**Содержание**

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  | Предисловие ………………………………………………… | 2 |
|  | 1.ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРНОГО СОСТОЯНИЯ ВЕЩЕСТВА………………… | 4 |
|  | 1.1 Строение и физико-химические свойства полимеров………… | 4 |
|  | 1.2 Строение и физико-химические свойства полимерных композиционных материалов………………………………… | 9 |
|  | 1.3 Строение и физико-механические свойства полиимидной пленки….. | 13 |
|  | 1.4 Влияние электронного облучения на физические свойства полимерных пленок…………………………………….. | 15 |
|  | 2. ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И СТАТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ………………… | 22 |
|  | 2.1 Механические свойства необлученных полиимидных пленок при воздействии на них статической нагрузки и температуры. | 22 |
|  | 2.2 Воздействие статической нагрузки и температуры на механические свойства лавсановых пленок ………………. | 30 |
|  | 2.3 Особенности ползучести полимерных пленок различной природы при воздействии на них механического напряжения и температуры………… | 33 |
|  | 3. ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ РЕЛЯТИВИСТКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И СТАТИЧЕСКОММЕХАНИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ…………….……………………. | 37 |
|  | 3.1 Влияния электронного облучения, воздействия статическоймеханической нагрузки и температуры на деформациюполиимидных пленок …................................................................... | 38 |
|  | 3.2 Влияния электронного облучения, воздействия статическоймеханической нагрузки и температуры на деформациюлавсановых пленок …………………………………………… | 47 |
|  | 3.3 Исследования оптическими методами воздействия комплексных внешних факторов на физико-химические процессы в полимерных пленках……………………………………….. | 54 |
|  | 3.4 ЭПР и ИК-спектрометрия физико-химических процессов в полимерных пленках, облученных электронами, подвергнутых воздействию механической нагрузки и температур…............. | 58 |
|  | Заключение……………………………………..  Сокращения и условные обозначения…………………  Литература………………………………………. | 64  66  67 |

**Предисловие**

Особенностью твердого состояния вещества являются то, что они по природе могут происходить из различных материалов, в том числе и полимерными. Последние представляют собой неупорядоченные системы без трансляционной симметрии с непериодической структурой. В большинстве своем они по физико-химическим свойствам достаточно хорошо изучены. Однако научный и практический интерес к ним сохраняется и по настоящее время в виду того, что они обладают рядом преимуществ по сравнению с другими конструкционными материалами. Изучение изменения физико-химических характеристик таких материалов вызванного воздействием различных факторов, приводящих к существенным изменениям структуры и свойств, определяет прогнозирование их поведения в полях интенсивных нагрузок. Практическая значимость таких материалов определяется их физико-механическими свойствами, которые зависят от количества содержащихся в них дефектов и вероятностью протекания различных перестроек в структуре с их участием. Прежде всего, такие преобразования в них вызывают изменение прочности, твердости, пластичности, разрушения, радиационной стойкости материала и других характеристик. В то же время на практике остается не решенным вопрос создания общей теории, описывающей закономерности и механизмы протекания в полимерах физико-химических процессов в результате воздействия ионизирующего излучения.

Воздействия высокоэнергетических частиц вызывают существенные преобразования в структуре полимеров. Механизм воздействия ионизирующих излучений на высокомолекулярные соединения в конденсированном состоянии определяется одновременным присутствием различных процессов, которых условно можно разделить на физические (возбуждение, ионизация, термолизация, стабилизация и рекомбинация избыточных зарядов) и химические (сшивание, деструкция и окисление). Изучение этих явлений представляет собой одним из важных направлений таких исследований. К настоящему времени накоплено значительное количество результатов теоретических и экспериментальных исследований, описывающих различные стадии радиационно-физических процессов, протекающих в полимерных материалах в различных условиях. Анализ этих данных позволяет прогнозировать поведения конструкционных полимеров в полях ионизирующего излучения и целенаправленно создавать материалы с заранее заданными свойствами. Дальнейший прогресс в этом направлении заключается в разработке воспроизводимых технологий их получения. Поэтому одним из возможных путей решения данной проблемы является разработка полимерных композиционных материалов (ПКМ) с использованием определенного типа и количества наполнителя.

Исследования особенностей воздействия различных факторов, в том числе и ионизирующего излучения с целью целенаправленного изменения физико-химических свойств полимеров и ПКМ, которые могут иметь важное практическое значение для расширения области их использования и разработки методов защиты. В соответствии с выше изложенным, изучение закономерностей изменения их структуры и поведения полимерных материалов в условиях воздействия ионизирующих излучений, а также поиск возможных путей улучшения их параметров является актуальной научно-практической задачей.

**1. Особенности полимерного состояния вещества**

**1.1 Строение и физико-химические свойства полимеров**

Вещества, молекулы которых состоят из большого числа повторяющихся звеньев, называют полимерами (наименование происходит от «поли» – много и греческого meros – доля, часть). Такие вещества образованы из макромолекул. Поэтому их еще называют высокомолекулярными соединениями (ВМС). Они обладают большой молекулярной массой (от нескольких тысяч до миллионов), атомы которых образуют линейные или разветвленные цепи и пространственные структуры. Так, молекула полиэтилена обладает относительной молекулярной массой 280 000 и состоит из 20 000 звеньев *СН2* – групп. Существуют линейные, разветвленные, лестничные, паркетные и трехмерные макромолекулы, построенные из повторяющихся групп молекул. Так, линейные макромолекулы формируют линию с многократным повторением одной или нескольких групп молекул, которые могут иметь различную форму с «закручиванием» структуры при движении вдоль линии. На практике пользуются различной классификацией полимерных материалов, которая зависит от их пригодности (рис.1 [1] ).

Использование полимерных материалов в тех или иных целях определяется совокупностью их атомно-молекулярных, надмолекулярных и микроскопических свойств, которые зависят от структуры, физического состояния, температуры и т.д. При работе с полимерами обращают внимание на метод получения и переработки, а также на ориентацию макромолекул в веществе, которая является отличительным их свойством и конкретной характеристикой. С другой стороны, полимерные материалы особенно чувствительны к таким внешним воздействиям, как термическое, механическое, химическое, радиационное и др. [1]. Кроме того, полимеры обладают высокой вязкостью расплавов, которая замедляет молекулярные процессы в веществе и обусловливает их низкую теплопроводность и длительную релаксацию.

Особенностью полимеров является то, что они могут находиться в трех физических состояниях: стеклообразном, высокоэластичном и вязкотекучем. В интервале температур от 293 К до 573 К многие полимеры практически находятся в стеклообразном состоянии. Большинство полимеров обнаруживают различные физические состояния при изменении деформации с температурой. У полиимидных же материалов при температуре 570 К начинается заметная термическая деструкция, а у лавсанов она возникает при температуре ~ 423 К (температура стеклования ~ 523 К) и поэтому они не переходят в высокоэластичное состояние.

Полиимиды относятся к классу жесткоцепных термостойких полимеров с температурой стеклования в пределах 600 ÷ 800 К. К данному классу полимеров относятся и лавсаны. Полимеры характеризуются одной из основных величин, как температурный переход. К настоящему времени поведение полимеров в высокоэластичном и вязкотекущем состояниях изучено достаточно хорошо, а их поведение в стеклообразном состоянии - сравнительно мало.

### C:\Users\Abyl Muradov\Desktop\Таблица полимеры.jpg

### Рисунок 1.‒ Классификация полимерных материалов [1]

Полимерные материалы, в отличие от других органических веществ, имеют специфические особенности. Так, полимеры, находящиеся обычно в твердом состоянии, растворяются в небольшом числе растворителей, образуя высоковязкие растворы даже при очень низких концентрациях. Неспособность полимеров при нагреве переходить в газовое состояние и образовывать низковязкие жидкости связано с тем, что они обладают очень большой молекулярной массой, которая отражается на особенностях строения их макромолекул [1].

У ВМС важнейшим параметром является молекулярная масса М. Она характеризируется степенью полимеризации *р*, определяемой числом повторяющихся звеньев, составляющих макромолекулу и оценивается по формуле [2]:

М = *р*·Мо , (1)

где Мо – молекулярная масса повторяющегося звена.

Синтетические молекулы обладают характерной особенностью, связанной значительным отличием молекулярных масс отдельных цепей от средней молекулярной массы полимера. Система макромолекул, как и в случае обычных молекул твердых веществ, стремится к устойчивому равновесию, которая соответствует минимуму свободной энергии F, определяемому как [3]:

F = U – TS, (2)

где U – внутренняя энергия системы,

T – температура,

S – энтропия.

В случае системы с постоянным объемом и температурой, критерий устойчивости можно записать в виде условия [3]:

d (U – TS) = d F < 0. (3)

Из этого следует, что в таких системах самопроизвольно могут происходить лишь процессы, связанные с уменьшением свободной энергии F. Здесь необходимо подчеркнуть, что критерием устойчивого состояния системы является минимум свободной энергии F.

Только при определенном взаимном расположении атомов, из которых состоит макромолекула, достигается минимум величины F. Это требование обеспечивается как конформацией, так и взаимным расположением макромолекул. Причем, возникающие локальные состояния системы, обеспечивающие минимизацию свободной энергии, будут повторяться. Из этого следует, что структура системы должна быть периодической. Это значит, что в твердых полимерах необходимость кристаллической структуры обусловливается теми же физическими факторами, как и для возникновения кристаллической решетки в низкомолекулярных твердых телах [3].

Физические свойства полимерных материалов определяются их химическим строением. При этом тот или иной вид надмолекулярной организации (НМО) в конечном счете, зависит от химического строения полимерной цепи и ее структуры.

Важнейшей характеристикой полимерных материалов является строение макромолекул, которое определяет их регулярность в ближнем и дальнем порядке. Макромолекула представляет собой полимерную цепь, содержащую в себе информацию о возможной надмолекулярной организации материала, об основных его физических свойствах и оптимальных условиях переработки. НМО полимеров ответственна за формирование внутренней структуры макромолекулы, пространственное расположение отдельных структурных элементов, которые в основном определяют физические свойства материала. Полимеры обладают многообразием надмолекулярных структур, которые подразделяются на дискретные и флуктуационные [4,5]. В физике полимеров изучение взаимосвязи структуры, химического строения и физических свойств этих материалов является одной из основных задач.

Любая макромолекула образуется путем многократного повторения одной или нескольких групп молекул. Во многих случаях индивидуальные макромолекулы отличаются друг от друга по размерам, конформациям и некоторым другим признакам. Мономеры, лежащие в основе макромолекул, объединяются в один общий класс. При других механизмах полимеризации, особенно в биосинтезе макромолекул, образуются абсолютно идентичные макромолекулы. В результате реальный полимер представляет собой смесь макромолекул, которые принадлежат одному классу и имеют различную молекулярную массу. Особенностью каждого полимерного материала является то, что он характеризуется своим молекулярно-массовым распределением.

Основываясь на положении о симметрии кристаллической структуры, у макромолекулярных кристаллов должна быть правильная форма и симметрия граней. Однако, большинство макромолекулярных кристаллов обладают формой далекой от совершенства. Исходя из этого, в большинстве случаев полимерные материалы считаются лишь частично кристаллическими, представляющие совокупность микрокристаллов и аморфных областей [4].

Поэтому в качестве показателя кристалличности твердого тела не всегда следует принимать идеальную кристаллическую структуру. Известно, что частично-кристаллическая структура макромолекулярных оединений определяется нормой через параметр кристалличности. Тогда отклонение от нормального значения этого параметра характеризует дефектность макромолекулярного кристалла.

У кристаллического ВМС основным элементом структуры является кристаллит. Соединяя между собой кристаллиты путем «сборки» получают сложные НМО. Одной из возможных конформаций макромолекулы может быть вытянутая спираль, которая проявляется в очень редких случаях. Такая морфология цепей в кристаллитах наиболее типична для жесткоцепных полимеров. При этом они имеют вытянутую форму и принимают ее лишь на последней стадии кристаллизации. Данный процесс является правилом для всех гибкоцепных макромолекул при кристаллизации из первоначального хаотичного состояния. В ВМС характер процесса складывания и образования макроконформаций сложных цепей зависят не только от вида макромолекул, но и от условий кристаллизации, как температура кристаллизации, давление, вида растворителей и ряд других факторов [6]. Процесс складывания полимерной цепи происходит в ячейке кристалла, начало и конец цепи преимущественно находятся близко друг к другу. В очень редких случаях начало и конец молекулярной цепи располагаются в различных ячейках кристалла.

Представления о складывании молекулярных цепей позволили объяснить и экспериментально подтвердить многие закономерности, связывающие между собой теплостойкость, термостойкость, растворимость, радиационную стойкость и другие физико-химические свойства полимеров с их химическим строением [6]. Наиболее характерной для кристаллического состояния полимеров является сферолитная структура, которая образуется путем построения из кристаллических плоскостей – лепестков. Морфология молекулярных цепей, образующих кристаллы, подробно рассмотрена в работах [7-10].

У получаемых полимеров физические свойства сильно зависят от температуры изготовления. Это связано с тем, что тепловое движение атомов и атомных групп макромолекул сильно влияет на их пространственное расположение, хотя у них энергия связи и стехиометрия сохраняются. В итоге это приводит к тому, что одни и те же мономерные звенья различным образом соединяются между собой. Получаются различные изомерные формы, которые называют изомерами положения или структурными изомерами. Физические свойства таких изомеров совершенно различны. Многообразие получаемых изомерных форм придает многообразие физических свойств полимеров. В случае внутреннего вращения одних атомных групп относительно других создаются пространственные изомеры. В результате формируется как ближний, так и дальний конформационный порядок из-за регулярности следования поворотных изомеров вдоль цепи [11].

Проведением кристаллизации стабильных термодинамических структур при температуре ниже температуры плавления получают кинетически стабильные полимеры. Этим самым вызывают процесс легкого сворачивания в глобулы более гибких макромолекул. В результате десятки плотно уложенных макромолекул образуют роевые образования, с преобладающим параллельным их расположением, и они упорядочиваются. На практике существует большое количество достаточно сложных химических реакций, вызывающих процесс структурообразования в полимерах и приводящих к образованию макромолекул. Проведение тех или иных реакций связано с тем, что добиваются получения определенных размеров структурных элементов макромолекул, которые существенно влияют на механические свойства полимеров: чем они крупнее, тем выше напряжение рекристаллизации, хрупкость и меньше пластичность (ползучесть).

Способ приготовления полимера, химическая структура, молекулярная масса макромолекул, образование дефектов, их флуктуации, время жизни в значительной мере влияют на кинетическую подвижность макромолекулы и ее частей и от этого зависят физико-химические свойства полимерных материалов [11].

**1.2 Строение и физико-химические свойства полимерных композиционных материалов**

Разработка и внедрение новых полимерных материалов предпологает детального анализа состава и строения полученных изделий и всестороннего понимания механизмов физико-химических процессов, происходящих в них во время эксплуатации. Строение и физико-химические свойства полимерных и композиционных материалов определяются особенностями их структуры. Уникальные механические, электрические, тепловые и оптические свойства этих материалов обеспечиваются наличием большого количества повторяющихся звеньев, которые соединены ковалентными химическими связями. Органические атомные группировки макромолекул формируются в основном на основе углерода, водорода, кислорода, азота и других компонентов, отличаются по химическому составу, пространственному строению, регулярности, длине цепей и т.д. В неорганических полимерах атомы углерода отсутствуют и их макромолекула формируется на основе одинарных, двойных и тройных связей других элементов [12-16].

В работе [17] предложено разделение полимерных материалов в зависимости от фазового состояния и физических свойств. Данная классификация учитывает три обширные группы синтетических материалов: полимеры, пластмассы и их морфологическая разновидность – полимерные композиционные материалы. Температура окружающей среды влияет на агрегатное состояние полимерных материалов. В зависимости от температуры они могут находиться в одном из трех состояний: стеклообразном, высоко эластичном и вязко текучем. Эти состояния полимерных материалов достаточно четко отражены на рисунке 2 в виде зависимостей деформация-температура (ε–*Т*) [17]. Не трудно заметить, что при температуре Т< Тр относительное удлинение мало, оно изменяется с увеличением температуры, поэтому все полимеры вначале находятся в твердом состоянии. В полимерных композитах, находящихся в высоко эластичном состоянии, отчетливо наблюдается, что повышение температуры при Т>Ткр практически не приводит к изменению деформации. Оттого, что происходит изменение конформации (фазовый переход), тепловой энергии становится достаточно для преодоления потенциальных барьеров (*E* > *U*o**)** вращения практически всем структурным элементам системы. Нелимитированное нагревание может привести к термомеханической деструкции в сетчатых полимерах. Полимерные материалы размягчены и переходят в вязко текучее состояние в интервале температур Тр < Т < Тпл (Ттмд), когда начинается перемещение молекулярных образований друг относительно друга. Это, в конечном счете, приводит к течению полимера и его катастрофическому разрушению.

|  |
| --- |
|  |
| *а* – кристаллизирующий; *б* – аморфный ПКМ; *в* – аморфный сетчатый. Температуры переходов: Тс ‒ стеклования; Тр ‒ размягчения; Твэ ‒ высокоэластичности; Ткр ‒ кристаллизации; Ттмд ‒ термомеханической деструкции; Тпл ‒ плавления. |

Рисунок 2. – Термомеханические кривые полимерных материалов [17]

Особенностью полимеров является то, что они выдерживают без разрушения деформацию в десятки и даже сотни раз выше, чем в металлах. При этом практически в них не возникают микротрещины в результате самозалечивания образующихся нарушений. Такое свойство позволяет использовать их в устройствах с большими механическими и температурными напряжениями. Кроме того, такие электрические свойства*,* как высокие значения электросопротивления и напряжения пробоя, стойкость к агрессивным средам и коррозии, являются не менее важными параметрами полимеров [18-20].

Для повышения прочностных, технологических, термических, специфических и других свойств полимерного материала используют различные наполнители, Для получения композиционных материалов различных видов: эпоксидные компаунды, кремнийорганические и клеевые соединения, полиуретановые компаунды, текстолиты, гитенаксы, стеклотекстолиты и другие материалы созданы благодаря введению различных наполнителей, которые повышают прочностные, технологические, термические, специфические и другие свойства полимерного материала. Прочностные свойства таких материалов зависят как от вида наполнителя, так и от его содержания (*С*, %). Механические характеристики таких материалов, построенные в виде зависимостей деформация - содержание наполнителя (σ - *С*,%), для различных видов наполнителей приведены на рисунке 3 [17].

Из рисунка 3 видно, что введение даже сравнительно небольших количеств дисперсных наполнителей (до 10%), способствует сохранению или даже некоторому повышению прочности полимерного материала. При концентрациях *С* > 10% механические свойства композиционных материалов аддитивно снижаются. Для волокнисто-рубленных наполнителей оптимальные прочностные свойства композита достигаются при значениях содержания наполнителя порядка 40 - 50%. Армирующее действие оказывает также применение непрерывных волокон.

На рисунке 4 приведена схема классификации наполнителей по основным морфологическим признакам [17]. В последнее время на основе этих наполнителей были получены ряд новых строительных материалов, такие как литьевой мрамор, полимербетон и другие материалы, которые в настоящее время успешно используются в качестве отделочных материалов. В настоящее время существует большое количество полимеров и композитов, но несмотря на это проблема получения новых материалов с гомогенными и гетерогенными структурами не утратила своей актуальности, особенно для систем, работающих в условиях комплекса нагрузок: механических, тепловых, электрических, радиационных и т.д.

|  |
| --- |
|  |
| 1 – дисперсный; 2 – волокнисто рубленный; 3 – армирующий  (непрерывное волокно, тканый наполнитель).  Рисунок 3. – Принципиальная зависимость прочности () полимерного материала от содержания (*С*, %) наполнителя [17] |

|  |
| --- |
|  |
| Рисунок 4. – Схема классификации неорганических и органических наполнителей по основным морфологическим признакам [17] |

**1.3 Строение и физико-механические свойства полиимидной пленки**

Полиимиды – синтетические полимеры, состоящие из чередующихся ароматических, гетероциклических звеньев, содержащие в молекуле имидную группу (сокращенное название ПИ). Они изготавливаются поликонденсацией диангидридов тетракарбоновых кислот или их производных с ароматическими диаминами по одностадийной или двухстадийной схеме, что позволяет создавать большие ассортименты начальных составов полиимидных материалов. Схема классификации начальных составов используемых для изготовления полиимидных материалов приведена на рисунке 5 [10].

|  |
| --- |
| C:\Users\Abyl Muradov\Desktop\Табл КАр.jpg |
| Рисунок 5. – Схема классификации начальных составов полиимидных материалов [10]. |

Самый распространенный термо- и теплостойки ароматический полиимид на основе диангидрида пиромелитовой кислоты и параоксидифенилендиамина (техническое название «аримид») имеет структурное звено вида:



Полиимиды представляют собой твердое вещество белого или желтого цвета. Наиболее важный среди полиимидов – полипиромеллитимид. Это термо - и радиационностойкий материал, из которого получают пластмассы, пленки, лаки, клеи и волокна, используемые в авиационной и космической технике, электронной и электротехнической промышленности.

Полиимидные пленки имеют аморфно-кристаллическую и аморфную структуру. Пленки, используемые для изготовления гибких электронных схем и выпускаемые как в странах СНГ (например, ПМ-1), так и дальнего зарубежья (Kapton – H,V и F – фирмы «Du Pont», США), практически аморфны. Они обладают высокой термостойкостью при длительных сроках эксплуатации и сохраняют пластичность вплоть до температуры жидкого азота, выдерживая температурные воздействия до 673К. Это наиболее высокая температурная устойчивость среди других полимеров. Высокая термостойкость полиимидов связано со стабилизацией структуры и упрочнением связей за счет эффектов сопряжения (рисунки 6 и 7) благодаря наличию не поделенной пары электронов у гетероатома в цикле (у азота) и атомов с высокой электроотрицательностью (кислород в карбонильных группах) [10]. Термический коэффициент линейного расширения при изменении температуры от  до  возрастает в 3 раза, а коэффициент Пуассона при этом существенно уменьшается [10].

|  |
| --- |
|  |
| Рисунок 6. – Стабилизация имидного цикла за счет  сопряжения связей [10] |
|  |
| Рисунок 7. – Стабилизация имидного цикла за счет  сопряжения связей *Cab* ‒ *Cel* [10]. |

Полиимиды обладают высокой прочностью на растяжение, отличными изоляционными свойствами (электрической прочностью), химической стойкостью, несгораемостью, что определило их основное использование в качестве электроизоляционных материалов. Модуль упругости полиимидных пленок с ростом температуры в интервале 293 – 573 К уменьшается (по линейному закону) более чем в 3 раза. Они обладают хорошим набором технологических свойств, благодаря чему становятся незаменимыми в процессах, связанных с вакуумным осаждением металлических пленок и фотолитографией: отсутствие газовыделения в вакууме до температур 200 – 250 оС, устойчивостью к воздействию кислот и способностью к травлению в сильных щелочных средах [17].

**1.4 Влияние электронного облучения на физические свойства полимерных пленок**

Облучения полимерных материалов разными видами ионизирующих излучений приводит к изменению их дефектной структуры и, как следствие, физико-химических свойств. В связи с этим установление природы образования и эволюции дефектной структуры, а также ее связи с изменением свойств материалов относятся к одному из основных задач физики конденсированного состояния. Необходимость выполнения таких исследований, прежде всего, определяются практическим интересом, обусловленным 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 [22] 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 непосредственом 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 составляет порядка  и зависит от природы полимера [23]. 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 – связи. Свойства твердой фазы мало влияют на диффузию атома водорода из «клетки» при разрыве – связи. Поэтому этот процесс становится достаточно вероятным среди других.

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  в основной и боковой цепи макромолекулы, а также связей , , , , , . Для большинства изученных к настоящему времени полимеров установлена характерная закономерность между поведением полимера под действием излучения и его строением. Полимеры деструктурируются, 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  связи образуется атомарный водород или метильные радикалы, а при разрыве  связи ­­– радикальные фрагменты боковых групп. На образование макрорадикалов влияют реакции атомов водорода, поскольку диссоциация  связи является преобладающей реакцией при облучении многих водородосодержащих полимеров. В работах [23,24] подчеркиваются, 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.

Изучения влияния электронного облучения на механическую прочность фениловой, полиэтилентерефталатной, фторопластной и полиимидной пленки были проведены в работах [25 - 27]. Оказалось, что наименьшую радиационную стойкость среди перечисленных материалов имеет фторопластовая пленка, которая после облучения дозой 107 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 3·107 Гр наблюдается уменьшение предела прочности в 8 раз. Облучение дозой 108 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 сказывается на ее механических характеристиках.

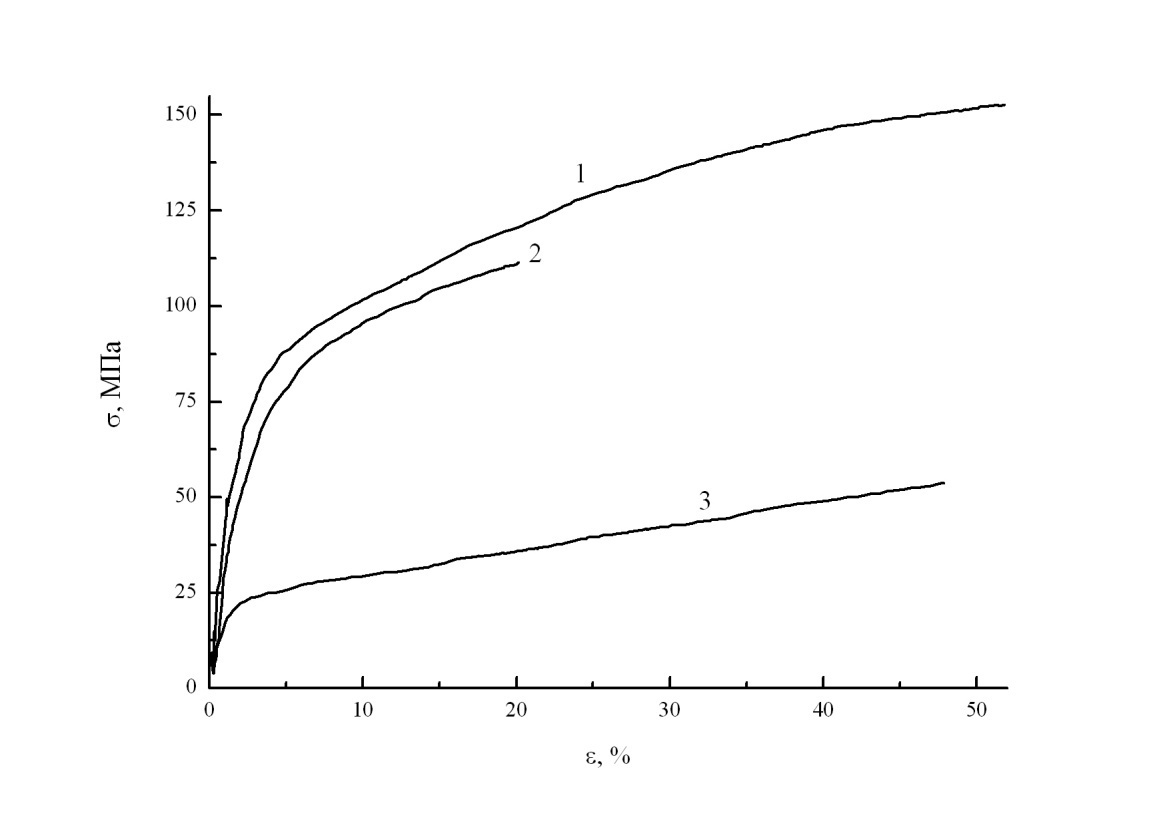
Авторы [22-25] возрастание стойкости полимеров к воздействию электронного облучения связывают существованием в указанных структурах бензольных колец. Обладание защитного эффекта у сложных полимеров к действию радиационного излучения связано с процессом внутреннего переноса энергии. Бензольное ядро макромолекул, возбужденное до синглетного состояния, рассеивает эту поглощенную энергию в виде флуоресценции в видимой и ультрафиолетовой областях спектра.

Результаты, полученные в работах [27-30], указывают на то, что в необлученных образцах доля выпрямленных проходных молекул очень мала. Разное изменение механических свойств необлученных образцов материалов с различной молекулярной массой (ММ) связано с особенностями их структуры и структурными изменениями под действием приложенной нагрузки (рисунок 8). Электронное облучение образцов материалов с различной ММ приводит к характерным структурным изменениям. Представленные зависимости (рисунок 9) характеризуются конкурирующими радиационно - химическими процессами сшивания и деструкции цепей.

Сдвиговая деформация облученных образцов с низкой ММ, содержащих малое количество межфибриллярной аморфной фазы, связана с деструкцией проходных напряженных молекул во внутрифибриллярных аморфных областях. Заторможенная подвижность выпрямленных проходных цепей в таких образцах препятствует их сшиванию.

Образцы с высоким значением ММ содержат большую долю межфибриллярных аморфных прослоек. Облучение приводит к процессам радиационного сшивания, которые легко реализуются в таких материалах. Дозы электронного облучения до 500 кГр не приводят к заметному уменьшению модуля упругости. Большие дозы облучения полиимида (до 100 МГр) вызывают эффективное подавление пластичности и ползучести за счет равномерного распределения нагрузки при увеличении количества сшивок.

|  |
| --- |
| Без_После |
| 1 – лавсан, 2 – полиимид, 3 – тедлар  Рисунок 8. ‒ Зависимость приложенного напряжения σ от относительного  удлинения ε необлученных полимерных образцов |



|  |
| --- |
| 1 – лавсан, 2 – полиимид, 3 – тедлар |
| Рисунок 9. ‒ Зависимость приложенного напряжения σ от относительного удлинения ε облученных электронами энергией 2 МэВ и дозой 500 кГр полимерных образцов |

В работах [31-33], влияния электронного облучения на физико-механические свойства ПИ-пленки, были изучены методом ИК-спектроскопии и структурного анализа. Произведенный анализ ИК-спектров полиимидной пленки показывает (рисунки 10 и 11, таблица 1), 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.

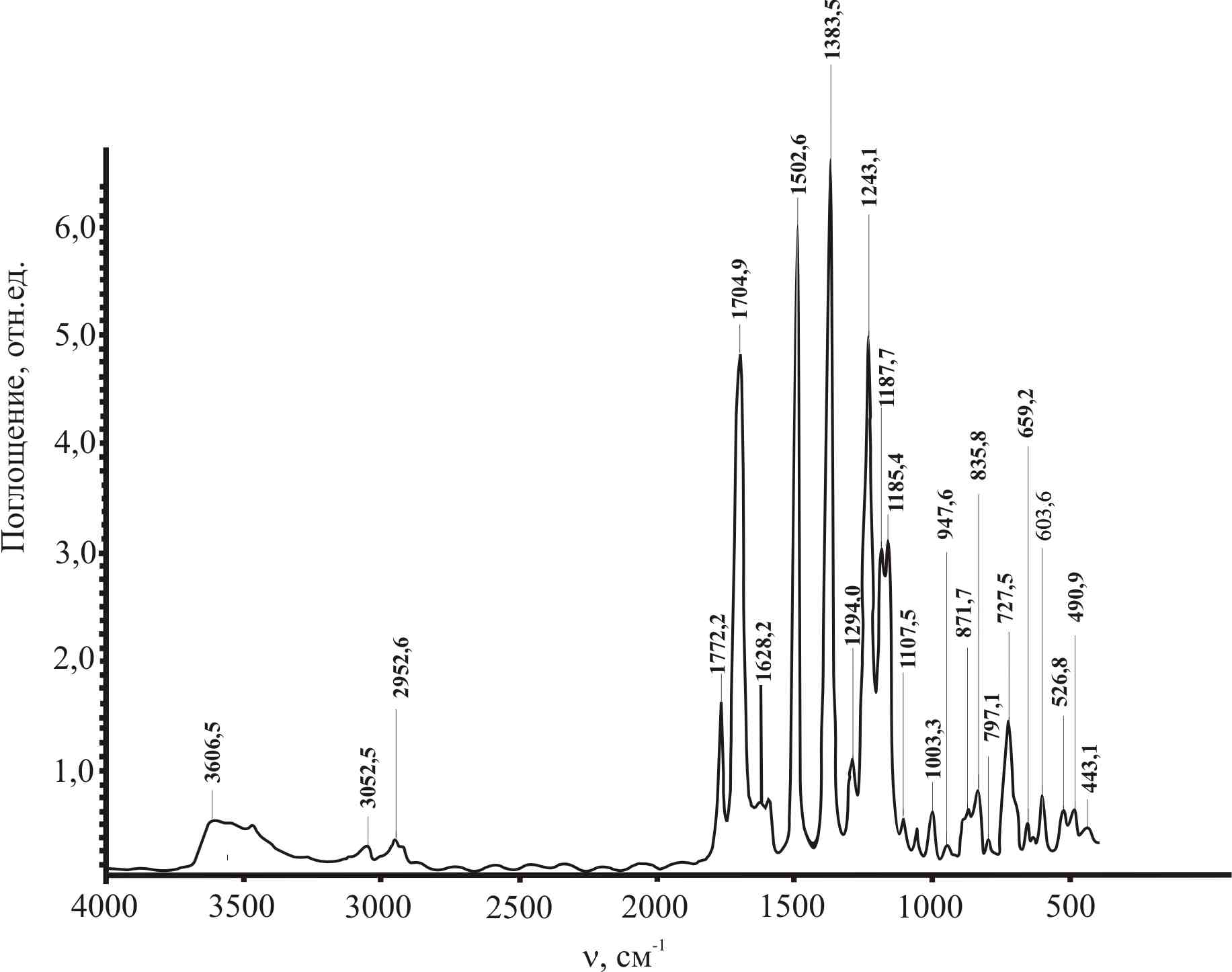


Рисунок 10. ‒ ИК-спектр исходного состояния полиимидной пленки

По результатам элементного анализа 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 % соответственно, в то время как содержание кислорода возрастает 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. Увеличение содержания кислорода замедляет или полностью подавляет процесс образования пространственной сетки полимера, что в свою очередь приводит к уменьшению его предела прочности.

Из приведенного анализа влияния облучения на полимеры можно констатировать следующее. В некоторых полимерах воздействие радиационного облучения улучшает определенные физико-химические свойства материала. В этом случае очевидно использование облучения в виде технологического приема, осуществляющего направленное изменение свойств полимерного материала, придающее ему требуемые характеристики.

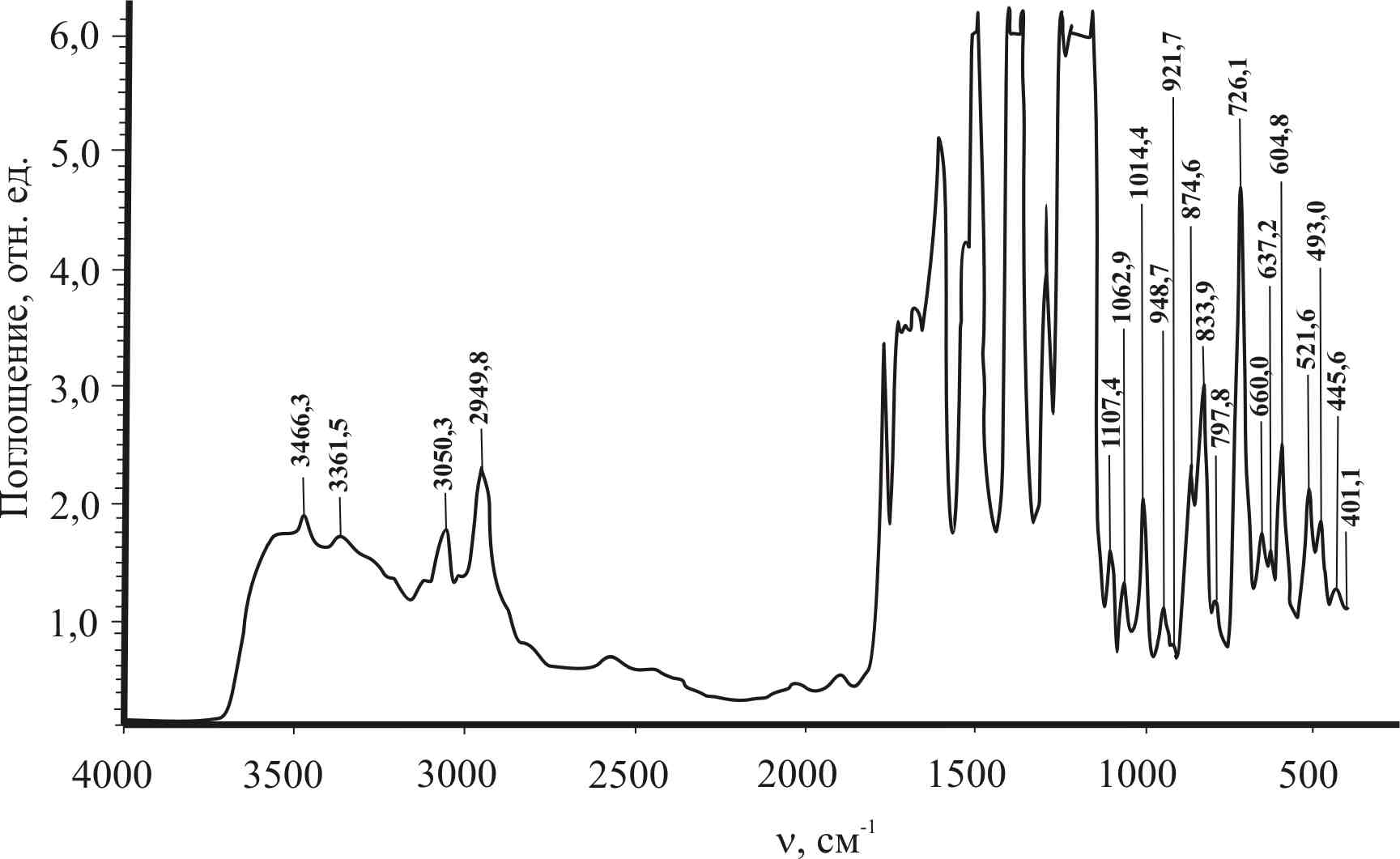


Рисунок 11. ‒ ИК-спектр полиимидной пленки, облученной электронами

энергией Е=2 МэВ дозой D=40 МГр

Таблица 1. ‒ Изменение интенсивности ИК-спектра полиимидной пленки, облученной электронами энергией 2 МэВ и дозой 40 МГр

относительно 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 |
| Ассоцированные группы =N-H,-NH2 ПИ | 3361,5 и 3466,3 | 3,8 |

|  |
| --- |
|  |
| В другой группе полимеров воздействие радиационного облучения ухудшает некоторые физико-химические свойства материала. В этом случае важно знать, именно какие процессы влияют на такое ухудшение. Прогнозирование поведения полимерных материалов в экстремальных условиях, изучение влияния ионизирующих излучений, температурных полей, механических нагрузок и других внешних воздействий, является актуальной задачей и создает основы для развития новых радиационных технологий получения полимерных материалов с улучшенными физико-химическими и радиационными свойствами. |

### **2. ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И СТАТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

Известно [22,34], что механические свойства полимеров зависят, в первую очередь, от их природы. Так для полимеров, содержащих бензольное кольцо в боковой цепи, степень различных изменений более существенна. Это касается таких механических характеристик как модуль упругости, скорость ползучести, снижение длительной прочности и т.д. Увеличение ползучести при воздействиях нагрева, уровня механической нагрузки и других факторов имеет место во всех полимерных материалах, степень которых зависит от их вида. В то же время их долговечность – от величины и длительности воздействия нагрузки и температуры, определяющих в свою очередь разрывы нагруженных химических связей [8].

В данном разделе рассмотрено динамическое поведение различных полимерных пленок (полиимид, лавсан), их стойкость к термическому и статическому воздействию, которое исследовалось методом растяжения при комнатной температуре и термомеханическим методом. Представлены экспериментальные результаты и анализ температурных зависимостей относительного удлинения и статической нагрузки в интервале температур от комнатной до 593 К.

### **2.1 Механические свойства необлученных полиимидных пленок при воздействии на них статической нагрузки и температуры**

Была изучена динамика растяжения необлученных полиимидных пленок (ПИ) при различных статических нагрузках Ф и температуры *Т*. Для этого брались стандартизованные образцы пленок длиной l0 = 50 мм, шириной *а* = 5 мм и толщиной 130 мкм, которые закреплялись специальными зажимами и испытывались на экспериментальной установке под воздействием различных статических нагрузок и температуры. Статические нагрузки создавались посредством использования набора калиброванных грузов, вес которых варьировался от 10 до 100 % относительно разрывного усилия пленок FH = Фmax, определенного при нормальных условиях. Исходя из поставленной задачи, эти нагрузки задавались с интервалом 5 – 10%, а температурные интервалы ограничивались максимальной термической стойкостью соответствующего полимера.

Экспериментальная установка представляла собой вертикальную цилиндрическую электропечь с регулируемой температурой, в которой по оси закреплялся исследуемый образец специальными держателями. Верхний держатель был неподвижный, а к нижнему крепились статические нагрузки в виде калиброванных грузов. Температурный режим задавался в интервале от комнатной до 593 К с точностью ΔТ = ±1,5 К. Установка была снабжена системой регистрации удлинения пленки в сочетании с таймером времени. Это позволяло регистрировать временные (τ) изменения относительного удлинения пленок εl = f(τ). Результаты таких исследований для стандартизованных образцов пленок в зависимости от времени в интервале от одной секунды до 10 мин представлены на рисунках 12 и 13. Прикладываемую нагрузку Ф варьировали в интервале от 50 до 90 % от значения Фmax, а температура менялась от комнатной до 593 К.

На рисунке 12 представлена зависимость εl = lg (τ, с), на которой видно, что заметное растяжение ПИ-пленки достигается при *Т* = 513 К и Ф = 80% Фmax. Величина εl возрастает за первые 10 секунд от 12 до 35 % , то есть в 3 раза, а затем процесс растяжения замедляется.



lg (τ, с)

1 – Ф = 50% Фmax; 2 – Ф = 60% Фmax; 3 – Ф = 70% Фmax; 4 – Ф = 80% Фmax

Рисунок 12. ‒ Зависимость относительного удлинения εl полиимидной пленки от времени τ при *Т*= 513 К и различных значениях статической нагрузки Ф

При температуре *Т* = 533 К (рис.13*а*) действие нагрузки в пределах (50–70 %) Фmax не сильно влияет на напряжение растяжения пленок σ. Однако при достижении σ = 0,8σразр, где σраз – напряжение разрыва пленки, оно приводит к значительной деформации, составляющей ~ 30 %, уже в первые 10*с* действия нагрузки. В случае действия нагрузки величиной Ф = 70 и 80% Фmax, от значения Фmax, значения σ возрастают в два и более раза. Увеличение температуры до 593 К приводит к существенным изменениям разрывного относительного удлинения пленок εl (max) от 20 % (Ф = 50% Фmax) до 92 % (Ф = 80% Фmax). Из рисунка 13*б* видно, что в среднем, при изменении Ф на 10 % относительное удлинение пленок εl возрастает на 30 %. Процесс растяжения пленок для Ф до 70% Фmax завершается в первую минуту и в дальнейшем изменения εl несущественны. В то же время, для Ф = 80% Фmax процесс растяжения пленок заканчивается обрывом в первые несколько секунд.



lg (τ, c)

*а*)



lg (τ, c)

*б*)

1 – Ф = 50% Фmax ; 2 – Ф = 60% Фmax; 3 – Ф = 70% Фmax; 4 – Ф = 80% Фmax

Рисунок 13. ‒ Изменения относительного удлинения εl полиимидной пленки от времени τ нагружения, при различных температурах *Т*: *а*) 533 К; *б*) 593 К и статических нагрузках Ф

При условии Ф > Σвнутр, разрыв пленки происходит вследствие нарастания скорости спуска калиброванного груза массой m. Это происходит вследствие того, что дополнительно к статической нагрузке Ф добавляется сила Fg = m*a* (m – масса статической нагрузки, *а* – его ускорение), образуя суммарную силу

Ф1 = FН + Fg.

Изучение изменения скоростей растяжения пленки позволяют определить интервалы наибольшего временного воздействия температуры *Т* и нагрузки Ф (рис.14). Это позволяет судить о внутренних процессах, которые происходят в исследуемых материалах, как прочности межмолекулярных связей и работе, затраченной на разрушение (разрыв) образца. Из рисунка 14 видно, что заметный прирост скорости растяжения у полиимидных пленок происходит при σ > 0,7 σразр и *Т* ≥ 453 К. Характерное влияние температуры нагрева происходит при Т ≤ 433 К, когда наблюдается линейное возрастание максимальной скорости деформации υmax пленки с увеличением статической нагрузки Ф. Увеличение же температуры выше 433 К приводит к резкому возрастанию значения υmax в области Ф от 50 до 70%. Такое поведение полиимидной пленки при растяжении указывает на то, что статическое термомеханическое воздействие в первоначальный момент приводит к развертыванию макромолекул из глобул в линию вдоль направления действия приложенной силы. При достижении температуры Т > 433 К возникают разрывы связей между макромолекулами, приводящие к заметному приросту скорости растяжения пленки.



1 – 413 К; 2 – 433 К; 3 – 453 К; 4 – 473 К; 5 – 493 К; 6 – 513 К

Рисунок 14. ‒ Изменение максимальной скорости υmax деформации полиимидной пленки от статической нагрузки Ф при различных температурахТ

Изучение временного поведения нагруженной полиимидной пленки позволило изучить развитие процесса ползучести в них при различных статических нагрузках Ф и температурах Т. Так можно проследить изменение относительного удлинения пленки ε от времени и температуры (рис. 15). Из рис.15*а* видно, что величина ε возрастает при изменении температуры от 293 К до 473 К в 3 – 4 раза. Характерно то, что при нагрузке 50 % Фмах значение ε становится неизменным в диапазоне температур 450 –500 К. В случае нагрузки в 70% Фмах подобное явление для тех же температур не наблюдается (рис.15*б*). В этом случае относительное удлинение пленки возрастает за время τ ≥ 10с и с повышением температуры происходит его значительное увеличение. Видно, что значение εдостигает 6-кратного роста за время 10с (рис.15*б*). Это связано с тем, что увеличение статической нагрузки до 70% Фмах повышает деструкционные процессы в полиимидных пленках по мере увеличения температуры. При нагрузках Ф ≤ 50% Фмах с увеличением температуры в первоначальный момент наблюдается линейный рост значения ε, подчиняющийся закону Гука (рис.15*а*). Последнее связано с изменениями в построении макромолекул. Повышение температуры свыше 500 К приводит к насыщению значения σ и не вызывает нарастания ε (рис.15*а*).

На рисунке 15 *а* наблюдаем линейный характер изменения деформации полиимидных образцов при приложении малых нагрузок и нагрева до 473 К. Далее видны участки нарушения пропорциональности, наступление текучести с разрывом образца. Такие изменения относительного удлинения позволяют использование закона Гука при малых деформациях полиимидных пленок.

Представленные на рисунках 12, 13 и 15 закономерности изменения деформационной способности пленок позволяют косвенно оценивать характер структурных изменений, обусловленных воздействием статической нагрузки. Так, при воздействии нагрузки равной 50% Фмах, в том же интервале температур и времени, заметных изменений термомеханической характеристики отсутствуют. Воздействие нагрузки 70%Фмах и более усиливает развитие деструкции пленок с увеличением времени воздействия. Поэтому очевидно, что воздействие нагрузок ≤ 50% Фмах интенсифицируют процессы структурирования полиимидных пленок.



*а)*



*б)*

*а*) 1 – t=1; 2 – t= 2; 3 - t=3; 4 – t= 4; 5 – t= 5; 6 – t= 6; 7 – t=7(с);

*б*) 1 – t=1; 2 – t= 2; 3 - t=3; 4 – t= 4; 5 – t=5; 6 – t=6; 7 – t= 7; 8 – t= 8;

9 – t= 9; 10 – t=10 (с)

Рисунок 15. ‒ Зависимости относительного удлинения ε необлученной полиимидной пленки от температуры *Т* при статической нагрузке Ф:

*а* – 50% Фмах; *б* – 70% Фмах при различных временах воздействия

В таблице 2 показано влияние статической нагрузки σ и температуры Тна

изменение относительного удлинения полиимидных пленок ε. Приложенная нагрузка варьировались от 50% до 90 % Фмах, а температура менялась от комнатной до 573 К. Установлено, что нагревание от 293 до 373 К и действие статической нагрузки до 90 % Фмах весьма незначительно влияют на пластичность полиимида и оно составляет около 6 % от первоначальной длины пленки. Изменение температуры от 373 до 473 К приводит к возрастанию величины ε до 11 %, а нагрев до 493 К – вызывает изменение ε ~ 15 %.

Таблица 2. ‒ Влияние статической нагрузки σ и температуры Тна деформацию полиимидных пленок ε (%)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | Относительная ε, % | | | | | | |
| 50% | 60% | 70% | 75% | 80% | 85% | 90% |
| 293-373 | 1 | 2 | 3 | 3,5 | 4 | 5 | 6 |
| 423-473 | 2 | 4 | 6 | 7 | 8 | 9 | 11 |
| 493 | 4 | 6 | 9 | 10 | 12 | 14 | 15 |
| 513 | 6 | 8 | 16 | 20 | 25 | 33 | 38 |
| 533 | 8 | 10 | 17 | 28 | 37 | 48 | 56 |
| 553 | 9 | 12 | 24 | 35 | 51 | 66 | - |
| 573 | 10 | 15 | 38 | 60 | 78 | - | - |

Начиная с температуры 513 К и выше наблюдаются наиболее заметные изменения величины ε, при статической нагрузке составляющих 50 – 80 % Фмах. Повышение температуры нагрева до 573 К приводит к тому, что величина приложенной статической нагрузки снижается с 90 до 80 % Фмах. В то же время это свидетельствует о наличии достаточного запаса прочности полимера.

Из таблицы 2 видно, при приложении одинаковых нагрузок и изменении температуры в интервале ∆*Т* = 280 К значения ε возрастают в 10 - 20 раз. Для температур 293 - 473 К ε возрастают вдвое. Это указывает на то, что в этом случае приложенная нагрузка мало влияет на межмолекулярные связи. Изменение приложенной нагрузки от 50 до 90 % Фмах (∆σ = 40 %) и температур 493 – 573 К приводит к росту εв четыре – семь раз.

На рисунке 16 показано влияние температуры Т нагрева на величину максимального относительного удлинения εmax полиимидной пленки. Видно, что заметный перелом в пластичности полиимидной пленки наблюдается при *Т* ≥ 500 К. Изменение характера зависимости указывает на то, что температурный коэффициент относительного удлинения полиимидной пленки <*ki*> = ε / *Т* ( % / К) меняет свое значение и принимает следующие величины: до 500К: < *k*1 > = 6/180 = 0,03 %/К; выше 500К: < *k*2 > = 65/80 = 0,81 %/К. С ростом температуры значение <*ki*> возрастает приблизительно в 30 раз в результате действия статической нагрузки (σ = (0,8÷0,9)σраз). Здесь σраз - напряжение в образце, при котором происходит разрыв.



Рисунок 16.‒ Влияние температуры Т нагрева на величину максимального

относительного удлинения εmax полиимидной пленки

Воздействие более высоких температур приводит к еще большим скоростям деформации. Ускорение процесса деформации инициирует разрыв пленки вследствие действия следующих причин:

а) возникновение дополнительной силы Fg = m*a* (здесь m – масса статической нагрузки, *a* – ускорение) в следствии движения нагрузки;

б) снижения степени адаптации внутренних полимерных связей к быстро возрастающему напряжению σ = (Fн + Fg) / S, где Fн - величина приложенной нагрузки.

Характер поведения зависимости εlmax(Т) указывает на то, что происходят структурные преобразования макромолекул, вызванные спецификой действия статической нагрузки и температуры. Из рисунка 16 видно, что воздействие статической нагрузки σ = 0,9σраз до Т = 493 К вызывает линейное увеличение относительного удлинения. При достижении температуры ~ 500 К меняется поведение зависимости εlmax(Т). Наблюдается резкое возрастание данной зависимости с ростом значения температурного коэффициента относительного удлинения <*k*i> в 30 раз. Нагрев образца свыше 500К приводит к тому, что максимальная его деформация происходит при меньших значениях σ (σ = 0,8σраз ÷ 0,85σраз). Первоначальный участок (до Т = 493К) данной зависимости указывает на интенсификацию процессов структурирования макромолекул по мере роста температуры и действием статической нагрузки. Второй участок кривой свидетельствует об изменении характера преобразования структуры полимера вызванных процессами разрыва связей между макромолекулами, которые увеличивают скорость деформации пленки с ростом температуры.

### **2.2 Воздействие статической нагрузки и температуры на механические свойства лавсановых пленок**

Линейные полимеры, обладающие высокой кристалличностью, имеют свои особенности физико-механических свойств. В частности, материал полиэтилентерефталат (ПЭТФ, другое название. лавсан), изготовленный на основе терефталатной кислоты имеет высокие температуру плавления и прочность по сравнению с полиэтиленовыми, при их рабочей температуре до 400 К [34]. Это обусловлено большой энергией связи у макромолекул лавсана в группах *– СН2* и *– О - С = О*.

Нами исследовалась лавсановая пленка производства США (типа Maylar), толщиной 100 мкм, из которой изготавливались исходные образцы длиной 70 мм (рабочая длина составляла 50 мм) и шириной 5 мм. Аналогично проведенным исследованиям с полиимидными пленками были установлены прочностные характеристики данных образцов при нормальных условиях. Находилось разрывное усилие σразр, которое для данной пленки составило 176 МПа, принимаемое далее за 100 % как максимальная статическая нагрузка Ф= Фmax. Далее образцы закреплялись специальными зажимами и испытывались на экспериментальной установке на воздействие различных статических нагрузок и температуры.

В работе использовалась установленная вертикально цилиндрическая электропечь соединенная с регулятором и измерителем температуры типа ИТР 2526, который обеспечивал поддерживание заданной температуры в интервале от комнатной до 400 0С с погрешностью Δ*Т* = ± 1,5 К. Исследуемый образец закреплялся к специальной стойке вдоль оси установки с помощью верхнего зажима. К нижней части пленки прикреплялись зажимами калиброванные грузы, величина которых менялась в пределах от 10 до 100 % Фmax. Подбор таких условий эксперимента позволило проводить исследования по изучению влияния статической нагрузки Ф на пленки, так и по совместному действию с ее нагревом, тем самым существенно расширило рамки исследований [25]. В таблице 3 представлены данные о влиянии на относительное удлинение ε ПЭТФ-пленки (Maylar) статической нагрузки σ и температуры *Т*. Видно, что при заданном значении статической нагрузки σ наблюдается линейное возрастание ε пленок от температуры. В то же время наблюдается уменьшение максимального его значения ε1max с увеличением нагрузки σ. Наблюдается возрастание предельного значения εmax (при ошибке ~ 5 %) в интервале 393 – 493 К до ~ 128 %. Дальнейшее увеличение статической нагрузки σ до 192 МПа приводит к уменьшению разрывной нагрузки σразр вдвое.

Таблица 3. ‒ Влияние на относительное удлинение εmax (%) ПЭТФ-пленки (Maylar) статической нагрузки (σ) и температуры (*Т*).

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| σ, МПа | Температура пленки *Т,* К | | | | | | | | | | |
| 293 | 313 | 333 | 353 | 373 | 393 | 413 | 433 | 453 | 473 | 493 |
| 19,2 | 0 | 0 | 0 | 2 | 4 | 6 | 10 | 14 | 20 | 24 | 30 |
| 38,4 | 0 | 0 | 2 | 4 | 6 | 14 | 18 | 24 | 40 | 45 | 54 |
| 57,6 | 1 | 2 | 4 | 7 | 12 | 24 | 28 | 44 | 55 | 64 | 88 |
| 76,8 | 2 | 4 | 5 | 14 | 20 | 30 | 40 | 58 | 70 | 90 | 120 |
| 86,4 | 3 | 8 | 10 | 16 | 26 | 48 | 56 | 76 | 86 | 108 | 127 |
| 96 | 4 | 10 | 12 | 20 | 38 | 64 | 70 | 88 | 100 | 120 | - |
| 105,6 | 9 | 12 | 14 | 24 | 52 | 72 | 82 | 96 | 112 | 128 | - |
| 115,2 | 13 | 15 | 18 | 32 | 57 | 84 | 94 | 102 | 126 | - | - |
| 124,8 | 18 | 18 | 24 | 42 | 64 | 94 | 104 | 110 | - | - | - |
| 134,4 | 20 | 23 | 40 | 54 | 78 | 102 | 115 | 128 | - | - | - |
| 144 | 24 | 26 | 46 | 70 | 84 | 114 | 126 | - | - | - | - |
| 153,6 | 30 | 33 | 60 | 78 | 98 | 124 | - | - | - | - | - |
| 163,2 | 45 | 48 | 76 | 92 | 116 | - | - | - | - | - | - |
| 172,8 | 50 | 60 | 80 | 108 | 120 | - | - | - | - | - | - |
| 182,4 | 62 | 68 | 85 | 116 | - | - | - | - | - | - | - |
| 192 | 70 | 75 | - | - | - | - | - | - | - | - | - |

Не трудно установить, что линейные полиэфиры обладают меньшей прочностью и большей пластичностью по сравнению с полимерами гетероциклической (объемной) структурой. Столь заметное растяжение таких пленок является следствием указанных выше особенностей структуры ПЭТФ.

Из зависимости максимальной деформации εmax пленок от температуры *Т* (рисунок 17) были определены температурные коэффициенты относительного удлинения <*ki*> для соответствующих интервалов:

а) до 360 К - <*k1*> = 48/67 = 0,71 %/К;

б) выше 360 К - <*k2*> = 10/133 = 0,08 %/К.

Видно, что скорость снижения εmax при *Т* > 360 К составляет приблизительно 9 раз. Таким образом, для данного лавсана влияние температуры на значение максимальной деформации пленки при действии статической нагрузки достаточно заметно до 400 К, а затем оно резко снижается, что свидетельствует о насыщении сил внешних воздействий. Данная зависимость сохраняется и для других подобных ПЭТФ-пленок.



Рисунок 17. ‒ Изменение относительного удлинения εmax  ПЭТФ-пленки

(Maylar) от температуры *Т*

На рисунке 18 представлена зависимость максимальной скорости υmax растяжения лавсановой пленки от статической нагрузки Ф, имеющей структуру со слабыми ответвлениями, что определяет ее поведение при действии различной температурой (*Т*) и статической нагрузкой (Ф). При увеличении величины Ф от 10 до 90 %, а температуры от 353 до 393 К значение υmax возрастает в десятки раз, характеризуя степень комбинированных воздействий Ф - Т на внутренние связи макромолекул ПЭТФ-пленки.



1 – 353 К; 2 – 373 К; 3 – 393 К

Рисунок 18. Зависимость максимальной скорости растяжения ПЭТФ-пленки (Maylar) от статической нагрузки Ф при различных температурах *Т*

**2.3 Особенности ползучести полимерных пленок различной природы при воздействии на них механического напряжения и температуры**

Полимерные пленки, как и все кристаллические и аморфные твердые тела, подвержены ползучести. Под ползучестью материалов или последействием понимают медленную [деформаци](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%94%D0%B5%D1%84%D0%BE%D1%80%D0%BC%D0%B0%D1%86%D0%B8%D1%8F)ю вплоть до разрыва, происходящую с течением времени под воздействием постоянно действующей нагрузки или [механического напряжения](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%85%D0%B0%D0%BD%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%BE%D0%B5_%D0%BD%D0%B0%D0%BF%D1%80%D1%8F%D0%B6%D0%B5%D0%BD%D0%B8%D0%B5).

На практике используются множество полимерных пленок от различных производителей, относящихся к одному классу. В связи с этим было проведено исследование по изучению отличия физико-механических свойств таких пленок. Для этого изучалась ползучесть полимерных пленок одинаковой толщины различной природы, как полиимид, так и полиэтилентерефталат, полученных от различных производителей.

Воздействие температуры и уровня нагрузки (напряжения) на полимерные материалы проявляется в характере увеличения их ползучести. Степень ее увеличения зависит от вида полимера. В то же время долговечность материала также зависит от величины и длительности воздействия нагрузки и температуры, которые, в свою очередь, определяют разрывы нагруженных химических связей [25, 26, 29, 31].

Для исследования были выбраны следующие полимерные пленки, толщиной 100 мкм: ПЭТФ – производства России, а также марки «Maylar» компании [DuPont](https://ru.wikipedia.org/wiki/DuPont) США и марки «Lumirror» компании Toray Plastics США; ПИ - производства России.

На рисунках 19 (*а,б*) показано влияние температуры и приложенной статической нагрузки на растяжение различных полимерных пленок одинаковой толщины (100 мкм). Видно, что технические характеристики производства этих изделий оказывают заметное влияние на напряжение и деформацию пленок и они существенно превалируют над их временной деструкцией.



*а*)



*б*)

*а) –* 293 К; *б) –* 473 К: 1 – ПЭТФ (Lumirror); 2 – ПЭТФ (Россия);

3 – ПЭТФ (Maylar); 4 – ПИ (Россия)

Рисунок 19. ‒Влияние температуры и приложенной нагрузки на растяжение различных полимерных пленок одинаковой толщины (100 мкм)

На рисунке 20 представлено влияние температуры (Т) на разрывное напряжение σmax (*а*) и предельную деформацию ε1max (*б*) вышеуказанных полимерных пленок. При комнатной температуре (*Т* = 293 К) для ПЭТФ-пленок наблюдаются различия в значениях разрывного напряжения σmax, которые достигают порядка 30% (рис. 20*а*). Повышение температуры снижают эти различия в значениях разрывного напряжения. Подобное наблюдается и для их разрывных относительных удлинений ε1max  (рис.20 *б*). При комнатной температуре эти различия достигают ~ 70%, но с увеличением температуры эти различия снижаются.

На рисунке 20 представлено влияние температуры (Т) на разрывное напряжение σmax (*а*) и предельную деформацию ε1max (*б*) вышеуказанных полимерных пленок. При комнатной температуре (*Т* = 293 К) для ПЭТФ-пленок наблюдаются различия в значениях разрывного напряжения σmax, которые достигают порядка 30% (рис. 20). Повышение температуры снижают эти различия в значениях разрывного напряжения. Подобное наблюдается и для их разрывных относительных удлинений ε1max  (рис.21). При комнатной температуре эти различия достигают ~ 70%, но с увеличением температуры эти различия снижаются.

В отличии от ПЭТФ материалов в полиимидах внутренние связи всех структурных элементов распределены по объему и имеют более сложный характер, особенно для групп с бензольными кольцами. Поэтому у них упругие свойства возрастают более чем в 1,5 – 2 раза, нежели чем у ПЭТФ.

С целью изучения влияния технологии изготовления в России и Du Pont (США) на физико-механические свойства полимерных материалов были рассмотрены полиимидные пленки одинаковой толщины (d = 50 мкм). Результаты этих исследований представлены в таблице 4. Установлено, что различия технологий изготовления различными производителями не оказывают заметного влияния на характерные механические свойства ПИ-пленок, как предел прочности (σразр) и максимальное относительное удлинение (εl max).



1 – ПЭТФ (Lumirror); 2 – ПЭТФ (Россия); 3 – ПЭТФ (Maylar); 4 – ПИ (Россия)

Рисунок 20.‒ Влияние температуры (Т) на разрывное напряжение σmax различных полимерных пленок одинаковой толщины 100 мкм



1 – ПЭТФ (Lumirror); 2 – ПЭТФ (Россия); 3 – ПЭТФ (Maylar); 4 – ПИ (Россия)

Рисунок 21.‒ Влияние температуры (Т) на предельную деформацию ε1max различных полимерных пленок одинаковой толщины 100 мкм

Таблица 4. – Изменения предела прочности (σразр) и максимального относительного удлинения (εlmax) в зависимости дозы электронного облучения (*D)* и температуры (Т) для полиимидных пленок полученных различными производителями толщиной 50 мкм: 1 – Россия, 2 - Du Pont (США)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | *D*, МГр | | | | | | | | | | |
|  | 0 | | 10 | | 20 | | 40 | | 100 | |
| 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 | 1 | 2 |
| 293 | σразр, МПа | 148 | 145 | 133 | 137 | 118 | 127 | 104 | 117 | 106 | 104 |
| εl max, % | 108 | 92 | 104 | 96 | 80 | 78 | 56 | 53 | 26 | 34 |
| 373 | σразр, МПа | 120 | 128 | 110 | 110 | 88 | 98 | 85 | 96 | 98 | 92 |
| εl max, % | 114 | 96 | 108 | 100 | 90 | 86 | 66 | 64 | 29 | 36 |
| 473 | σразр, МПа | 98 | 96 | 76 | 78 | 68 | 72 | 72 | 66 | 70 | 66 |
| εl max, % | 136 | 124 | 112 | 105 | 107 | 104 | 74 | 68 | 32 | 40 |
| 573 | σразр, МПа | 78 | 74 | 60 | 56 | 43 | 52 | 56 | 50 | 48 | 45 |
| εl max, % | 168 | 154 | 132 | 142 | 94 | 118 | 68 | 96 | 40 | 46 |

### **3. ДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК, ОБЛУЧЕННЫХ РЕЛЯТИВИСТКИМИ ЭЛЕКТРОНАМИ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ И МЕХАНИЧЕСКОМ СТАТИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИЯХ**

### 

Облучение полимеров приводит к их структурным превращениям, которые определяются конкурирующими процессами структурирования и деструкции, протекающих в самом материале и являющихся как обратимыми, так и необратимыми. Обратимые процессы связаны с присутствием в них нестабилизированных продуктов, тогда как необратимые являются следствием химических превращений, происходящих в результате реакции между этими продуктами и структурными составляющими материала и окружающей среды. Определенный интерес представляет действие ионизирующего излучения на нагруженные полимеры, в том числе на ползучесть при различных температурах. Этот процесс в облученных полимерах резко ускоряется, а долговечность, соответственно, снижается [25, 29, 31]. Степень воздействия определяется интенсивностью излучения, мощностью дозы, величиной температуры и статической нагрузки. При этом сам процесс деформации может иметь несколько механизмов. Во-первых, возможна ускоренная деформация и разрушение полимеров при радиационном воздействии как следствие быстрого разрыва химических связей [22, 35-37] и, во-вторых, указанные изменения могут определяться ускорением процесса относительного смещения молекул полимера. Вопрос о наличии активного агента ускоренных процессов в полимерах остается пока открытым. Серьезным аргументом в пользу такого механизма считается газ, образующийся в полимерах при радиолизе и оказывающий пластифицирующее (ускоряющее) действие на ползучесть и деструкцию [38-41]. Существует и иная теория активных агентов, ответственных за радиационное ускорение ползучести и деструкции, а также других активационных процессов. В основе этой теории лежит процесс образования «горячих» частиц, т.е. частиц с энергией выше энергии активационного барьера процесса. Такие частицы могут образовываться, по мнению авторов [42-45], за счет рассеяния поглощенной энергии излучения. В случае превышения стационарной концентрации этих частиц их термофлуктуационной концентрации, скорость процесса будет определяться ее радиационной составляющей, тогда как концентрация «горячих» частиц определяется кинетикой рассеяния поглощенной энергии по известным законам теплопроводности.

Основной характеристикой органических высокомолекулярных соединений является их молекулярная масса, сформированная в специфические надмолекулярные соединения. Особенно это существенно для полимеров, где любые незначительные изменения в строении могут привести к существенным изменениям их макроскопических свойств. Такие изменения можно создавать и радиационным воздействием, которое зачастую является единственным высокоэффективным способом формирования заданных свойств полимерных материалов. В целом последствия радиационного воздействия определяются типом полимера, видом и энергией бомбардирующихся частиц, при первичном воздействии которых происходит ионизация и возбуждение структурных элементов вещества (атомы, молекулы) [44,45]. К примеру, бомбардирующие электроны после указанных взаимодействий теряют основную энергию, термолизуются, а далее взаимодействуют с молекулами вещества по схеме [10; 42- 45]:

АВ + е¯→ АВ¯ ( или А + В•);

АВ+ + е¯→ АВ\* → А+  + В+  + RCВ + ЕК(А• + В•).

Здесь RCВ – свободные радикалы; А+, В+ – ионизованные и, соответственно, А•, В• – возбужденные молекулы, ответственные за большинство химических процессов. Заключительная химическая перестройка полимеров формируется вторичными радиационно-химическими процессами, базирующимися на участии первичных продуктов радиолиза и молекул их окружения [44; 45].

Исследуемые нами полиимидные и лавсановые пленки обладают некоторыми отличительными свойствами и параметрами, обусловленные их структурой и технологией изготовления. Полиимиды формируют сетчатую объемную структуру, чрезвычайно устойчивую к радиационным воздействиям (~107 Гр и более) и температуре (*Т*разлож около 770 К) [10, 27, 31, 36]. Лавсаны образуют линейные макромолекулы, в которых регулярно расположены по цепи полярные группы *– О* – *СО* –, усиливающие межмолекулярные связи и, соответственно, механическую прочность полимера, а также обладают менее значительными характеристиками (*Т*пл ~ 533 К, радиационная устойчивость до 105 МГр и т.п.) [38-41].

### **3.1 Влияния электронного облучения, воздействия статической механической нагрузки и температуры на деформацию полиимидных пленок**

В таблице 5 представлены результаты механических испытаний пластических свойств полиимидных пленок толщиной 130 мкм. Видно, что при комнатной температуре (*Т* = 293 К), различные статические нагрузки на необлученные и облученные высокоэнергетическими электронами с энергией 2 МэВ и дозой 20 МГр пленки не вызывают различий в пластических деформациях, относительные удлинения у них одинаковы.

Однако, в интервале температур 373 - 493 К наблюдаются преобладания пластических деформаций у облученных пленок по сравнению с необлученными на ~ 13,3%. Но, начиная с 513К и выше происходит обратный процесс, когда у необлученных пленок наблюдается преобладание пластических деформаций по сравнению с облученными.

Таблица 5. ‒ Влияние статической нагрузки Ф (%)и температуры *Т* (К) на относительное удлинения ε1 (%) необлученной –1 и облученной (энергией 2 МэВ и дозой 20 МГр) – 2 полиимидных пленок толщиной 130 мкм

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Статическая нагрузка Ф,% | | Т, К | | | | | | | | | |
| 293 | 373 | 423 | 453 | 473 | 493 | 513 | 533 | 553 | 573 |
| ε, % | | | | | | | | | |
| 50 | 1 | 1 | 1 | 2 | 2 | 3 | 4 | 6 | 8 | 9 | 10 |
| 2 | 1 | 1,5 | 3 | 3 | 4 | 5 | 6 | 6 | 8 | 12 |
| 55 | 1 | 1,5 | 1,5 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 9 | 10 | 12 |
| 2 | 1,5 | 2 | 4 | 4 | 4 | 6 | 7 | 7 | 11 | 15 |
| 60 | 1 | 2 | 2 | 4 | 4 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 15 |
| 2 | 2 | 2,5 | 4,5 | 4,5 | 5 | 7,5 | 7,5 | 10 | 13 | 19 |
| 65 | 1 | 2,5 | 2,5 | 5 | 6 | 7 | 8,5 | 10 | 13 | 16 | 23 |
| 2 | 2,5 | 3 | 5,5 | 5,5 | 6 | 9 | 8 | 15 | 20 | 23 |
| 70 | 1 | 3 | 3,5 | 5 | 6 | 7 | 9 | 16 | 17 | 24 | 38 |
| 2 | 3 | 4 | 6,5 | 7 | 7,5 | 11 | 10 | 20 | 24 | 29 |
| 75 | 1 | 3,5 | 4,4 | 6 | 7 | 8 | 10 | 20 | 28 | 35 | 60 |
| 2 | 3,5 | 4,5 | 7 | 8,5 | 9 | 13 | 13 | 25 | 30 | 36 |
| 80 | 1 | 4 | 4,5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 25 | 37 | 51 | 78 |
| 2 | 4 | 5 | 8 | 10 | 11 | 15 | 15 | 31 | 36 | 44 |
| 85 | 1 | 4,5 | 5 | 8 | 9 | 10 | 14 | 33 | 48 | 66 | - |
| 2 | 4,5 | 5,5 | 9 | 11 | 12 | 16 | 18 | 36 | 41 | - |
| 90 | 1 | 5 | 6 | 10 | 11 | 12 | 15 | 38 | 56 | - | - |
| 2 | 5 | 7 | 10 | 12 | 13 | 17 | 22 | 40 | - | - |

Как видно из таблицы 5, заметны последствия электронного облучения полиимидных пленок энергией 2 МэВ и дозой 20 МГр, а также воздействия на них нагревания до 573 К. Облучение вызывают процессы сшивания и деструкции поперечных межмолекулярных связей, а также вариациями образования или разрывом валентных связей в главной или в боковых цепях, а также образования или разрыва диеновых связей различного типа.

Такие изменения пластических свойств полиимидных пленок связаны с внутренними преобразованиями структуры материала, вызванными облучением, а также тепловыми процессами в следствии их нагревания и воздействия внешних силовых нагрузок. Комбинации этих факторов и определяют пластичность полимеров.

На рис.22(*а*, *б*) представлены влияния температуры нагрева на связь приложенной нагрузки (σ) с деформацией (ε) необлученных (рис.22*а*) и облученных электронами с энергией 2 МэВ и дозой 20 МГр (рис.22*б*) полиимидных пленок, толщиной 130 мкм.

Из рис. 22 *б* видно, что электронное облучение в первую очередь повышает пластичность пленок, которая возрастает в 1,5 – 2 раза, независимо от температуры окружающей среды. Одновременно с этим напряжение возрастает значительно медленнее по сравнению с относительным удлинением. Это свидетельствует о радиационном упрочнении (сшивании) химических связей макромолекул в полиимидах, обладающих объемной сетчатой структурой.

Было изучено влияние различных поглощенных доз (*D*) электронов на напряжения (σ) полиимидных пленок толщиной 130 мкм, при различных температурах, которые представлены на рис. 22. Видно, что дозовая зависимость σ проявляется сильнее при 293 К, чем при 373 К. При 293 К напряжения возрастают на 23,3%, по сравнению с необлученными пленками, тогда как при 373 К эти различия составляют 6,9 %. Повышение температуры образца снижает зависимость σ(*D*) относительно значения σ (Рис. 20). Оно заключается в увеличении прочности облученного материала и его пластичности. Повышение температуры на 100 К, при 40 МГр, уменьшает механическое напряжение полиимидных пленок в ~1,3 раза (Рис.20). Такое поведение пленок облученного полиимида указывает на способность разорванных участков макромолекул к усилению их структурирования в следствии увеличения температуры.

С целью анализа влияния внешнего воздействия в виде электронного облучения (его дозы), температуры и статической нагрузки на процессы происходящие в полимерных пленках было произведено варьирование двух параметров при третьем неизменном. В табл. 5 представлено влияние дозы электронного облучения (*D*) и температуры (Т) на величину разрывного напряжения σразр  и максимального относительного удлинения εlmax полиимидных пленок толщиной 130 мкм. Значение начальной приложенной статической нагрузки определялось на необлученных пленках при комнатной температуре (Т = 293К), как базовое разрывное напряжение σразр и принималось за 100%. Оно принималось за исходное. С изменением температуры и дозы облучения определялись разрывные напряжения (σразр) и удлинения (εl max ).

0

20

40

60

80

80

100

120

140

σ, МПа

ε, %

=

1

2

3

4

5

6

*а*)

0

20

40

60

80

80

100

120

140

σ, МПа

ε, %

=

1

2

3

4

5

6

*б*)

1 – 293 К; 2 – 423 К; 3 – 473 К; 4 – 513 К; 5 – 533 К; 6 – 573 К

Рисунок 22. ‒ Влияние температуры нагрева на связь напряжения (σ) с деформацией (ε) полиимидных пленок, толщиной 130 мкм: *а*) необлученных; *б*) облученных электронами с энергией 2 МэВ и дозой 20 МГр

0

10

20

30

40

140

160

180

σ, МПа

=

1

2

# *D*, МГр

1. 293К; 2 – 373К

Рисунок 23. – Влияние поглощенной дозы (*D)* электронного облучения полиимидными пленками на напряжения (σ), при различных температурах

Из таблицы 6 видно, что на деформацию полиимидных пленок в интервале температур от 293 К до 493 К оказывает заметное влияние электронное облучение дозой до 40 МГр. Так, при комнатной температуре (Т = 293 К) облучения дозами 20 и 40 МГр повышают пластические и прочностные свойства пленок, предельная величина относительного удлинения (εlmax)возрастает на 30 – 40%, а разрывного напряжения (σразр) - на 15-25% относительно исходного состояния. Повышение температуры до 373К при этих дозах облучения вызывает увеличение предельного относительного удлинения, соответственно на 35 и 33%, а σразр достигает своего базового разрывного напряжения, то есть 100%. Здесь надо отметить, что для необлученного образца и облученного дозой 5 МГр, при этой температуре, разрывное напряжение составляет 95% от исходного значения.

Таким образом, в интервале 293 ÷ 373 К электронное облучение пленок дозами 20 - 40 МГр вызывают физико-химические процессы в них, которые одновременно повышают их пластичность и прочность, сохраняющиеся длительное время. Такое поведение механических свойств данных пленок связано с сетчатой структурой матрицы, которая способна к восстановлению поврежденных электронами участков цепи макромолекулы и воздействие такого нагрева не является критическим, особенно для самого бензольного кольца.

Таблица 6. – Влияние дозы электронного облучения (*D*) энергией 2 МэВ и температуры (Т) на величину разрывного напряжения σразр  и максимального относительного удлинения εl max полиимидных пленок толщиной 130 мкм

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Т, К | εl max, %  σразр, % | *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 |

Облучение дозой 100 МГр вызывает повышение пластических и прочностных свойств пленок для температур 293 ÷ 373 К, а для Т = 423 К наблюдается их стабилизация. Начиная с температуры 493 К и выше облучение этой дозой вызывает ухудшение пластических и прочностных свойств этих пленок по сравнению с первоначальными.

Комплексное воздействие в виде изменения температуры нагрева, дозы электронного облучения и статической нагрузки создают конкурирующие процессы в полиимидных пленках, которые отражаются на их пластических свойствах, которые представлены на рис.24.

На рисунке 24 видна пограничная область с температурой ~ 513 К для доз облучения *D* ≤ 40 МГр, у которой деформационные свойства образца меняют характер поведения с ростом *D*. Здесь заметно сильное влияние температуры на характер зависимости εl max(*D*). Для температур ниже 513 К наблюдается синхронное возрастание максимального относительного удлинения (εl max) с ростом температуры и дозы облучения, достигающего своего предельного значения ~ 40 %. При 513 К образцы, облученные дозой 40 МГр, повышают пластичность в ~6 раз по сравнению с *D* = 0 и Т=293 К, при этом εl max ≈ 40 %.

Повышение температуры образцов до 573 К вызывает изменение характера зависимости εlmax от дозы облучения на противоположный. Наблюдается у них уменьшение значения максимального относительного удлинения с ростом дозы облучения. Для необлученных образцов, при температуре 573 К, значение εl max возрастает до 80 %. Облучение их до дозы 40 МГр вызывает уменьшение значения максимального относительного удлинения на ~ 40 %.



1 – 293 К; 2 – 373 К; 3 – 423 К; 4 – 473 К; 5 – 493 К; 6 – 513 К; 7 – 533 К;

8 – 553 К; 9 – 573 К

Рисунок 24. – Влияние дозы электронного облучения и температуры нагрева на значения максимального относительного удлинения полиимидной пленки

Такое изменение пластических свойств полиимидных пленок после облучения различными дозами электронов связано с их сложной внутримолекулярной структурой и различием механизмов воздействия электронов на макромолекулы. Облучение электронами приводит к образованию возбужденных молекул согласно реакции М\* → М + Ерасс (без повреждения цепей). Главной особенностью макромолекул полиимида является то, что они способны рассеивать полученную энергию от релятивистских электронов без разрыва цепей. Эта способность основана на том, что макромолекулы данных полимеров обладают значительно насыщенными цепями с высокоустойчивыми ароматическими фрагментами, которые рассеивают полученную энергию при облучении. В этом и заключается их радиационная устойчивость, заключающаяся в сохранении всей структуры макромолекул вследствии наличия системы сопряжения в протяженных участках полимерных цепей.

В то же время, возможно снижение молекулярной массы макромолекул полиимида, при облучении, за счет разрушения связей гетероцикла или одиночных связей основной цепи. Распад связей гетероцикла сопровождается образованием малостабильных радикалов, диссоциирующих с выделением газа *СО,* после чего восстановление гетероцикла становится невозможным. Проведенный анализ продуктов радиолиза кардового полиимида и продуктов термической деструкции облученных и необлученных полиимидных пленок, а также ИК-спектров, показывают, что возникновение деструкции при облучении в основном происходит за счет распада гетероцикла.

Облучение полимеров высокоэнергетическими частицами существенно меняет их физико-химические свойства и структуру. Степень и характер таких изменений для каждого типа полимера зависят от механизмов воздействия, порою сложных, которые обусловлены его исходными параметрами и характеристиками воздействующего излучения. В связи с этим было изучено влияние толщины материала, различных доз облучения и температуры на его механические свойства. Для этой цели были выбраны полиимидные пленки следующих толщин: 50, 70, 100 и 130 мкм. Они подвергались облучению электронами дозами (*D*) = 5 – 100 МГр из-за их радиационной стойкости.

В таблице 7 представлены результаты проведенных исследований по изменению предела прочности (σразр) и максимальной деформации (εlmax) пленок различной толщины (*d*)в зависимости от поглощенной дозы электронного облучения (*D*) с энергией 2 МэВ и температуры (*Т*).

Из таблицы 7 видно, что толщина пленки существенно сказывается на деформации пленок при одинаковой температуре и электронном облучении до 10 МГр. Отличие в величине εlmax достигает одного порядка у пленок толщиной 50 и 130 мкм. Увеличение толщины сечения пленок в 2,6 раза повышает прочность полимера, а с повышением температуры до ~ 500 К и дозы облучения до 100 МГр отличие составляет ~ 60%. Облучение пленок толщиной ≤ 100 мкм приводит к уменьшению пластичности, а для 130 мкм ‒ в начале повышает ее, а затем понижает (табл. 6). Такое поведение полиимидных пленок с увеличением их толщины свидетельствует об усилении процесса сшивания химических связей между макромолекулами и образовании пространственно-сшитой сетки после облучения, которая отражается на их прочности и пластичности. На рисунке 25 представлено влияние температуры на пластические свойства исходной и облученной дозой 20 МГр полиимидных пленок толщиной 130 мкм.

Видно, что в интервале *Т* = 300 – 400 К деформации обоих образцов оказываются одинаковы, а в интервале *Т* = 450 – 550 К деформации пленок резко усиливаются. В этом интервале величина εlmax для исходного образца возрастает практически линейно, достигая почти 10 – кратных значений, а для облученной пленки изменения εlmax носит более сложный характер и увеличение ее значения достигает 4 кратного значения. При *Т* > 500 К деформация для обоих образцов достигает своих предельных значений. Было установлено, что на всем исследуемом интервале температур (∆*Т* = 300 К) происходит постепенное снижение значения σразр как у необлученного, так и облученного образцов. В момент разрыва при 573 К, у них величина σразр составляла 20 и 40 % от исходного значения, соответственно. Такое влияние высоких температур на значения прочности необлученного и облученного образцов, по-видимому, связано с процессами сшивания (циклизации) макромолекул, вызывая понижение значения σразр.

Таблица 7. – Влияние толщины (*d*) и дозы электронного облучения (*D*) ) с энергией 2 МэВ на предел прочности (σразр) и деформацию (εlmax) полиимидных пленок при различных температурах (*Т*)

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Показатели | *d*, мкм | *Т* =293 К | | | | | *Т* = 473 К | | | | |
| *D*, МГр | | | | | *D*, МГр | | | | |
| 0 | 10 | 20 | 40 | 100 | 0 | 10 | 20 | 40 | 100 |
| σ разр, МПа | 50 | 278 | 271 | 202 | 173 | 134 | 231 | 174 | 109 | 104 | 92 |
| εlmax, % | 98 | 94 | 80 | 57 | 26 | 130 | 112 | 107 | 61 | 32 |
| σ разр, МПа | 70 | 253 | 239 | 212 | 178 | 156 | 180 | 163 | 122 | 106 | 96 |
| εlmax, % | 86 | 82 | 66 | 55 | 25 | 116 | 108 | 100 | 58 | 30 |
| σ разр, МПа | 100 |  | 220 | 217 | 200 | 163 | 155 | 150 | 131 | 120 | 57 |
| εl max, % |  | 75 | 62 | 52 | 23 | 106 | 86 | 73 | 50 | 29 |
| σ разр, МПа | 130 |  | 168 | 233 | 230 | 216 | 144 | 146 | 162 | 150 | 146 |
| εlmax, % |  | 10 | 38 | 27 | 23 | 14 | 18 | 40 | 36 | 31 |



Рисунок 25. – Температурная зависимость деформации необлученной (1) и облученной (2) ПИ – пленки дозой D = 20 МГр (*d* = 130 мкм)

Таким образом, электронные облучения дозами 10 – 40 МГр в интервале 293 – 473 К вызывают процессы одновременного увеличения пластичности полиимидных пленок и их упрочнения, которые сохраняются длительное время. Такие процессы связаны с особенностями сетчатой структуры матрицы полиимида и способностями ее к восстановлению поврежденных релятивистскими электронами участков цепи макромолекул. Здесь надо отметить, воздействие нагрева до 473 К и электронного облучения до 40 МГр не являются критическими для данного материала и в особенности, для бензольного кольца макромолекулы.

### **3.2 Влияния электронного облучения, воздействия статической механической нагрузки и температуры на деформацию лавсановых пленок**

Механические свойства полимеров сильно зависят от особенностей их структуры, как наличием у них областей с различной степенью разупорядоченности и дефектности. Такие структурные неоднородности определяют неравномерность напряжений и перенапряжений в этих областях и ответственны за зарождение трещин.

Помимо указанных причин несомненное влияние оказывают на пластичность и прочность при разрыве пленок величины внешних факторов, как температура, механическая нагрузка, поглощенная доза ионизирующего излучения. Воздействие комбинации дозы облучения и температуры нагрева вызывает в деформируемых полимерах конкурирующие процессы деструкции и сшивания, преобладание одного из которого приводит к усилению их пластичности или прочности.

С целью выявления особенностей влияния этих факторов на механические свойства лавсановых пленок марки «Maylar» их подвергали электронному облучению энергией 2 МэВ и дозами 25 и 100 кГр и нагреву до 473 К.

На рисунке 26 показано влияние температуры нагрева и величины приложенной статической нагрузки (ε) при дозе электронного облучения в 25 кГр на характер изменения относительного удлинения пленки марки «Maylar». Видно, что с увеличением температуры от 293 К до 473 К и с приложением статической нагрузки Ф характер изменения величины ε меняется. При воздействии температур до 333 К зависимость ε(Ф) имеет экспоненциальный характер. Причем, до Ф ≈ 60% σразр происходит линейный рост относительного удлинения с увеличением значения Ф, а при Ф > 60 % σразр эта зависимость резко возрастает. Такой переход изменения зависимости имеет экспоненциальный вид. Начиная с температуры 433 К и выше эта зависимость стремится перейти к линейной.



1 – 293 К; 2 - 333 К; 3 - 393 К; 4 -433 К; 5 - 473К

Рисунок 26. ‒ Изменение относительного удлинения (ε) пленки марки «Maylar» от приложенной статической нагрузки (Ф) и различных температурах (Т) при дозе электронного облучения D = 25 кГр

Такие изменения характера зависимостей ε(Ф) с повышением температуры указывают на то, что механические свойства данных лавсановых пленок меняются в связи изменением структуры материала. При температурах до 333 К полимер претерпевает изменения от кристаллитной к аморфной структуре в районе нагрузки Ф ≈ 60% σразр. При воздействии температур в интервале 433 - 473 К меняется характер изменения структуры ПЭТФ во время воздействия статической нагрузки. В интервале Ф ≈ 0 - 20% σразр полимер обладают частично кристаллитной областью вместе с аморфной. Достигнув нагрузки Ф ≈ 20% σразр, его структура становится полностью аморфной. Это отражается на зависимости ε(Ф). Она становится линейной. Здесь проявляется одна особенность механических свойств у ПЭТФ, которая связана со структурой полимера: для полностью кристаллитной и аморфной областей полимера наблюдается линейная зависимость ε(Ф). Причем, эти зависимости меняются в точках перегиба.

Облучение этих пленок дозой 100 кГр существенно повышает их прочность: при комнатной температуре (293 К) величина прочности возрастает на 90 МПа, а пластичность остается одинаковой, по сравнению с пленками, облученными дозой 25 кГр. Аналогично влияние облучения данной дозой и при высоких температурах. Так при 473 К величина прочности возрастает на 30 МПа, но в то же время пластичность возрастает на 15 % (рис. 27).



1 – 293 К; 2 – 373 К; 3 ‒ 473 К

Рисунок 27. – Влияние температуры на зависимость прочности (σ) от значения относительного удлинения (ε) ПЭТФ-пленки марки «Maylar», облученных дозой *D* = 100 кГр, при воздействии статической нагрузки

Анализ комплексного воздействия дозы электронного облучения, температуры на изменения механических характеристик лавсановой пленки позволило установить закономерности и связь между физическими параметрами Ф, Т и D. На рисунке 28 показано влияние дозы электронного облучения (D) при различных температурах (Т) на максимально достигаемые значения относительного удлинения (εmax) (предела пластичности материала) лавсановых пленок марки «Maylar». Характерно то, что облучение дозами до 100 кГр, при одной и той же температуре, не вызывают значительных отклонений значения εmax и они мало отличаются друг от друга (кривые 1-3, рис. 26). В то же время повышение температуры от 293 до 473 К приводит к росту на 60 % значения εmax (кривые 1 и 3, рис. 26).

Однако, облучение дозой 250 кГр приводит к снижению значения εmax на 15 – 17 %, а начиная с D = 500 кГр слабо влияние возрастание температуры на его величину, уменьшаясь всего на 8 – 10 % (рис. 26). С другой стороны, для доз в интервале 25 – 100 кГр значения εmax практически неизменны (рис.24). Облучение же *D* > 500 кГр создает фрагменты установочных элементов, слабосвязанных между собой, у которых резко снижается механическая прочность и пластичность полимера, еще более усугубляемую действием температуры.

Из рисунка 29 видно сильное влияние дозы электронного облучения на уменьшение значения прочности (σmax), при различных температурах. Так, при температурах 393 и 473 К эти значения с возрастанием дозыот 0 до 500 кГр отличаются более чем в 2 раза, тогда как значения εl max для этих же температур и доз ‒ в 8-10 раз (рис.26).



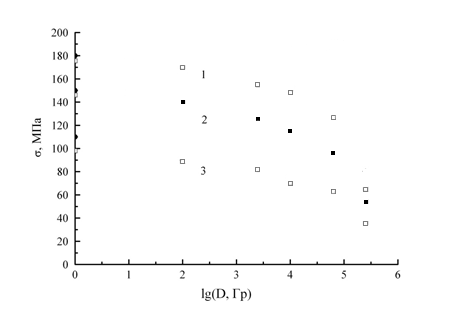
lg(D, Гр)

1 – 293 К; 2 – 393 К; 3 – 473 К

Рисунок 28. – Дозовая зависимость максимального относительного

удлинения (εl max)лавсановых пленок марки «Maylar» при

различных температурах (Т)



1 – 293 К; 2 – 393 К; 3 – 473 К

Рисунок 29. ‒ Влияние дозы электронного облучения (D) на прочность (σmax)

лавсановых пленок марки «Maylar» при различных температурах (Т)

Анализ характера изменения величин εl max  и σmax в зависимости от дозы облучения, показанных на рисунках 28 и 29, позволил представить их изменения в виде выражений:

σ=σо.е-D/Do,ε=εо.е-D/Do ,

где D0 ‒ доза, при которой число первоначальных цепей макромолекул уменьшается в ***e*** раз; σо ‒ величина приложенного статического напряжения;

εо ‒ первоначальная величина относительного удлинения пленки от приложенного напряжения.

Характер поведения лавсановой пленки при воздействии различных доз облучения, температуры и статической нагрузки определяется из зависимости максимальной скорости (υmax) ее растяжения от величины приложенной нагрузки. Этим самым выявляются процессы деструкции – сшивания в макромолекулах полимера после радиационного облучения, при механических деформациях. На рисунке 30 показано сравнение между скоростями растяжения необлученных и облученных электронами дозой 50 кГр лавсановых пленок, при температуре 373 К, под действием одинаковых нагрузок в интервале (10 – 90 %)Фmax. Значение Фmax определялась на необлученных пленках при комнатной температуре, как базовая приложенная нагрузка, вызывающая разрыв, и принималась за 100%, как исходное.



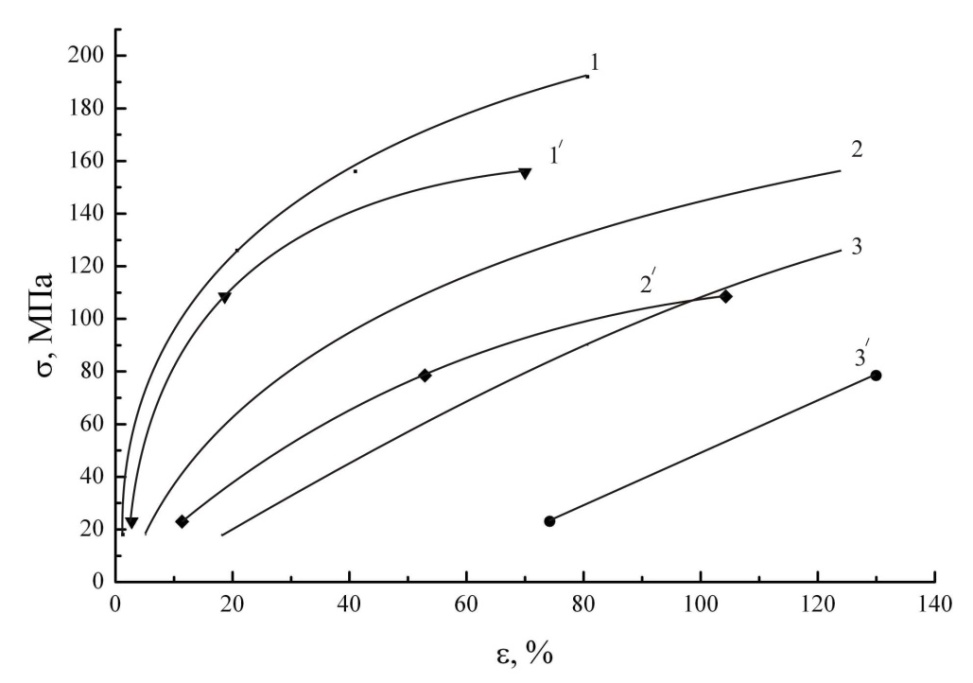
1 – 0; 2 – 50 кГр

Рисунок 30. ‒ Изменения максимальной скорости растяжения (υmax) пленок

марки **«**Maylar» от величины статической нагрузки Ф при 373 К

Из рисунка 30 видно, что прочность полимерного материала снижается после электронного облучения на 20%, по сравнению с необлученным, в интервале действия одинаковых нагрузок (20 – 70 %)Ф max, когда скорость растяжения отличается в 1,5 – 2 раза. Однако, предельная скорость растяжения в обоих случаях одинакова и составляет ~22 мм/с. Это указывает на то, что облучение снижает степень кристалличности данного материала, отражаясь на его механических свойствах.

На рисунке 31 представлено сравнение изменения механических свойств необлученных(1, 2, 3) и облученных (1′, 2′, 3′) электронами дозой 100 кГр ПЭТФ-пленок марки «Maylar» в результате нагреваот 293 до 513 К.



1 – 293К; 2 –373К; 3 – 513К

Рисунок 31.‒ Влияние температуры окружающей среды на зависимость напряжения (σ) от деформации (ε) необлученных (1,2,3) и облученных (1′, 2′, 3′) электронами дозой 100 кГр ПЭТФ-пленок марки «Maylar»

Из рисунка 31 видно, что электронное облучение лавсановых пленок уменьшает их механическую прочность, а повышение температуры значительно усиливает этот процесс. Так, при комнатной температуре уменьшение прочности облученных пленок составляет ~ 40 МПа, а при 513 К - ∆σ ≈ 55 МПа. Комплексное воздействие облучения и нагрева пленок вызывает усиливающий эффект уменьшения прочности: у необлученных пленок с нагревом от 293 до 513 К ∆σ ≈ 70 МПа, а у облученных пленок при тех же условиях - ∆σ ≈ 85 МПа. В то же время пластические свойства пленок в результате одновременного воздействия этих двух факторов по сравнению с необлученными образцами изменяются слабо. Однако, нагрев от 293 до 513 К необлученных образцов вызывает увеличение их пластичности на ∆ε ≈ 45%, а у облученных - ∆ε ≈ 60%. Анализ вышесказанного позволяет сделать вывод, что электронное облучение ПЭТФ материалов с увеличением дозы вызывает в первую очередь уменьшение степени их кристалличности.

Изучение изменения механических свойств лавсановых пленок от электронного облучения дозами от 25 кГр до 10 МГр показало сохранение у них пластических свойств до ~ 500 кГр, а свыше 500 кГр вызывают у материала возрастающее охрупчивание, растрескивание и расслоение. Характерной особенностью облучения дозой ~ 10 МГр является то, что после него пленки легко рассыпаются даже при слабых механических воздействиях.

Путем сравнения величин ε и σ можно установить, что с повышением температуры значение ε возрастает почти вдвое как для необлученных, так и облученных образцов дозами до ~ 100 кГр. Однако, пластичность лавсановых пленок падает при дозе облучения, превышающих 100 кГр. Так, при 500 кГр предельное значение εmax не превышает 10 %, а в интервале 0 – 100 кГр оно составляет 140 %.

Макромолекулы полимерной цепи ПЭТФ обладают слабым боковым разветвлением. Поэтому облучение для них становиться более разрушающим, чем для полиимидных пленок, что связано с увеличением числа проходных молекул и нарушением механизма развертки молекул из сшитых систем.

Облучение, превышающее 500 кГр, приводит к образованию фрагментов

элементов макромолекул, которые слабо связаны между собой. Этим самым резко снижается механическая прочность таких полимеров, еще более усугубляемая действием температуры. Установлено, разрушение химических связей макромолекул заметно снижает прочность ПЭТФ для всех изучаемых температур, тогда как пластичность практически остается неизменным в интервале D = 0 – 250 кГр. Последнее свидетельствует о сравнимых количествах неповрежденных структурных элементов, подвергаемых механическому воздействию. Характерно то, что нагревание пленок ПЭТФ от 293 до 473К приводит к постепенному увеличению предельного значения εmax в 1,5-2 раза, при соответствующем снижении прочности на 30-40 % для D ≤ 250 кГр, а при D = 500 кГр прочность снижается на порядок.

Как известно, облучение образует первичные продукты радиолиза и молекул, которые вызывают вторичные радиационно-химические процессы, их окружения, идут вслед за актами первичной ионизации и возбуждения. Эти продукты облучения и определяют конечное изменение химического строения полученных веществ. Основные необратимые радиационно-химические процессы образуют новые межмолекулярные химические связи и разрыв полимерных молекул. Все это приводит к наиболее значительным изменениям структуры и, соответственно, физико-химических свойств полимеров.

Полимеры представляют собой длинные молекулярные цепи, образующие свободно сочлененный сегмент. Такие цепи макромолекул, при приложении механической нагрузки, стремятся располагаться вдоль ее направления. Возникающее удлинение образцов происходит за счет разрыва макромолекул и за счет за счет проскальзывания их друг относительно друга.

В момент разрыва полимера все цепи будут практически располагаться вдоль приложенного напряжения.

Место разрыва полимерной пленки образуется в области наибольшей концентрации микротрещин и дефектов, которых в испытуемом материале присутствует в достаточном количестве. Процесс воздействия внешних нагрузок на полимерный материал выглядит следующим. В точке приложения силы на зажимах создается напряжение, которое распространяется с определенной скоростью вдоль образца. Ослабленный фрагмент пленки близко расположенный к месту приложения нагрузки будет являться точкой разрыва.

Подводя итоги по исследованиям изменения механических свойств полиимидных и лавсановых пленок можно констатировать, что электронное облучение, статическая механическая нагрузка и нагрев оказывают на них существенное влияние. С другой стороны установлена возможность радиационной модификации создаваемых полимерных структур с заданием физико-механических свойств, а также прогнозированием срока их эксплуатации, который является важной характеристикой материала для практических целей.

**3.3 Исследования оптическими методами воздействия комплексных внешних факторов на физико-химические процессы в полимерных пленках**

Структуры полимеров обладают особенностью в виде высокомолекулярного строения и специфичной надмолекулярной организацией (НМО), которая кооперируется с его внутренней структурой, определяя пространственное расположение отдельных структурных элементов. Это в свою очередь формирует физические свойства полимеров. Например, на механические свойства полимеров существенно влияют размеры их структурных элементов. Чем крупнее они, тем больше напряжение рекристаллизации, хрупкость и меньше пластичность (ползучесть) [34, 46]. В целом процесс структурообразования в полимерах достаточно сложен и многообразен. Так, полимеры с объемной структурой образованы пространственными изомерами путем вращения одних групп макромолекул относительно других. Внутренняя структура, спектр и условия облучения отражаются на оптических свойствах твердых тел [47, 48]. Особенностью полимерных материалов является то, что у них основными оптическими характеристиками являются коэффициенты пропускания и поглощения света.

Проведенные исследования по изучению изменения оптических свойств полимерных пленок различной толщины и подвергнутых электронному облучению показали, что наиболее информативными у них являются диапазоны пропускания длин волн: у лавсановых λ = 320-500 нм, а у полиимидных λ = 450-750 нм. Существенной особенностью оптических свойств полиимидных пленок является то, что нижняя граница пропускания у них зависит от толщины и дозы облучения. Для однотипных полиимидных пленок граница пропускания света, естественно, зависит от ее толщины и дозы облучения. Так для необлученной пленки с толщиной *d* = 30 мкм эта граница наблюдается при λ ~ 450 нм, а для *d* = 100 мкм, λ ~ 480 нм, тогда как для *d* = 130 мкм, λ ~ 500 нм. В то же время величина пропускания света (η) от 550 до 750 нм возрастает с 25 до 77 %, т.е. растет приблизительно в 3 раза. Для облученных пленок наблюдается четкая зависимость снижения η от дозы облучения и длины волны. Особенно она заметна у полиимидных пленок в интервале доз 40 – 100 МГр.

На рис. 32 показаны полученные зависимости коэффициента поглощения света (α) от длины волны для необлученных и облученных электронами полиимидных пленок различной толщины. Аналогичные исследования проводились и с облученной лавсановой пленкой типа " Maylar" толщиной 100 мкм. Ввиду ее высокой прозрачности в основном использовался ультрафиолетовый (УФ) диапазон, начиная с 200 нм. Из рисунка 32 видно, что оптическая плотность полиимидных пленок резко снижается в области длин волн 330-450 нм. Далее к 450 нм эта зависимость все менее заметна, затем она практически остается постоянной. Значения *α* и *b* =  также резко снижаются в узком интервале частот (327 – 340 нм). При изменении λ на 13 нм *α* изменятся в 8 раз, а *b* - в 30 раз.

При прохождении света через необлученные пленки «Maylar» эффект наблюдается начиная с λ = 314 нм (Еg ≈ 4эВ). Увеличение дозы облучения до 500 кГр приводит к плавному смещению края области от границы прохождения света вплоть до 320 нм (Еg ≈ 3,91эВ). Снижение оптической плотности пленки от дозы облучения свидетельствует о процессах реструктуризации, заключающихся в смещении или разориентации оптических центров, а также процессов интенсификации деструкции полимерных цепочек, процессов газообразования в объеме полимера под действием быстрых электронов. В области более низких энергий квантов (λ = 450 – 750 нм) поглощение света уже мало зависит от дозы облучения вследствие прозрачности пленки для этой области. Использование описанных выше методов расчета Еg для ПЭТФ–пленки дает ее ориентировочное значение ~ 3 эВ (диэлектрик) со слабой тенденцией к снижению Еg при увеличении дозы облучения.



*а*)



*б*)

Рисунок 32. ‒ Зависимость коэффициента поглощения (α) от длины волны (λ) на единицу пути его прохождения в полиимидных пленках различной толщины: 100 мкм (*а*) и 130 мкм (*б*) облученных электронами дозами: 1 – 0 МГр; 2 – 40 МГр; 3 – 100 МГр

Установление корреляции после электронного облучения между изменениями структуры полимерных пленок и физико-механическими свойствами проводилось посредством изучения молекулярного веса, элементного анализа с привлечением методов ИК- и ЭПР-спектроскопии.

В работе [25] было изучено изменение молекулярного веса и предела прочности ПЭТФ-пленок в зависимости от дозы электронного облучения. Установлено, что облучение до 100 кГр приводит к снижению молекулярного веса в 3 раза по сравнению с необлученными образцами и к уменьшению предела прочности от 174 МПа до механического разрушения. Элементный анализ облученных и необлученных образцов ПЭТФ-пленок показал, что с увеличением поглощенной дозы происходит уменьшение содержания (n) углерода и водорода, соответственно, с 64,50 % на 2,60 % и с 4,53 % на 0,18 %. В тоже время содержание кислорода возросло с 30,97 % на 2,78 %. Изменение молекулярного веса, элементного состава и предела прочности ПЭТФ-пленок в зависимости от поглощенной дозы облучения свидетельствует о разрывах макромолекул и преобладании процесса деструкции.

Облучение же полиимидных пленок дозами до 100 МГр приводит к снижению молекулярного веса в 2,5 раза по сравнению с необлученными. Это сопровождается уменьшением содержания углерода с 69,36 % до 68,32 %, а водорода – с 3,49% до 3,00 %, и, аналогично с ПЭТФ-пленками, кислород увеличивается с 27,15 % до 28,53 % и к уменьшению предела прочности. В полимерах кислород замедляет или полностью подавляет процесс образования пространственной сетки. Поэтому уменьшение предела прочности полиимидных пленок при облучениисвязано с увеличением содержания в них кислорода. Облучение полиимидов электронами приводит к возрастанию процессов химической эрозии поверхности пленок и объемных процессов газообразования, а также гель - фракции, формированию сферолитических молекулярных образований. Эти процессы в совокупности с деструкцией и сшиванием молекулярных связей формируют механо-термические свойства полимера.

В работе [49] была установлена корреляция между изменениями структуры и влиянием механического нагружения на физико-механические свойства полиимидных пленок, облученных электронами. Облучению электронами подвергались полиимидные пленки толщиной 130 мкм дозами 1; 5; 10; 30; 100 МГр. Установлено, что при комнатной температуре предельная величина относительного удлинения εlmax достигает 30 – 40 % (для необлученных образцов) и для облученных D = 5 МГр – 6–8 %, а нагрузка σ увеличивается на 15 – 25 % от своего разрывного значения. При температуре 373 К величины εlmax для D = 10 МГр и 30 МГр близки – 33–35 %, соответственно, σразр достигает своего максимума (100 %), тогда как для D = 0 - 5 МГр напряжение не превышает 90 % от исходного.

В температурном интервале 293 – 373 К при дозах облучения 10 – 30 МГр наблюдаются процессы одновременного увеличения пластичности пленки и ее упрочнения, сохраняющиеся длительное время. Такое поведение материала объясняется особенностью сетчатой структуры матрицы полиимида и ее способностью к существенной авторегенерацииповрежденных электронами участков цепи для доз и температур, не являющихся для них критическими, в особенности для самого бензольного кольца макромолекулы полиимида.

Значения молекулярного веса полимера определялись по характеристической вязкости раствора 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 как содержание кислорода возрастает с 27,15 % до 28,53 %.

В большинстве полимеров кислород замедляет или полностью подавляет процесс образования пространственной сетки. Поэтому уменьшение предела прочности полиимидных пленок при облучениисвязано с увеличением содержания в них кислорода. Облучение полиимидов электронами приводит к возрастанию процессов химической эрозии поверхности пленок и объемных процессов газообразования, а также гель - фракции, формированию сферолитических молекулярных образований, что в совокупности с деструкцией и сшиванием молекулярных связей формируют механо - термические свойства полимера.

**3.4 ЭПР и ИК-спектрометрия физико-химических процессов в полимерных пленках, облученных электронами и подвергнутых воздействию механической нагрузки и температуры**

В работах [50, 51] были установлены закономерности в поведении характеристических частот, позволяющие установить особенности строения даже очень сложных молекул по их спектрам. Соответствие вычисленных и измеренных спектров в целом удовлетворительное. Однако применительно к некоторым колебаниям существует различие в их относительной величине, найденной теоретически и экспериментально. Большая неопределенность имеется в структуре электронного спектра, а также в величине электрон-фононного взаимодействия. Колебания чувствительны к концентрации свободных носителей, которая может варьироваться в полимерных пленках посредством изменения содержания кислорода и водорода.

Для анализа ИК-спектров полиимидов использовались полосы поглощения 720, 1380 см-1 (*С-N* группа в имидном цикле), 1775 см-1 (С=О группа в имидном цикле). Были измерены ИК-спектры спектрометром NICOLET 5700 необлученной и облученной полиимидных пленок, результаты которых представлены на рисунках 33 и 34. Спектральный анализ показал, что облучение полиимида увеличивает интенсивность спектра в ~ 2 – 6 раз и существенно увеличивает ширину полос. Наиболее информативные линии лежат в интервалах 500 – 1100 см-1 и 1700-3500 см-1 (таблица 7). В первом интервале наиболее выражено содержание замещенных бензольных колец ПИ-пленок. Во втором интервале от 1700 до 3500 см-1 характерно содержание ассоцированных групп ПИ. Возрастание интенсивности свидетельствует об увеличении содержания радикалов. Такое поведение полиимидных соединений можно объяснить образованием водородных связей. Изменение интенсивности полос поглощения в полимере (рис.33, 34, табл.7) под действием облучения вызвано протеканием конкурирующих процессов: формированием циклов с участием атомов азота и образованием окислов азота.

Таблица 7. ‒ Изменение интенсивности ИК-спектра для полиимидной пленки, облученной электронами Е = 2 МэВ и D = 40 МГр по сравнению с необлученной

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Химические соединения | Область частот,  см-1 | Увеличение интенсивности (разы) |
| 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 |
| Ассоцированные группы  *=N-H*, *-NH2* ПИ | 3361,5 и 3466,3 | 3,8 |

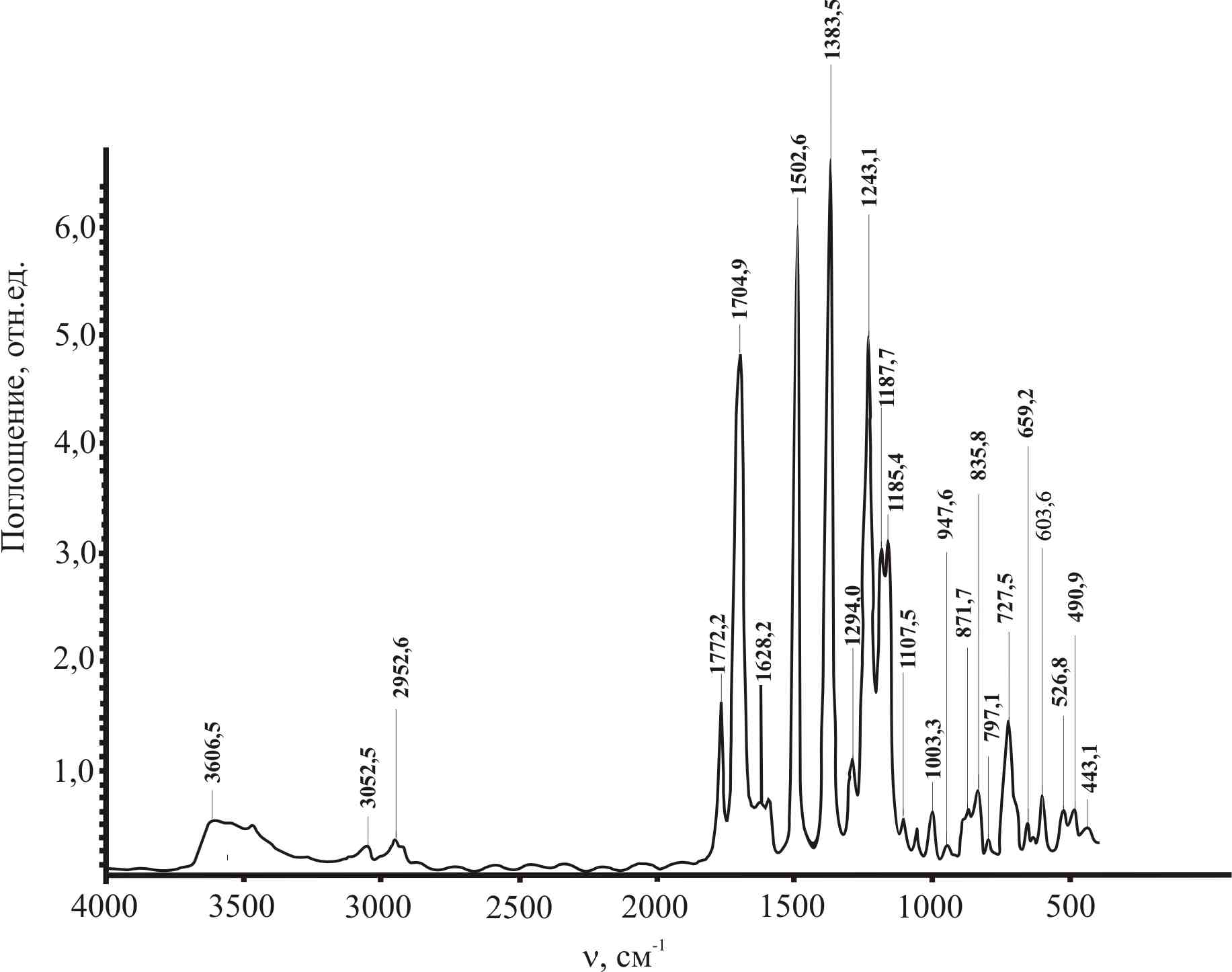


Рисунок 33. ‒ ИК-спектр необлученной полиимидной пленки

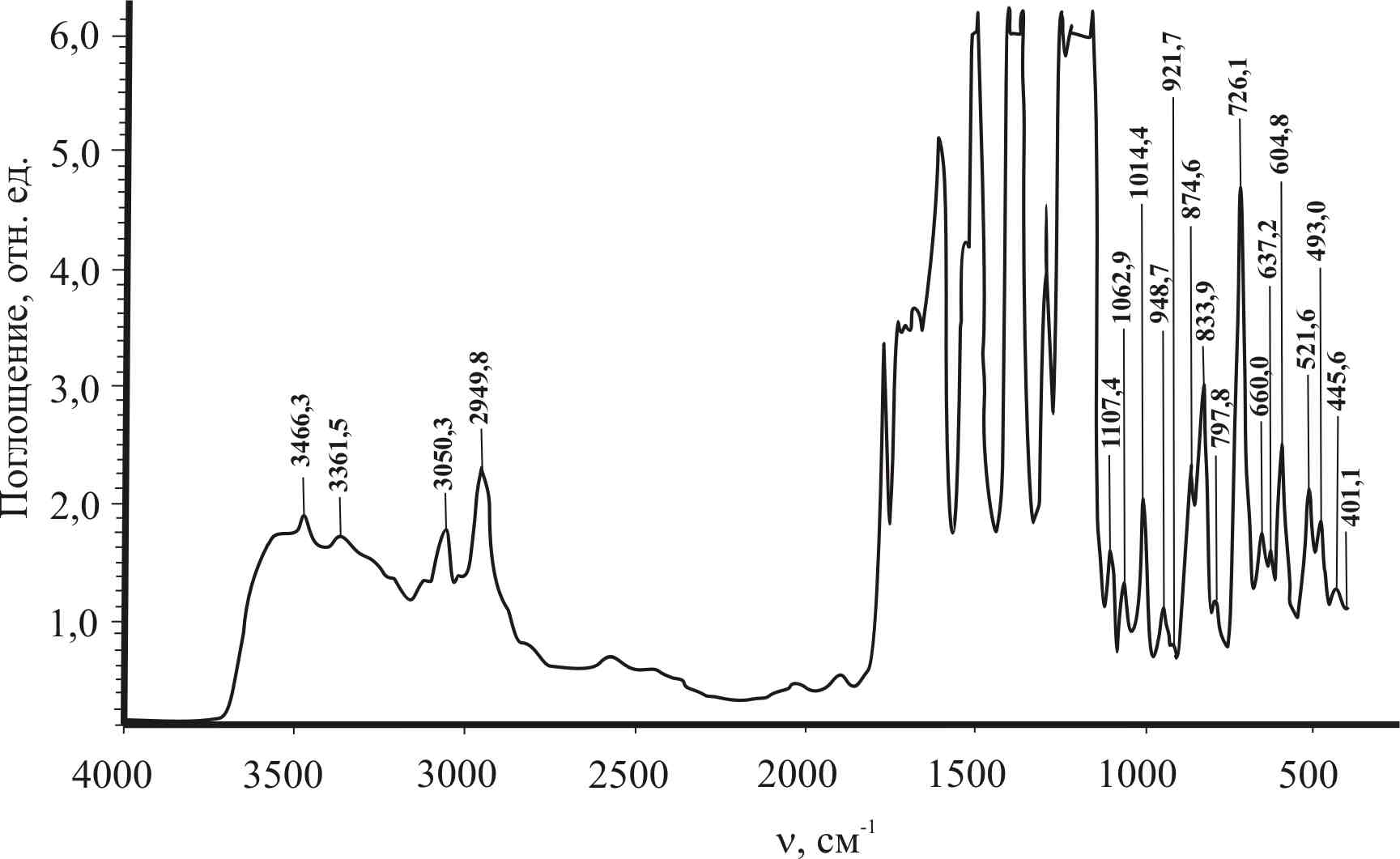


Рисунок 34. ‒ ИК-спектр полиимидной пленки, облученной быстрыми электронами (Е= 2 МэВ, D=40 МГр)

В табл. 8 представлены данные по измерениям ЭПР спектров по одной полиимидной пленки, облученной электронами. Для образца применен стандартный фильтр mov.ave. Данные таблицы приведены по 15 точкам для параметров ЭПР- сигнала (ширины ΔH pp и g-фактора).

Таблица 8. ‒ Параметры ЭПР- сигнала ПИ-пленки (ширины ΔH pp и

g-фактора)

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование  образца | Масса образца, мг | Мощность, мВт | Ампл. модуляции, мТл | Ширина  ΔHpp,  мTл | g-фактор |
| экспериментальный | **46** | **3,99** | **0,6** | **0.82** | **2,00788** |
| экспериментальный | **46** | **3,99** | **1, 60** | **1,2** | **2,00790** |

Из таблицы 8 видно, что для одного и того же образца полиимидной пленки величина ширины линии ΔHpp возрастает на 0,38 мТл, при изменении амплитуды модуляции магнитного поля с 0,6 на 1,6 мТл. Это свидетельствует 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 таблице 9 приведены измерения спектров ЭПР полиимидных пленок, необлученной и неразорванной (исходная) и облученной ускоренными электронами и подвергнутой растяжению до разрыва (экспериментальная**)**.

Таблица 9. ‒ Влияние облучения ускоренными электронами и внешней

нагрузки на параметры ЭПР сигнала ПИ-пленок

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наименование образца | Масса образца, мг | Мощность, мВт | Ампл. модуляции, мТл | Ширина ΔHpp, мTл | Значение g-фактора |
| исходный | **43** | **3,99** | **6,15** | **0.925** | **2,00824** |
| экспериментальный | **26,3** | **3,99** | **6,15** | **0.930** | **2,00791** |

Из таблицы 9 видно, что параметры сигнала ЭПР не зависят от действия внешней нагрузки после облучения. Величины: ширина линии ΔHpp соответственно равны 0,925 мТли 0,930 мТл, а g-фактор - 2,00824 и 2,00791.

На рисунке 35 показана зависимость интенсивности ЭПР-сигнала полиимидных пленок от концентрации парамагнитных центров. Видно, что спектр ЭПР определяется радикалами, связанными с ассоцированными группами *=N-H*, *-NH2* линейного типа. Концентрация таких радикалов возрастает в результате подвергания действию внешней нагрузки до разрыва пленки (рис.35*а* и 35*б*), что сказывается на возрастании амплитуды ЭПР-сигнала с 3·103 до 5·103.

[ν, см-1]

3425.0

3450.0

3462.5

3475.0

3487.5

3500.0

3512.5

-3

-2

-1

0

1

2

[\*103]

3437.5

*а)*

[ν, см-1]

3425.0

3437.5

3450.0

3462.5

3475.0

3487.5

3500.0

3512.5

-4

-2

0

2

4

[\*103]

*б)*

[ν, см-1]

3462.5

3475.0

3487.5

3500.0

3512.5

3525.0

3537.5

3550.0

-10

-5

0

5

[\*103]

*в)*

[ν, см-1]

3462.5

3475.0

3487.5

3500.0

3512.5

3525.0

3537.5

3550.0

-2

0

2

[\*103]

*г )*

Рисунок 35. ‒ 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.

Воздействие электронного облучения на полиимидные пленки с последующим их нагружением механической нагрузкой вызывает смещение линии спектра с 3475,0 см-1 до 3512,5 см-1 с одновременным уменьшением амплитуды сигнала с 6·103 до 4·103 (рис. 35 *в* и 35*г*), т.е. происходит уменьшение концентрации радикалов вышеуказанных групп *=N-H*, *-NH2* до их полного исчезновения и образование новых, вызванных воздействием электронного облучения. Это означает, что представленные на рисунке 35 изменения ЭПР - спектра отражают переход радикалов ПИ-пленок от одного вида к другим, вследствие действия внешней нагрузки и электронного облучения. Причем, этот переход сопровождается полным исчезновением радикалов первого типа и образованием новых.

В таблице 10 представлены значения изменения амплитуды ЭПР - сигнала в лавсановых пленках в зависимости от воздействия внешней нагрузки и дозы электронного облучения. Представлены усредненные данные по четырем измерениям для каждого варианта. Как видно, из табл. 10, воздействие внешней нагрузки до разрыва на необлученную пленку (нагруженный) вызывает уменьшение амплитуды ЭПР-сигнала в 2,6 раза по сравнению с контрольным образцом (исходный), т.е. уменьшается концентрация радикалов в результате этого механического воздействия.

Таблица 10. ‒ Влияние внешней нагрузки и электронного облучения на

ЭПР-сигнал лавсановых пленок

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Состояния  образцов | Масса образца, мг | Мощность, мВт | Ампл. модуляции, мТл | Ампл. сигнала, А | Ампл. сигнала на 100 мг образца, А/100 |
| исходный | 43 | 3,994 | 6,15 | 20259 | 47114 |
| нагруженный | 26,3 | 3,994 | 6,15 | 7646 | 29072 |
| 25 кГр, нагружен. | 30 | 3,994 | 6,32 | 1349 | 4497 |
| 50 кГр, нагружен. | 35 | 3,994 | 6,32 | 4062 | 11614 |
| 500 кГр, нагружен. | 43 | 3,994 | 6,32 | 5154 | 11986 |

Воздействие электронного облучения дозой 25 кГр с последующим механическим растяжением до разрыва пленки вызывает в начале уменьшение амплитуды ЭПР-сигнала образца до 4497 на 100 мг при (25 кГр, нагруженный) по сравнению с исходным и нагруженным образцами, а при 50 кГр (50 кГр, нагруженный) возрастает до 11614 на 100 мг, после чего с увеличением дозы до 500 кГр (500 кГр, нагруженный) достигает до 11986 на 100 мг. Действие электронного облучения приводит к увеличению концентрации радикалов, количество которых достигает максимума при дозе 500 кГр (500 кГр, нагруженный), когда образец начинает деструктировать под действием излучения. Как видно, количество радикалов в лавсановой пленке зависит в первую очередь от воздействия внешней механической нагрузки и только затем от величины дозы электронного облучения, что не наблюдается у полиимидных пленок. Из таблицы 10 также видно, что действие электронного облучения приводит к увеличению концентрации радикалов в ПЭТФ-пленках, количество которых достигает максимума при дозе 500 кГр, когда образец начинает деструктировать под действием излучения. Необходимо иметь в виду, что количество радикалов в лавсановой пленке зависит в первую очередь от воздействия внешней механической нагрузки и только затем от величины дозы электронного облучения.

**Заключение**

Приведенные материалы об основных механизмах и закономерностях изменения механических свойств полимерных материалов в результате действий различных внешних физических факторов позволяют сделать научно-обоснованные рекомендации по созданию новых, а также по совершенствованию существующих. Они основаны на изученных процессов образования дефектов и радикалов с высокой подвижностью, вызывающих изменения механических свойств у них.

Особенностью процессов изменения механических свойств в полимерных материалах является то, что в результате воздействия внешней механической нагрузки и радиационного облучения происходит переход радикалов в полимерных пленках от одного вида к другим, который сопровождается полным исчезновением радикалов первого типа и образованием новых. Такие изменения в структуре полимера автоматически отражаются на его механических свойствах. В то же время количество радикалов в полимерной пленке в первую очередь зависит от воздействия внешней механической нагрузки и только затем от величины дозы радиационного облучения.

Пространственное расположение отдельных структурных элементов полимера образовывается специфичной надмолекулярной организацией, которая кооперируется с его внутренней структурой, на основе их формируются его физические свойства.

Учитывая такие особенности связи механических свойств с поведением структурных элементов полимерных материалов, при воздействии различных внешних физических факторов, можно прогнозировать создание новых и совершенствовать существующие.

**Сокращения и условные обозначения**

ВМС ‒ высокомолекулярное соединение

Гр ‒ грей, доза облучения

ИК ‒инфракрасный

ММ ‒ молекулярная масса

МГр ‒ Мегагрей

МэВ ‒ миллион электрон-вольт

ПИ ‒ полиимид

ПЭТФ ‒ полиэтилентетрафталат (лавсан)

ЭПР ‒ электронно-парамагнитный резонанс

**Литература**

1.Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. -Казань: КГТУ, 2002. 604 с.

2.Матвеев А.Н. Молекулярная физика. - М.: Высшая школа, 1981. 400 с.

3.Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. - М.: Химия, 1967. 231 с.

4.Канцельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник. - Л.: Химия, 1982. 317 с.

5.Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. - М.: Химия, 1970. 178 с.

6.Кочнев А.М., Заикин А.Е., Галибеев С.С., Архиреев В.П. Физикохимия полимеров. - Казань: Изд-во «Фэн», 2003. 512с.

7. Gaurav Mago, Dilhan M. Kalyon, Frank T. Fisher. Polymer Crystallization and Precipitation-Induced Wrapping of Carbon Nanofibers with PBT // Journal of Applied Polymer Science. 2009. V. 114. P.1312-1319 .

8. Elyashevich G. K., Kuryndin I. S., Lavrentyev V. K., Bobrovsky A. Yu.,  Bukošek V. Porous structure, permeability, and mechanical properties of polyolefin microporous films // [Physics of the Solid State](https://link.springer.com/journal/11451). 2012, V. 54. [Issue 9](https://link.springer.com/journal/11451/54/9/page/1), P. 1907–1916 .

9. Mandelkern L. Crystallization of Polymers. – [Cambridge Academ](http://www.logobook.ru/prod_list.php?ftype=2&par1=10001411&name=Cambridge+Academ&page=1). 2004. 478p.

10. Mandelkern L. Crystallization of Polymers: V. 2, Kinetics and Mechanisms – [Cambridge University Press](https://bookland.com/rus/publishers/cambridge-university-press). 2004. 478 p.

11.Крутько Э. Т. и др. под общ. ред. Прокопчука Н. Р. Полиимиды. Синтез, свойства, применение. – Минск: БГТУ, 2002. 303 с.

12.Кербер М. Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. – СПб.: Профессия, 2008. 500 с.

13.Михайлин, Ю. А. Термоустойчивые полимеры и полимерные материалы .– СПб.: Профессия. 2006. 623 с.

14.James E. Mark, Harry R. Allcock, Robert West. Inorganic Polymers. - Oxford University Press, 2005. 360 p.

15.Зуев В.В., Поцелуева JI.H., Гончаров Ю.Д. Кристаллоэнергетика как основа оценки свойств твердотельных материалов.- СПб.: ООО «АЛЬФАПОЛ», 2006. 139 с.

16.Бобович Б.Б. Неметаллические конструкционные материалы. ‒ М: МГИУ. 2007. 384 с.   
 17.Анфилогов В. Н., Быков В. Н., Осипов А. А. Силикатные расплавы. ‒ М. : Наука, 2005. 357 с.

18.Шевченко А.А. Физикохимия и механика композиционных материалов. – СПб.: Профессия, 2010. 224 с.

19. Кулезнев В.Н., Шершнев В.А. Химия и физика полимеров. – М.: Колос С, 2007. 367с.

20. Крыжановский В.К., Бурлов В.В. и др. Технические свойства полимерных материалов. – СПб.: Профессия, 2005. 248 с.

21. Грэлльман В., Сэйдлер С. (Перевод с англ. под. ред. А.Я. Малкина). Испытания пластмасс. **–** СПб.: Профессия, 2010. 720 с.

22. Привалов Е. Е. Электроматериаловедение: Учебное пособие - Ставрополь: АГРУС, 2012. 196с.

23. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. Пер. с англ. - М: ФИЗМАТЛИТ, 2008. 376 с.

24. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров. -М.: Атомиздат, 1972. 328 с.

25. Милинчук В.К., Клиншпонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. – 264 с.

26. Nishira T., Nishijima 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. C.55-61.

27.Кожамкулов Б.А. Радиационные эффекты изменения механических свойств полимеров и композитов. – Алматы: Гылым, 1997. 150с.

28.Купчишин А.И., Воронова Н.А., Ковтунец В.А., Омарбекова Ж.А., Бахтыбеков К.С., Таипова Б.Г., Герасименко Н.Н. Механотермические свойства полимерных пленок, облученных релятивистскими электронами // Оборонный комплекс – научно-техническому прогрессу России. – М:. 2005. №2. С. 34-38.

29. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Искаков Р.М., Абилова М. Физико-механические и оптические свойства полиимидных материалов и их композиций // Труды 5-ой международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». –Томск. 2006. С. 342-346.

30. Дискант Г.А., Купчишин А.И., Колесов Г.Е., Мурадов А.Д. Влияние электронного облучения на процессы статической деформации гибкоцепных аморфно-кристалических полимеров //Международная конференция «Современные достижения физики и фундаментальное физическое образование». – Алматы, КазНУ, НИИЭТФ. 2005. С. 51.

31. Дискант Г.А., Колесов Г.Е., Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Комаров Ф.Ф. Влияние электронного облучения на деформацию гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров // Материалы 35 Международной конференции по физике взаимодействия заряженных частиц с кристаллами. Изд. МГУ. - М:.-2005. С.193.

32. Дискант Г.А., Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Колесов Г.Е., Комаров Ф.Ф., Копченов В.И., Омарбекова Ж.А. Влияние электронного облучения на деформацию гибкоцепных аморфно-кристаллических полимеров // Вестник Казахского национального университета им. аль-Фараби. Серия физическая № 2(20), Алматы. 2005 г. С. 69-74.

33. Дискант Г.А., Купчишин А.И., Колесов Г.Е., Мурадов А.Д. Влияние электронного облучения на процессы термомеханического воздействия на гибкоцепные аморфно-кристаллические полимеры // Материалы 5 Международной конференции «Ядерная и радиационная физика». – Алматы, ИЯФ. 2005. С. 327-328.

34. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Омарбекова Ж.А., Таипова Б.Г. Механо-оптические исследования полиимидных пленок, облученных электронами и подвергнутых воздействию механической нагрузки и температуры // Известия вузов. Сер. Физика. 2007. Т.50. №2. С. 52-58.

35. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г. Влияние воздействия быстрых электронов на механические свойства полимерных пленок // Материалы 5-ой Международной научной конференции «Хаос и структуры в нелинейных системах. Теория и эксперимент». – Астана: ЕНУ, 2006. Ч. 1. С. 125-127.

36. Купчишин А.И., Мурадов А.Д., Таипова Б.Г., Воронова Н.А. Влияние комплексного воздействия на механические свойства металлизированных полиимидных пленок, облученных высокоэнергетическими электронами. Труды 6 Международной научной конференции «Радиационно-термические» эффекты и процессы в неорганических материалах, Томск, 2008. изд ТПУ. С.517-524.

37. Регель В.Р. и др. Кинетическая природа прочности твердых тел. - М.: Наука, 1977. 360 с.

38. Тамуж В.П., Куксенко В.С. Микромеханика разрушения полимерных материалов. – Рига, 1978. 294 с.

39. Zheng Hai Bin, Wang Zhi Yuan. Polyimides derived from novel unsymmetrical dianhydride // Macromollecules. - 2000. - Vol. 33, №12. Р.4310-4312.

40. Калин Б.А. Перспективные радиационно-пучковые технологии получения и обработки материалов // Известия Томского политехнического университета. – 2000. Вып.2. С. 46-58.

41. Charlesby A. Kinetics of the g-Radiation-Induced single Crystals of Poly(ethylene Terephthalate) // Nature. – 1953. Vol. 171, № 4343. P. 167.

42. Little K. ESR Study of Free Radicals Formed by γ-Irradiation of Poly(ethylene Terephthalate) // Nature. 1952. Vol. 170, № 4338. P. 1075.

43. Брискман Б.А., Рогова В.Н., Розман С.И., Чикина З.Н. Воздействие различных видов ионизирующих излучений на свойства полимеров. Термические характеристики полиэтилентерефталата // ХВЭ Химия высокомолекулярных соединений. 1990. Т.24, №5. С.438-442.

44. Teszler O., Rutherford H.A. The effect of Nuclear Radiation on Fibrous Materials, Proceedings of the second International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy. - Geneva, 1958. Vol.29. P. 1959. P.228.

45.Плотников В.Г. Электронные состояния молекул и их фотохимический распад в конденсированной фазе. I: Спин-орбитальная связь состояний молекул // Оптика и спектроскопия. 1969. Т.26, № 6. С. 928-936.

46. Плотников В.Г. Электронные состояния молекул и их фотохимический распад в конденсированной фазе. II: Распад углеводородов на радикалы // Оптика и спектроскопия. 1969. Т.27, № 4. С. 593-600.

47. Плотников В.Г., Овчинников А.А. Фото- и радиационно-химическая устойчивость молекул. Реакции мономолекулярного отщепления атома водорода // Успехи химии. 1978. Т. 47, № 3. С. 444-476.

48. Смирнов В.А., Плотников В.Г., Завьялов Ю.А.. Алфимов М.В. Предиссоционный механизм распада электронно-возбужденных молекул углеводорода // Оптика и спектроскопия. 1972. Т.33, № 2. С.230-236.

49. Казале А., Портер Р. Реакции полимеров под действием напряжений / Пер. с англ; под ред. А.Я. Малкина. - Л.: Химия, 1983. 440 с.

50. Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. – М.: Мир, 1987. 380 с.

51. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. - Л.: Химия, 1986. 534 с.

52. Кожамкулов Б.А., Купчишин А.И., Тепикин Б.Г., Тлебаев К.Б. Влияние электронного облучения на механические и теплофизические свойства некоторых полимерных материалов // Механика композитных материалов. – Рига, 1998. С. 6 - 10.

53.Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. - Л.: Химия, 1986. 534 с.

54. Смит А.А. Прикладная ИК-спектроскопия: Пер. с англ. - М.: Мир, 1982. 328 с.

Мурадов Абыл Дарханович ‒ кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики твердого тела и нелинейной физики Казахского национального университета им. аль-Фараби. Области исследования: высокотемпературные сверхпроводники, полимерные материалы, композитные полимерные материалы; влияние на физические свойства этих материалов температурных, радиационных и механических воздействий. Имеет одну монографию и 4 учебных пособия, а также более 200 научных статей.

