Ю. П. Орликов, Е. Г. Орликова, А. П. Погорелов, В. А. Синицын, А. К. Фисенко, Ю. В. Шейков Приведены результаты исследования воздействия электронов ускорителя ЛУ-50 в частотно-импульсном режиме на полимеры, входящие в состав энергетических материалов (полиизобутилен и фторопласт Ф-32) в диапазоне поглощенных доз 50–400 Дж/г. Применение различных экспериментальных методик позволило получить информацию об изменении физико-химических характеристик, молекулярной и надмолекулярной структуре, составе газовой фазы, реологических свойствах (вязкости и молекулярной массе) полимеров.

Установлена дозовая зависимость изменения исследуемых свойств полимеров. Образцы полиизобутилена и фторопласта изменили цвет при дозах  $\mathcal{A}_n = 50$  и 200 Дж/г, соответственно. Надмолекулярная структура фторопласта при  $\mathcal{A}_n = 400$  Дж/г становится фибриллярной в виде объемной сетки, что свидетельствует о протекании реакций деструкции–структурирования. При  $\mathcal{A}_n = 300$  Дж/г в полиизобутилене установлено наличие ~0,5 % кислорода, что указывает на протекание окислительной деструкции. Рассмотрены возможные механизмы радиолиза исследуемых полимеров.

### Введение

Полимеры, используемые в энергетических материалах, должны удовлетворять определенным требованиям, в т. ч. обладать в ряде случаев достаточной стойкостью по отношению к ионизирующим излучениям. Изучению вопроса радиационной стойкости различных видов полимеров посвящено большое количество монографий, статей, касающихся, в частности, полиизобутилена (ПИБ) и фторопласта (Ф-32) [1–5]. Однако вопрос, связанный с поведением указанных полимеров при облучении интенсивными электронными пучками, по мнению авторов, освещен недостаточно.

Целью работы являлось изучение основных физико-химических свойств ПИБ и фторопласта, их элементного состава, структуры (молекулярной и надмолекулярной) после электронного облучения, а также описание возможных механизмов радиолиза исследованных полимеров.

<sup>\*</sup> Доклад на китайско-российском семинаре «Энергоемкие материалы: фундаментальные исследования, жизненный цикл, безопасность», г. Н. Новгород, ноябрь 2012 г.

### Постановка экспериментов по облучению

Облучение полимеров проводили на СВЧ-линейном ускорителе электронов ЛУ-50. Конструкция ускорителя, принцип его действия и расположение оборудования изложены в работе [6]. Основные параметры пучка ускоренных электронов на выходе ускорителя: максимальная энергия электронов – 55 МэВ, импульсный ток – 10 А, длительность импульса – 10 нс, частота повторения – 2400 Гц. Объекты исследований устанавливали на расстоянии 30 см от выходного окна ускорителя. Описание методики проведения экспериментальных исследований приведено в работе [7].

При проведении исследований использовали следующие полимеры:

- ПИБ (аморфная желтая масса) /~CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>~/<sub>n</sub>;
- фторопласт Ф-32 (порошок белого цвета) /(~CF<sub>2</sub>CFCl~)<sub>m</sub>(~CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>~)<sub>p</sub>/<sub>n</sub>).

#### Свойства полимеров после облучения

Для получения информации о контролируемых параметрах образцов полимеров использовали методы: масс-спектрометрический, ИК-спектроскопический, элементный, вискозиметрический, а также оптическую и электронную микроскопию, термографический анализ (термогравиметрический и дифференциально-термический анализ).

#### Внешний вид образцов

В исходном состоянии ПИБ – однородная вязкая масса светлых тонов без запаха. Под воздействием электронного облучения полимер становится менее вязким. При поглощенной дозе  $Д_n \ge 30 Д_{ж/r}$  ПИБ приобретает неприятный резкий запах мономера. Начиная с  $Д_n \ge 50 Д_{ж/r}$  цвет образцов становится более темным. При  $Д_n = 200 Д_{ж/r}$  в образце ПИБ появляются пузырьки газа. Частицы фторопласта при увеличении поглощенной энергии оплавлялись. При дозах  $Д_n =$ = 300, 400 Д<sub>ж/r</sub> полимер представлял собой спекшуюся крупнопористую массу (рис. 1), что свидетельствует об активной реакции полимера на воздействие электронов.



Рис. 1. Фторопласт Ф-32 в россыпи после облучения электронами (4×): а – 100 Дж/г, б – 200 Дж/г, в – 300 Дж/г, г – 400 Дж/г

### ГИДРОДИНАМИКА И РЕОЛОГИЯ

#### Исследование надмолекулярной структуры

Надмолекулярная структура полимеров связана с различными видами упорядочения во взаимном расположении макромолекулярных цепей в объеме полимерного тела. Для исследования надмолекулярной структуры фторопласта из образцов полимера в россыпи до и после облучения готовили 1 %-ные растворы в этилацетате. Отмечено образование геля в растворе при дозах  $Д_n = 300, 400 \text{ Дж/r}$ . На рис. 2 приведены микрофотографии надмолекулярной структуры Ф-32 в россыпи до и после облучения. Обобщая результаты проведенного исследования, можно сделать вывод, что в исследованном диапазоне поглощенной энергии происходит нарушение надмолекулярной структуры фторопласта при дозах  $Д_n \ge 100 \text{ Дж/r}$ . Это проявляется в появлении фибриллоподобных структур и укрупнении глобул. При  $Д_n = 400 \text{ Дж/r}$ . В основном же имеет место фибриллярная структура в виде объемной сетки.



Гроздевидное скопление глобул

а

в

б

Г



Фибриллоподобные структуры



Рис. 2. Надмолекулярная структура Ф-32 до и после облучения (5000×): а – исходная, б – 200 Дж/г, в – 300 Дж/г, г – 400 Дж/г, д – 400 Дж/г

#### Молекулярная структура полимеров после облучения

#### Исследование методом ИК-спектроскопии

Изучение методом ИК-спектроскопии структурных изменений на молекулярном уровне, происходящих во фторопласте и ПИБ после облучения электронами, осуществляли на инфракрасном спектрометре ИКС-24 в области спектра 3600–4500 см<sup>-1</sup>. Исследовали образцы в виде таблеток и пленок из растворов [8].

Для получения ИК-спектров фторопласта, облученного в россыпи до дозы 160 Дж/г, образцы готовили в виде прессованных таблеток с бромистым калием (КВг), а с поглощенной дозой выше 160 Дж/г – в виде осажденных пленок из растворов, поскольку фторопласт выше 160 Дж/г измельчить с КВг было невозможно.

В ИК-спектре исходного фторопласта, согласно [9], полоса поглощения в области 1300–1100 см<sup>-1</sup> относится к валентным колебаниям С-F, полосы поглощения в областях 3030–3000, а также 1420 и 1390 см<sup>-1</sup> – к валентным и деформационным колебаниям связей С-H, полоса поглощения связи С-Cl соответствует области 970 см<sup>-1</sup>. Широкая полоса поглощения в области 3400 см<sup>-1</sup> относится к группе -OH гигроскопичного KBr.

Анализ ИК-спектров фторопласта в таблетках показал, что ИК-спектры облученных в россыпи образцов полимера в качественном отношении не отличаются от ИК-спектра исходного фторопласта. Однако, интенсивность полос поглощения облученных образцов фторопласта меньше интенсивности полос поглощения у исходного фторопласта, что, вероятнее всего, связано с деструктивными процессами во фторопласте под действием облучения, что согласуется с [9].

Исследование фторопласта в виде пленок проводили для исходного и образцов фторопласта, облученных в россыпи, при Д<sub>п</sub> = 200, 300 и 400 Дж/г путем приготовления растворов с концентрацией 0,1 г/мл в смеси этилацетата и ацетона (1:1). В растворах фторопласта с поглощенными дозами 300 и 400 Дж/г образовывался гель. Ввиду этого снимали ИК-спектры фторопласта в виде пленок из растворов без геля (рис. 3) и геля, помещенного тонким слоем между двумя пластинками NaCl.



Рис. 3. ИК-спектры Φ-32 в виде осажденных пленок из раствора на пластинки из КВг: а – исходный образец, б – 400 Дж/г

ИК-спектры облученных образцов фторопласта в качественном отношении не отличаются от ИК-спектра исходного. Однако, интенсивность полос поглощения у облученного фторопласта меньше, чем у исходного, что, вероятно, связано с деструктивными процессами.

Наиболее заметны изменения на ИК-спектрах гелеобразного фторопласта (рис. 4), где имеются дополнительно полосы поглощения в областях 2400–2000 см<sup>-1</sup>, 1850–1640 см<sup>-1</sup>. При этом интенсивность полосы C-F (1200-1100 см<sup>-1</sup>) уменьшается с ростом поглощенной энергии, а сама полоса становится размытой. Полоса в области 1840 см<sup>-1</sup> характерна для сопряженных двойных связей типа CF==CF<sub>2</sub> в середине цепи. Полосы в области 1640 см<sup>-1</sup> относятся к наличию двойной связи в конце полимерной цепи (CH==CF). Увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1740 см<sup>-1</sup> в зависимости от дозы облучения можно отнести к группе CH=CF<sub>2</sub>, образовавшейся в результате деструкции полимера. Согласно [9] двойные связи, появившиеся в результате деструкции, принимают участие в образовании поперечных сшивок.



Рис. 4. ИК-спектры гелеобразного осадка фторопласта Ф-32: а – 300 Дж/г, б – 400 Дж/г

Для получения ИК-спектров ПИБ образцы готовили в виде пленок из растворов в хлороформе (концентрация ~0,1 г/мл) на пластинках из NaCl. Образцы ПИБ исследовали исходные и после облучения Д<sub>п</sub> = 100–300 Дж/г. Заметим, что в растворах облученных образцов ПИБ примерно через сутки появляется гель, как и в случае со фторопластом. Сравнительный анализ ИКспектров показал, что во всех спектрах облученных образцов ПИБ присутствует полоса поглоще-

ния в области 1700–1600 см<sup>-1</sup>, отсутствующая в ИК-спектре исходного образца (рис. 5). Появление этой полосы поглощения свидетельствует о деструкции ПИБ и образовании винилиденовых связей C=CH<sub>2</sub>.



Рис. 5. ИК-спектры гелеобразного осадка из раствора ПИБ: а – 300 Дж/г, б – 400 Дж/г

#### Масс-спектрометрическое исследование полимеров

Объектами масс-спектрометрического исследования в изотермических условиях проведения экспериментов были образцы фторопласта  $Д_{\pi} = 400 \text{ Дж/r}$  и ПИБ  $Д_{\pi} = 100, 200, 300 \text{ Дж/r}$ , в режиме ступенчатого подъема температуры – образцы фторопласта и ПИБ при  $Д_{\pi} = 300 \text{ Дж/r}$ . Анализ состава газовой фазы проводили на масс-спектрометре MX-1303 при температуре исследования образцов фторопласта 360 °C и для ПИБ – 320 °C. Типичные масс-спектры исследуемых полимеров представлены на рис. 6, 7.



Рис. 6. Масс-спектрограммы Ф-32 до (а) и после облучения 400 Дж/г (б)



Рис. 7. Масс-спектрограммы ПИБ до (а) и после облучения 300 Дж/г (б)

Распределение масс-пиков по отношению к исследуемому классу веществ позволяет сделать вывод, что в масс-спектре газовой фазы полимеров присутствуют характеристические пики с массовыми числами:

- фторопласт: 
$$31(CF^+)$$
,  $36(HCl^+)$ ,  $66(CFCl^+)$ ,  $69(CF_3^+)$ ,  $85(CF_2Cl^+)$ ,  $113(C_2F_2^+)$  и др.,  
- ПИБ:  $16(CH_4^+)$ ,  $28(C_2H_4^+)$ ,  $30(C_2H_6^+)$ ,  $42(C_3H_6^+)$ ,  $56(C_4H_8^+)$ ,  $58(C_4H_{10}^+)$  и др.

Сопоставление масс-спектров исходных и после облучения показывает, что в качественном и количественном отношении они отличаются. То есть состав газовой фазы полимеров после воздействия электронов изменился. Увеличилось количество масс-пиков. При сопоставлении интенсивностей характерных масс-пиков проб изучаемых веществ до и после воздействия электронов в области больших и малых масс показано увеличение абсолютной интенсивности масс-пиков после облучения в 1,5–2 раза. Это свидетельствует о повышении реакционной способности при воздействии электронов, а также о возможном выходе удержанных газов, образовавшихся в процессе радиолиза и не успевших покинуть пределы образца полимера.

Состав газовой фазы ПИБ, образовавшейся в процессе радиолиза на воздухе после помещения образцов ПИБ в стеклянные ампулы, находится в удовлетворительном согласии с точки зрения качественного состава  $(2(H_2^+), 16(CH_4^+), 44(CO_2^+ + C_3H_8^+))$ , с приведенными в литературе данными [4]:  $H_2^+ + CH_4^+$  (≈95 %),  $CO_2^+ + C_3H_8^+$  (≈5 %). Присутствие этих продуктов радиолиза указывает на то, что ПИБ претерпевает деструктивные процессы.

Исследование кинетики выхода мономера изобутилена (m/z = 56 а.е.м.) из образцов ПИБ проводили до температур ~250 °C (для облученных образцов) и ~300 °C (для исходных образцов). Из полимера до температур 150–200 °C выделялся, главным образом, изобутилен, который находился в массе образца в свободном состоянии. Выше 150–200 °C интенсивный выход мономера обусловлен уже разрывом молекулярных цепей ПИБ.

Выявлена зависимость интенсивности выхода мономера изобутилена от времени термовыдержки образцов при разной величине Д<sub>п</sub>. При этом подсчитывали площадь под кривой (по методу Рунге – Кутта) интенсивности выходящего мономера в условных единицах (у.кв.е.) за 40 мин процесса (табл. 1).

#### Таблица 1

Поглощенная доза	Выход мономера (площадь)		
Д <sub>п</sub> , Дж/г	S <sub>56</sub> , у.кв.е.		
Исходная	2051,9±0,04		
200	2902,8±0,03		
300	3897,2±0,09		

Выход мономера (у.кв.е.) изобутилена в зависимости от Д<sub>п</sub>

Анализ масс-спектров полимеров в исследуемом диапазоне температур показал, что температура максимального выхода продуктов термического разложения облученных образцов полимеров ~ на 50 °C ниже, чем у исходных образцов. Это свидетельствует о повышении реакционной способности исследуемых полимеров.

#### Исследование термической стойкости полимеров до и после облучения

Исследование термической стойкости полимеров проводили на дериватографе системы Паулик в неизотермических условиях в интервале температур ~20–500 °C со скоростью нагревания 10 град/мин. Термическую стойкость полимеров оценивали по температуре начала интенсивного разложения  $T_{\text{нир}}$  (рис. 8, 9 и табл. 2, 3).

Дериватограммы не только позволяют судить о характере разложения, но и дают возможность оценить кинетику процесса в неизотермических условиях путем расчета энергии активации брутто-процесса [10]. Погрешность определения:  $\Delta T_{\text{нир}} = \pm 3 \text{ °C}$ ,  $\Delta E \leq 8 \%$ . Полученные результаты представлены на рис. 10, 11 и в табл. 4.



Рис. 8. Дериватограммы разложения Ф-32 до (а) и после облучения (400 Дж/г)

### ГИДРОДИНАМИКА И РЕОЛОГИЯ

#### Таблица 2

	Фторопласт Ф-32							
Дп, Дж/г	интервал удаления влаги и летучих		интервал интенсивного разложения фторопл					
	$\Delta T$ , °C	$\Delta m, \%$	$\Delta T_{\mu p}$ , °C	$\Delta m, \%$				
0	20-362	6	362–453	94				
100	20-378	6	378–453	94				
200	20-368	6	368–453	94				
300	20-363	6	363–452	94				
400	20-330	6	330-452	94				

Термические характеристики образцов фторопласта Ф-32 до и после облучения электронами



Рис. 9. Дериватограммы разложения ПИБ до (а) и после облучения 300 Дж/г (б)

Таблица 3

#### Термические характеристики образцов ПИБ до и после облучения электронами

	ПИБ							
Д <sub>п</sub> , Дж/г	интервал удаления влаги и летучих		интервал интенсивного раз- ложения ПИБ, $\Delta T_{\mu p}$ , °С		интервал удаления про- дуктов разложения ПИБ			
	$\Delta T$ , °C	$\Delta m, \%$	$\Delta T$ , °C	$\Delta m, \%$	$\Delta T$ , °C	$\Delta m, \%$		
0	20-270	6	270-390	92	390-500	2		
100	20-250	5	250-402	94	402-500	1		
300	20-250	5	250-400	94	400-500	1		









Таблица 4

Полимеры	Д <sub>п</sub> , Дж/г	$T_{\rm hup}$	Температурный интервал разложения Δ <i>T</i> ,°С	<i>Е</i> <sub><i>a</i></sub> , ккал/моль	$\Delta T_E$ , °C
ПИБ	0	270	250–390	33,2	280–295
ПИБ	300	250	220–400	15,6	250-278
Ф-32	0	362	362-453	34,1	355–385
Ф-32	400	330	330–452	17,5	330–375

Термические характеристики и энергия активации разложения ПИБ, фторопласта до и после облучения

Разложение фторопласта проходит в одну стадию со скоростью распада ~5 мг/мин, чему соответствует экзотермический пик с температурой максимума ~425 °C. Отличие образцов заключается в том, что у облученного образца ( $\mathcal{A}_{n} = 400 \text{ Дж/г}$ )  $T_{\text{нир}}$  составляет 330 °C, а у исходного – ~360 °C, что свидетельствует о физико-химических изменениях в облученном фторопласте. Для других облученных образцов фторопласта  $T_{\text{нир}}$  на уровне исходных. Для ПИБ характеры кривой потери массы облученных и необлученных образцов аналогичены (см участок II на кривой TT (убыль массы ~94 %, рис. 9). На кривой ДТА (рис. 9,а) исходных образцов присутствует один экзотермический пик с температурой начала разложения 250 °C и максимумом 350 °C. У облученных образцов (рис. 9,б) характер тепловых эффектов усложняется: появляются два экзотермических пика. Их можно отнести, по всей вероятности, к процессу окисления (220–250 °C) и собственно процессу разложения ПИБ (250–400 °C). При этом для облученных образцов ( $\mathcal{A}_{n} = 300 \text{ Дж/г}$ )  $T_{\text{нир}}$  уменьшается до 250 °C в отличие от 270 °C у исходных образцов.

Электронное облучение уменьшает термическую стойкость полимеров, что подтверждается энергией активации процесса терморазложения, которая для обоих полимеров после облучения уменьшается ~ в 2 раза.

#### Определение относительной вязкости и молекулярной массы полимеров

Для оценки влияния облучения в исследуемом дозовом диапазоне на реологические свойства фторопласта и ПИБ (относительную вязкость  $\eta$ ), среднечисловую молекулярную массу (молекулярная масса  $M_n$ ) определены значения относительной вязкости растворов полимеров и их молекулярной массы (табл. 5). Величину относительной вязкости определяли вискозиметрическим методом по времени истечения 1 %-го раствора в метилэтилкетоне (для Ф-32) и в хлороформе (для ПИБ) через капилляр Ø34 мм вискозиметра ВПЖ-2 при T = 25 °C. Погрешность методики – 2 %.

Молекулярную массу полимеров исходных и после облучения определяли по методу Штаудингера, основанному на зависимости между вязкостью раствора полимера и его молекулярной массой (см. табл. 5).

Таблица 5

Полимер	Д <sub>п</sub> , Дж/г	Золь s, %	Гель g, %	Концентрация рас- твора, г/100 мл р-ра	Вязкость относи- тельная µ <sub>r</sub>	Молекулярная масса <i>M<sub>n</sub></i>
	0	100	-	0,400	1,33	$2,5 \cdot 10^5$
	100	73,0	27,0	0,292	1,26	$2,7.10^{5}$
Ф-32Л	160	70,0	30,0	0,280	1,26	$2,8 \cdot 10^{5}$
	300	23,7	76,3	0,095	1,22	7,0.10 <sup>5</sup>
	400	16.8	83,2	0,067	1,21	9,5·10 <sup>5</sup>
	0	100	-	0,400	1,27	$2,1.10^{5}$
ПИБ	30	78,0	22,0	0,312	1,12	1,3.10 <sup>5</sup>
	50	77,6	22,4	0,312	-	-
	100	71,5	28,5	0,288	1,11	1,3.10 <sup>5</sup>

Золь-гель-состав, относительная вязкость, молекулярная масса Ф-32 и ПИБ

Из табл. 5 следует, что растворимость полимеров в метилэтилкетоне и хлороформе меняется: увеличивается количество гель-фракции и, соответственно, уменьшается количество золь-фракции. Это свидетельствует о протекании процесса сшивания. Факт увеличения молекулярной массы  $M_n$  для фторопласта также подтверждает протекание процесса сшивания. Кроме того, протекает и процесс деструкции полимеров. Так, для ПИБ характерно уменьшение значения молекулярной массы  $M_n$  в зависимости от поглощенной дозы.

Проведена оценка радиационно-химического выхода *G*, характеризующего число молекул, участвующих в реакциях деструкция–сшивание, на 100 эВ поглощенной энергии. Для расчета *G*<sub>д</sub> и *G*<sub>сш</sub> при одновременном протекании процессов сшивания и деструкции использовали результаты золь-гель-анализа (см. табл. 5) и модифицированное уравнение Чарлзби – Пиннера – Инокути [4]

$$S + S^{0,5} = G_{\mu} / 2G_{cm} + (2 - G_{\mu} / 2G_{cm}) (\mathcal{A}_{r} / \mathcal{A}_{n}),$$

где S – доля золь-фракции;  $G_{\pi}$  и  $G_{cm}$  – радиационно-химические выходы процессов деструкции и сшивания;  $Д_{\Gamma}$  – поглощенная доза, при которой начинается процесс гелеобразования (Гр);  $Д_{\pi}$  – поглощенная доза, при которой определяется золь-фракция (Гр).

Так, для ПИБ  $G_{\rm d} \approx 1,44$  и  $G_{\rm cm} = \approx 0,99$ ; для фторопласта  $G_{\rm cm} \approx 7$  и  $G_{\rm d} \approx 5,8$ .

#### Элементный анализ образцов полимеров

Влияние облучения на элементный состав исследуемых образцов ПИБ и Ф-32 определяли при проведении элементного анализа до и после облучения образцов полимеров. Образцы ПИБ анализировали на содержание углерода (С), водорода (Н), кислорода (О); образцы Ф-32 – на содержание С, Н, Сl, F (кислород не определяли). Результаты анализа элементного состава полимеров приведены в табл. 6.

Таблица б

Образец,	Содержание элемента, в % по массе							
Д <sub>п</sub> , Дж/г	Н	С	0	F	Cl			
ПИБ, исходный	14,71±0,04	85,2±0,1	отс.	-	—			
ПИБ, 100 Дж/г	15,1±0,25	85,1±0,2	отс.	—	-			
ПИБ, 200 Дж/г	4,4±0,2	85,0±0,15	отс.	—	_			
ПИБ, 300 Дж/г	14,38±0,06	85,1±0,1	0,5	—	—			
Ф-32, исходный	0,44±0,03	23,1±0,3	-	50,4±0,15	25,1±0,4			
Ф-32, 200 Дж/г	0,34±0,03	23,5±0,2	_	51,4±0,16	25,4±0,3			
Ф-32, 300 Дж/г	0,35±0,02	25,4±0,5	_	50,5±0,6	24,4±0,4			

#### Результаты исследования элементного состава образцов полимеров до и после облучения электронами

Результаты исследования образцов ПИБ до и после облучения электронным пучком ( $Д_{\pi} < 300 \text{ Дж/r}$ ), оценка значимости их расхождения показывают, что элементный состав (C, H) в пределах погрешности анализа практически не изменяется. Однако при  $Д_{\pi} \approx 300 \text{ Дж/r}$  появляется кислород (~0,5 % по массе), что свидетельствует об окислительной деструкции.

Подобный характер изменения элементного состава достаточно подробно освещается в работах [1, 12, 13]. При этом разогрев полимера в процессе радиолиза может усиливать эффект окисления, т. е. в присоединении к слабым местам в процессе облучения кислорода, в результате чего образуются перекисные связи или мостики.

Сопоставительный анализ исходных и облученных образцов фторопласта показал, что значимых изменений в элементном составе (C, H, F, Cl) в результате облучения не происходит. Однако при дозе 300 Дж/г отмечено повышение содержания углерода до 25,4 % (~ на 2 % по массе). Дальнейшее повышение дозы облучения до 400 Дж/г не приводит к изменению состава. Порообразование образцов можно объяснить, вероятно, деструкцией до более низкомолекулярной фракции, которая существенно не изменяет элементный состав материала, поскольку имеет практически тот же элементный состав.

### К вопросу о механизме радиолиза ПИБ и фторопласта

В литературе приводятся различные механизмы радиолиза ПИБ [3, 4, 14, 15]. Их анализ, сопоставление с полученными экспериментальными данными позволили остановиться на следующей схеме взаимодействия полимера с электронами.

Ионизация и возбуждение частей макромолекул ПИБ, по всей вероятности, приводит к образованию радикалов и разрыву главной и боковой С–С-связи:

$$\sim CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2 \sim \checkmark \sim CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 - CH_2 -$$

В треках тяжелых заряженных частиц вследствие повышения концентрации радикалов могут протекать процессы их рекомбинации, что уменьшает вероятность процесса диспропорционирования. Это приведет к процессу деструкции

$$\sim \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C} \ (\mathrm{CH}_3)_2 + \mathrm{C} \ \mathrm{H}_2 - \mathrm{C} (\mathrm{CH}_3)_2 \Longrightarrow \sim \mathrm{CH}_2 - \mathrm{C} (\mathrm{CH}_3) = \mathrm{CH}_2 + \mathrm{CH}_3 - \mathrm{C} (\mathrm{CH}_3)_2 \sim$$

Диеновые связи в ПИБ образуются, очевидно, по механизму, описанному в [16]. Согласно этой работе, при возбуждении участка цепи макромолекулы, содержащей одну двойную связь, происходит образование второй двойной связи в сопряжении к первой вследствие мономолекулярного отрыва метильной группы и атома водорода

$$[\sim CH_2-C(CH_3)_2-CH_2-C(CH_3)_2]^* \Rightarrow \sim CH_2-C(CH_3) = CH-C(CH_3) + CH_4$$

Появление водорода при облучении ПИБ может быть обусловлено как одним из возможных процессов диссоциации связи С–Н и путем отрыва Н от макромолекулы

$$H + \sim C(CH_3)_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 \sim \Longrightarrow H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 - C H - C(CH_3)_2 \sim \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 \to H_2 + \sim C(CH_3)_2 \to H_2 + \to H$$

Как было показано в результате проведения элементного анализа, при поглощенной дозе 300 Дж/г установлено присутствие кислорода. Это свидетельствует о протекании процесса термоокислительной деструкции, представляющего собой окисление полимера в присутствии кислорода воздуха при облучении и в результате радиационного разогрева ПИБ

$$R + O_2 \Longrightarrow RO_2,$$
  
$$\dot{RO}_2 + RH \Longrightarrow ROOH + \dot{R},$$
  
$$RO_2 + RO_2 \Longrightarrow ROOR + O_2$$

где RH – полимер, R – макрорадикал.

Известно [3], что макрорадикалы, локализованные в аморфных областях полимера, более подвижны, чем макрорадикалы, находящиеся в кристаллических областях. Поэтому в аморфной части полимера одновременно со взаимодействием макрорадикалов с кислородом возможна их димеризация, приводящая к сшиванию:

$$\dot{R} + \dot{R} \Rightarrow R-R.$$

Совершенно очевидно, что чем тоньше облучаемый образец и чем более рыхлой является микроструктура его дефектных участков, тем интенсивнее протекает радиационное окисление [3].

В части вопроса, касающегося возможного механизма радиолиза фторопласта, напомним, что этот полимер представляет собой сополимер трифторхлорэтилена с винилиденфторидом (ТФХЭ-ВДФ). То есть реакция полимера на воздействие электронов будет иметь сложный характер, состоящий, по крайней мере, из двух процессов: деструкции и структурирования, так как в молекулярных цепях одновременно присутствуют пергалогенированные звенья и метиленовые группы.

Согласно результатам, полученным авторами при исследовании фторопласта после радиолиза, и в соответствии с рассмотренными механизмами в [9, 15], полагаем, что, вероятно, воздействие электронов на полимер протекает по следующей схеме. Под действием ИИ у групп CH<sub>2</sub>, стоящих рядом с перфторметильными группами, могут отрываться протоны, оставляя в цепи карбанионные участки:

И

$$\sim CF_2 - CFCl - CH_2 - CF_2 \sim \Rightarrow \sim CF_2 - CFCl - \stackrel{\bullet}{C} H - CF_2 \sim + \stackrel{\bullet}{H}$$
$$\sim CF_2 - CFCl - CH_2 - CF_2 \sim \Rightarrow \sim CF_2 - CFCl - CH - CF_2 \sim + \stackrel{\bullet}{H}.$$

Дальше от соседней с карбанионом группы CFCl будет отцепляться ион хлора, образуя двойную связь и хлористый водород при взаимодействии с Н. Двойная связь может образоваться и так:

$$\sim CF_2 - CFCl - CH - CF_2 \sim \implies \sim CF_2 - CF = CH - CF_2 \sim + \dot{Cl}$$
и  

$$\sim CF_2 - CFCl - CH - CF_2 \sim \implies \sim CF_2 - CF = CH - CF_2 \sim + \dot{Cl}$$
, или  

$$\sim CF_2 - CFCl - \dot{C} H - CF_2 \sim \implies \sim CF_2 - CCl = CH - CF_2 \sim + \dot{F}$$
и  

$$\sim CF_2 - CFCl - CH - CF_2 \sim \implies \sim CF_2 - CCl = CH - CF_2 \sim + F$$
,

И

$$\dot{H} + \dot{C}I \Longrightarrow HCI,$$
  
$$\dot{H} + \dot{C}I \Longrightarrow HCI,$$
  
$$\dot{H} + \dot{F} \Longrightarrow HF,$$
  
$$\dot{H} + \ddot{F} \Longrightarrow HF.$$

Вполне вероятно, что за счет перегруппировки образующихся свободных радикалов проходит структурирование цепей и их деструкция. А процесс сшивания возможен за счет взаимодействия полимерных радикалов, одинаковых друг с другом или с двойной связью.

#### Заключение

Воздействие электронного облучения приводит к сложным химическим процессам, одновременно протекающим в исследуемых полимерах, каждый из которых имеет свое преимущество для конкретного полимера: процесса сшивания для фторопласта и деструкции для ПИБ.

### Список литературы

1. Болт Р., Кэрролл Дж. Действие радиации на органические материалы. М.: Атомиздат, 1965.

2. Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий. М.: Химия, 1988.

3. Пикаев А. К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.

4. Иванов В. С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988.

5. Грасси Н., Скотт Дж. Деструкция и стабилизация полимеров. М.: Мир, 1988.

6. Антропов Г. П., Архангелов Н. А., Бехтев Б. В. и др. Мощный линейный ускоритель для нейтронной спектроскопии // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Техника физических экспериментов. 1985. Вып. 2(23). С. 3–5.

7. Герман В. Н., Завьялов Н. В., Злобин А. М. и др. Исследование воздействия импульсного электронного облучения на взрывчатый состав на основе октогена // Вопросы атомной науки и техники. Сер. Теоретическая и прикладная физика. 1992. Вып. 3. С. 19–23.

8. Смит А. Прикладная ИК-спектроскопия. М.: Мир, 1982.

9. Галил-Оглы Ф. А., Новиков А. С., Кудельман З. Н. Фторкаучуки и резины на их основе. М.: Химия, 1966.

10. Кофман Т. П., Лоскутова Л. А. Методическое пособие по проведению дифференциально-термического и термогравиметрического анализа. Л.: ЛТИ, 1974.

11. Климова В. А. Основные микрометоды анализа органических соединений. М.: Химия, 1975.

12. Багиров М. А. Горбунов А. М., Алимарданов Р. С. И др. Влияние активированного кислорода на эррозию полимерных пленок // Пластические массы. 1984, № 8. С. 23.

13. Лосев И. П., Тростянская Е. Б. Химия синтетических полимеров. М.: Химия, 1964.

14. Старенький А. Г., Лаврентович Я. И., Кабакчи А. М. Исследование трековых эффектов при радиолизе полиизобутилена // Высокомолекулярные соединения. 1972. Т. 14, № 5. С. 377–381.

15. Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1972.

16. Ильичева З. Ф., Словохотова Н. А. Исследование механизма радиационной деструкции полиизобутилена // Химия высоких энергий. 1969. № 3. С. 272.

## On the Issue of Impact of Electrons with Energy of 50 MeV on Polymers

A. M. Zlobin, S. A. Vakhmistrov, V. N. German, N. V. Zav'yalov, T. E. Kirsanova, T. G. Kir'yanova, E. S. Kozlova, A. L. Mikhaylov, Yu. P. Orlikov, E. G. Orlikova, A. P. Pogorelov, V. A. Sinitsyn, A. K. Fisenko, Yu. V. Sheikov

The authors present the result of the study of the impact of electron in the pulse-frequency mode on polymers entering into the composition of energy materials (polyisobutylene and fluoroplastic) in the range of absorbed doses between 50 and 400 J/g. The usage of various experimental techniques made it possible to get the information about changes in physical and chemical characteristics, a molecular structure and a supermolecular structure, a composition of a gaseous phase, rheological properties (viscosity and a molecular weight) of polymers.

The dose dependence has been specified for changing the properties of polymers under study. Samples of polyisobutylene and fluoroplastic have changed a color at 50 and 200 J/g, respectively. A supermolecular structure of fluoroplastic at 400 J/g becomes fibrillary in the form of a volume grating, what testifies to a progress of reactions of destruction-structurization. It was established that ~0.5 % oxygen is present at 300 J/g in polyisobutylene, suggesting that oxidative destruction occurs. Possible mechanisms of radiolysis of the polymers being investigated have been considered.