

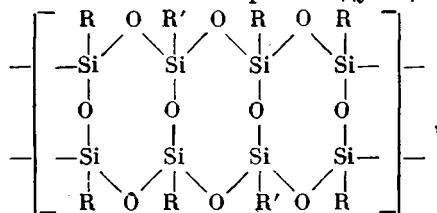
УДК 541(64+15):547.1'128

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СВОЙСТВА
ЛЕСТНИЧНЫХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

Андранинов К. А., Слонимский Г. Л., Жданов А. А.,
Квачев Ю. П., Левин В. Ю., Иванов Н. В.,
Макарова Н. Н., Рабкина А. Ю.

В интервале поглощенных доз 0–10⁹ рад исследовано влияние γ -облучения на воздухе на комплекс свойств лестничных кремнийорганических полимеров. Преобладающим процессом при облучении является радиационное структурирование. Определены количественные параметры, характеризующие изменение физико-механических свойств при облучении. Полученные результаты дают основание отнести лестничные кремнийорганические полимеры к классу радиационно-стойких материалов.

В настоящей работе была поставлена задача исследования влияния ионизирующего излучения на комплекс физико-механических свойств лестничных кремнийорганических полимеров следующего строения:



где R – фенил, R' – изо-бутил, винил или R и R' – *m*-хлорфенил. Строение исследуемых полимеров, обусловливающее их высокую равновесную и кинетическую жесткость [1], приводит к ряду специфических свойств [2–5]. Представляется интересным выяснить влияние двухтяжевого строения макромолекул и природы органического обрамления на изменение комплекса свойств этих полимеров при облучении. Можно ожидать, что лестничные кремнийорганические полимеры должны характеризоваться более высокой по сравнению с другими полимерами радиационной стойкостью, во-первых, в силу преобладающего фенильного обрамления по аналогии с органическими полимерами с фенильным обрамлением (см., например, работу [6]) и, во-вторых, благодаря двухтяжевому строению основной цепи.

В качестве объектов исследования выбраны полифенилсилесквиоксан (ПФССО), полифенилизобутилсилесквиоксан с соотношением арильных и алкильных групп 1 : 1 (ПФБССО), поли-*m*-хлорфенилсилесквиоксан (ПХФССО) и полифенилвинилсилесквиоксан, содержащий 2 мол. % винильных групп (ПВФССО). Первые два полимера получали по методике, описанной в работе [7]. ПФВССО синтезирован методом анионной полимеризации продуктов согидролиза фенилтрихлорсилана и винилтрихлорсилана в присутствии высококипящего растворителя. ПХФССО получали анионной полимеризацией продукта гидролиза *m*-хлорфенилтрихлорсилана. Величины характеристической вязкости полимеров [η] представлены в табл. 1. Образцы полимеров в виде пленок толщиной порядка 100 мкм облучали на воздухе на γ -источнике Co⁶⁰ при комнатной температуре до различных поглощенных доз при мощности поглощенной дозы 500 рад/сек. Дозиметрию осуществляли ферросульфатными дозиметрами (дозиметром Фрике и ферросульфатным дозиметром с добавкой CuSO₄).

В дальнейшем указаны дозы, подсчитанные на дозиметрическую систему. Доля гель-фракции в облученных образцах определяли по результатам экстракции бензолом. Измерения статических свойств выполняли на динамометре типа Поляни [8] в условиях одностороннего растяжения со скоростью 0,0206 мм/сек. Динамические механические характеристики определяли при частотах порядка 100 Гц с помощью акустического спектрометра, описанного в работе [9]. Измерения электропроводности выполняли с помощью пикоамперметра ЕК6-11 при напряжении электрического поля 100 в.

Таблица 1

Изменения характеристической вязкости лестничных кремнийорганических полимеров, вызванные воздействием малых доз ионизирующего излучения

Полимер	Доза, Mrad	$[\eta]$, д.л/г	Полимер	Доза, Mrad	$[\eta]$, д.л/г
ПФССО	0	1,65	ПХФССО	0	2,00
	0,1	1,35		0,1	0,69
	0,5	1,35		1,0	0,82
	1,0	1,75			
ПФВССО	0	1,50	ПФБССО	1,0	1,50
	0,1	1,35		0,1	1,50
	0,5	1,45		1,0	1,50
	1,0	1,50			

в воздушной измерительной ячейке с экранированным от высоковольтного электрода измерительным электродом. Измерения проводили непосредственно в процессе облучения образцов. За значение электропроводности принимали величину, измеренную спустя 60 сек. после подачи на образец напряжения.

Как известно, полимеры в зависимости от их химического строения претерпевают при облучении преимущественно либо сшивание, либо деструкцию [6, 10–14]. Исследованные в настоящей работе лестничные кремнийорганические полимеры относятся к первой группе, о чем наглядно свидетельствуют зависимости величины гель-фракции от поглощенной дозы облучения. Из рис. 1 видно, что замена части фенильных групп в боковом обрамлении на винильные или хлорфенильные приводит к заметному возрастанию скорости радиационного структурирования. В области доз 10^6 – $1,26 \cdot 10^7$ рад скорость структурирования ПХФССО и ПФВССО одинакова, а при больших дозах ПХФССО структурируется быстрее. Большая скорость радиационного структурирования ПХФССО и ПФВССО по сравнению с ПФССО свидетельствует о том, что в первую очередь сшивание осуществляется по модифицирующим боковым группам. Известно, что в галоидированных органических соединениях (кроме фторированных) разрываются при действии облучения в первую очередь связи углерод–галоид [11]. Можно полагать, что при облучении ПХФССО сшивание происходит частично за счет отрыва атомов хлора с последующей рекомбинацией образовавшихся радикалов, приводящей к возникновению сетки. Отметим, что облучение ПХФССО сопровождается заметным уменьшением величины межцепного расстояния d_1 (рис. 2). (Для других исследованных полимеров величина d_1 не зависит от поглощенной дозы.) Аналогичное уменьшение межцепного расстояния, приписываемое отрыву атомов галогенов, наблюдалось при облучении политрифтхлорэтилена [15]. В случае облучения ПФВССО сшивание в первую очередь проходит по винильным группам вследствие раскрытия двойных связей. Это положение подтверждается анализом литературных данных по исследованию влияния облучения на линейный аналог ПФВССО – полифенилсилоксан, содержащий незначительное количество винильных групп (см., например, [16]), и по результатам исследования влияния облучения на органические полимеры с ненасыщенными связями в боковом обрамлении [6, 10–14]. Трактовка механизма структурирования этих полимеров представля-

ется в настоящее время затруднительной в свете сложности их химического строения.

Приведенные выше соображения о радиационном структурировании лестничных кремнийорганических полимеров относятся к области поглощенных доз 10^6 – 10^8 рад. При дозах, меньших 10^6 рад, во всех случаях не наблюдается образования нерастворимой части. При этом следует отметить, что данной области отвечает незначительное, но систематическое изменение величины характеристической вязкости ПФССО и ПФВССО, су-

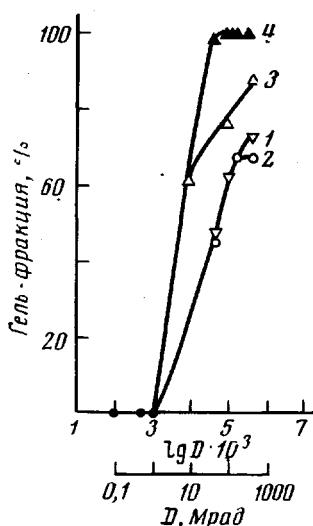


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость величины гель-фракции от поглощенной дозы:

1 — ПФССО, 2 — ПФВССО, 3 — ПХФССО, 4 — ПХФВССО. Чёрные кружки — общие точки для всех исследованных полимеров

Рис. 2. Зависимость межцепного расстояния от поглощенной дозы для ПХФССО

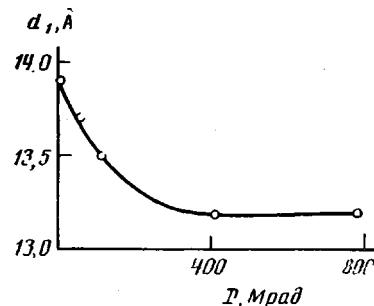


Рис. 2

щественное изменение вязкости ПХФССО и отсутствие такого для ПФВССО (табл. 1). Наблюданное для некоторых полимеров понижение вязкости может свидетельствовать о деструкционных процессах, протекающих на ранних стадиях облучения. Мы считаем, что деструкционные процессы при небольших дозах могут быть обусловлены разрывом макроцепией полимера по дефектным местам с последующим образованием разветвленных макромолекул. При дозах порядка 10^6 рад наблюдается возрастание вязкости, предшествующее гелеобразованию.

По общим соображениям происходящее спшивание должно приводить к увеличению модуля Юнга, разрывной прочности и уменьшению относительного удлинения при разрыве [11]. Зависимости статических механических свойств лестничных кремнийорганических полимеров от дозы облучения в ряде случаев свидетельствуют об отклонении от приведенных общих положений.

Если в случае ПХФССО с возрастанием величины поглощенной дозы наблюдается закономерное изменение характера кривой растяжения (рис. 3, а), отмечающее увеличению модуля Юнга, разрывной прочности и понижению относительного удлинения при разрыве, то в случае ПФССО и ПФВССО некоторые из этих закономерностей не соблюдаются. Для ПФССО характерно уменьшение прочности и относительного удлинения при увеличении D и постоянство модуля Юнга (табл. 2, рис. 3, б), а для ПФВССО и модуль упругости, и разрывная прочность в интервале доз 0 – $6 \cdot 10^8$ рад остаются неизменными (табл. 2, рис. 3, в). В случае ПФВССО при малых величинах D наблюдается заметное увеличение разрывной прочности и последующее ее уменьшение при возрастании D (табл. 2).

Наблюданное изменение механических свойств или отсутствие такого при облучении лестничных кремнийорганических полимеров может быть, по нашему мнению, обусловлено для некоторых из них конкурирующими

(с точки зрения влияния на механические свойства) реакциями структурирования и деструкции. Действительно, если бы облучение после достижения определенной дозы приводило только к сплаванию лестничных макромолекул, то во всех случаях должно было происходить, как уже упоминалось, однозначное изменение механических свойств, во всяком случае

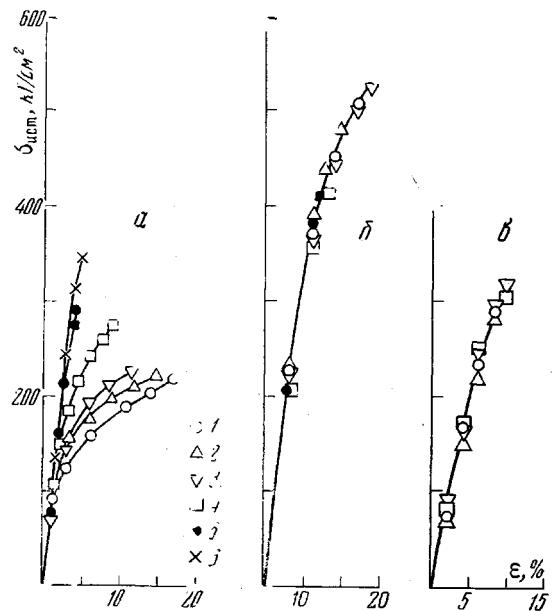


Рис. 3. Изменение кривой растяжения с дозой облучения:

a — ПХФССО: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 10; 4 — 110; 5 — 410; 6 — 450 Mrad; *b* — ПФССО: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 30; 4 — 450; 5 — 500; 6 — 970 Mrad; *c* — ПФБССО: 1 — 0, 2 — 50, 3 — 200, 4 — 600 Mrad; температура испытания 24°

модуля упругости. Можно предположить в связи с этим, что деструкционные процессы, наличие которых наблюдалось при небольших дозах, продолжают развиваться и при увеличении дозы облучения уже в сплошном полимере. Для ПФБССО, у которого разрывная прочность и модуль Юнга неизменны до дозы $6 \cdot 10^8$ rad, эти процессы (с точки зрения влияния на механические свойства) взаимно компенсируют друг друга. В случае ПХФССО, начиная с дозы порядка 10^6 rad, очевидно преобладание процессов сплавления, о чем свидетельствуют как зависимости механических параметров от величины D , так и наиболее интенсивное по сравнению с другими исследованными полимерами нарастание доли гель-фракции при увеличении поглощенной дозы. Таким образом, возрастание прочности при облучении наблюдается (в разных интервалах доз) для двух из иссле-

Таблица 2
Влияние γ -облучения на предел прочности при растяжении σ
и относительное удлинение при разрыве ε лестничных кремнийорганических
полимеров

ПФССО			ПФБССО			ПХФССО			ПФВССО		
Доза, Mrad	σ , kG/cm^2	ε , %	Доза, Mrad	σ , kG/cm^2	ε , %	Доза, Mrad	σ , kG/cm^2	ε , %	Доза, Mrad	σ , kG/cm^2	ε , %
0	500	12	0	290	8	0	220	17	0	450	15
0,1	510	12	50	280	8	0,1	220	15	0,5	500	15
30	520	13	200	310	10	60	260	10	50	500	14
120	460	12	300	310	9	110	280	9	200	480	10
500	410	8	500	300	9	410	290	5	500	450	8
970	410	7	600	300	9	790	350	5	1050	390	5

дованных полимеров – ПХФССО и ПФБССО, что соответствует рассмотренным выше результатам, иллюстрирующим большую по сравнению с другими исследованными полимерами легкость радиационного структурирования, обусловленную наличием модифицирующих групп в боковом обрамлении лестничной макромолекулы.

В целом можно считать, что в области доз до 10^6 рад лестничные кремнийорганические полимеры претерпевают некоторую деструкцию, а при дозах, превышающих 10^6 рад, преобладает радиационное структурирование.

На большом числе полимеров показано защитное действие фенильных колец, расположенных в боковом обрамлении макроцепи (см., например, [17, стр. 182]). В частности, установлено, что при замене метильных групп в полидиметилсилоксане на фенильные энергия, необходимая для образования цеперечной связи, значительно увеличивается, что требует для реализации процесса сшивания полидифенилсилоксана больших доз [18]. В рассматриваемых в этой работе полимерах роль фенильного обрамления по сравнению с алкильным с точки зрения защитных свойств фенильных радикалов явно не проявляется. Достаточно сравнить, например, характер изменения механических свойств при облучении для ПФССО и ПФБССО (табл. 2). Отсутствие такого влияния может быть обусловлено двумя причинами: во-первых, достаточно большим содержанием фенильных групп в обрамлении ПФБССО, составляющем 50% (существует точка зрения, согласно которой действие ароматического кольца может распространяться на одно-два звена с каждой стороны [19]), и, во-вторых, двухтяжевым строением макроцепи, на фоне радиационной стойкости которой влияние защитного действия фенильных колец проявляется меньше.

Попытаемся сравнить лестничные кремнийорганические полимеры с другими ранее исследованными полимерами с точки зрения радиационной стойкости. Следует отметить, что однозначного критерия оценки радиационной стойкости не существует. Распространено измерение пороговой дозы радиационного повреждения, при которой происходит изменение определенной исходной характеристики на 25% [11]. Иногда в качестве критерия используют другую глубину изменения свойства, что определяется требованиями к нижнему и верхнему пределам эксплуатационных характеристик. Исходя из понятия порога радиационного повреждения в приложении к разрывной прочности, ПФССО, ПХФССО и ПФБССО относятся (в исследованных режимах облучения) к полимерам с высокой радиационной стойкостью. Из всех исследованных полимеров выделяется ПФБССО, в котором вплоть до наибольшей исследованной нами для данного полимера дозы ($6 \cdot 10^8$ рад) не наблюдается изменений предела прочности при растяжении, относительного удлинения и статического модуля упругости (табл. 2 и рис. 3, в). Следовательно, в этом отношении ПФБССО превосходит известные радиационно-стойкие полимеры.

Одним из эффективных методов изучения изменения свойств полимеров под воздействием ионизирующего излучения является оценка динамических механических характеристик.

Один из основных выводов проделанного нами ранее цикла исследований [3] заключается в том, что макромолекулы лестничных кремнийорганических полимеров обладают в конденсированном состоянии определенной гибкостью, природа которой отлична от гибкости по механизму поворотной изомерии и определяется деформацией валентных углов Si–O–Si в процессе их тепловых колебаний. Развитие деформаций угла Si–O–Si приводит к включению в движение все больших участков макромолекулы, находящему отражение в наличии широкого мультиплетного максимума релаксационных потерь при повышенных температурах. Оказалось, что независимо от дозы облучения для всех исследованных в настоящей работе полимеров наблюдается аналогичный характер высокотемпературных потерь. Поскольку преобладающим (с точки зрения образования гель-

фракции) является процесс структурирования, можно считать, что предложенный нами ранее механизм деформации жесткоцепных лестничных кремнийорганических полимеров, находящихся в конденсированном состоянии, распространяется и на умеренно структурированные системы, построенные на основе этих макромолекул.

На рис. 4 приведены температурные зависимости механических потерь $\tg \delta$ для ПФССО. Видно, что облучение в области доз до 10^8 рад сопровождается смещением максимума потерь в сторону более низких температур. При больших дозах облучения, для которых характерен процесс интенсивного гелеобразования, наблюдается возвращение максимума в положение, близкое к исходному. Специально проведенные исследования температурной зависимости $\tg \delta$ для ПФССО с различными молекулярными массами свидетельствуют о том, что в определенной области молекулярных масс ее уменьшение сопровождается заметным смещением максимума потерь в область более низких температур (рис. 4, кривые 1 и 2). Такое смещение можно трактовать в рамках предложенного ранее объяснения природы гибкости макромолекул лестничных кремнийорганических полимеров. Обнаруженная зависимость положения максимума потерь от молекулярной массы, а также приведенные выше данные об уменьшении вязкости ПФССО при облучении в области малых доз (табл. 1) свидетельствуют, по-видимому, о том, что наблюдаемое смещение вызвано некоторой деструкцией полимера при облучении, приводящей к уменьшению молекулярной массы. Происходящее при дальнейшем облучении структурирование сопровождается смещением максимума потерь в область более высоких температур. Аналогичная картина наблюдается при исследовании температурной зависимости $\tg \delta$ для ПФБССО. Существенный, но не столь однозначный характер изменения температурной зависимости $\tg \delta$ наблюдается в области малых доз для ПХФССО и ПФБССО. Для больших доз характер температурной зависимости $\tg \delta$ этих полимеров в области, отвечающей проявлению высокотемпературного релаксационного максимума, в целом аналогичен таковому для исходных необлученных образцов (рис. 5).

Анализ температурной зависимости динамического модуля упругости E' свидетельствует о том, что в случае ПХФССО облучение сопровождается возрастанием E' аналогично изменению статического модуля (рис. 6). Для остальных исследованных полимеров характер температурной зависимости E' сохраняется неизменным от 20 до 250° в пределах разброса экспериментальных данных в интервале исследованных доз. Отметим, что и статический модуль упругости для этих полимеров практических не изменяется при облучении.

Рассмотренные изменения комплекса механических свойств лестничных кремнийорганических полимеров, так же как и наблюдаемое изменение их цвета при облучении, относятся к необратимым эффектам. Наряду с необратимыми изменениями в процессе облучения полимеры претерпевают так называемые обратимые изменения, типичным примером которых является изменение электропроводности при облучении. На рис. 7 приведены температурные зависимости радиационной электропроводности для ПХФССО и ПФССО при различных мощностях поглощенных доз. Как и следовало ожидать, повышение температуры и мощности поглощенной дозы сопровождается увеличением электропроводности исследованных полимеров. Следует отметить, что у ПХФССО наблюдается отчетливо выраженная нелинейность зависимости радиационной электропроводности от температуры. При этом существенно подчеркнуть, что отклонение от линейности при повышении температуры происходит в области температур, в которой наблюдается развитие высокотемпературных релаксационных процессов [3]. Для ПФССО наблюдается менее отчетливое по сравнению с ПХФССО отклонение от линейности при температурах, примерно на 100° превышающих температуры отклонения для ПХФССО. Полученные результаты коррелируют с данными динамических механических исследова-

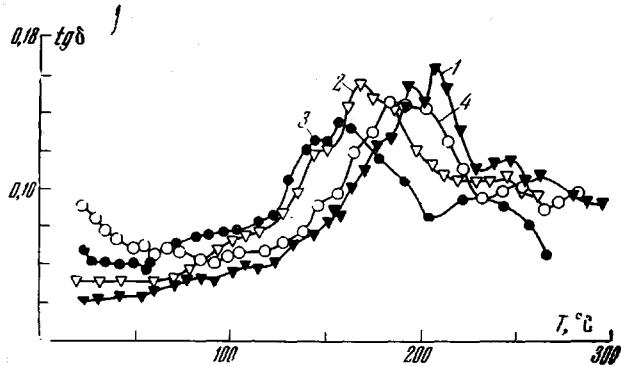


Рис. 4

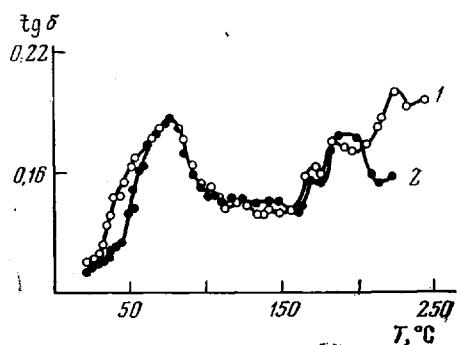


Рис. 5

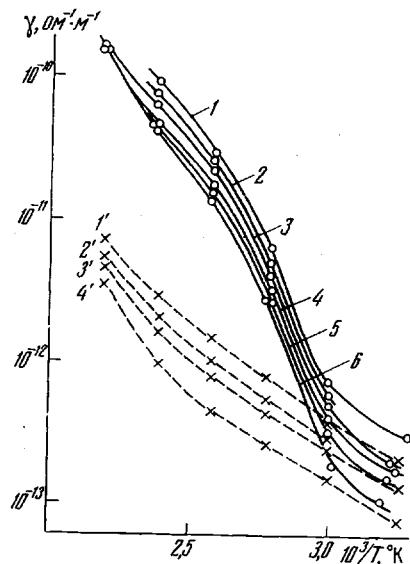


Рис. 7

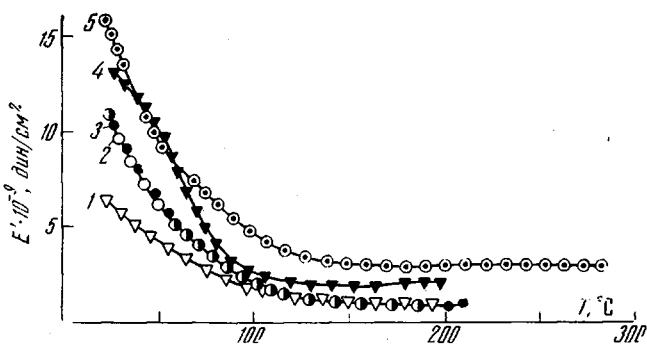


Рис. 6

Рис. 4. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПФССО $[\eta] = 1,65$ (1, 4), 1,2 (2) и 1,35 д.н./г (3); $D = 0$ (1, 2), 0,1 (3) и 970 Мрад (4)

Рис. 5. Температурная зависимость тангенса угла механических потерь ПФБССО: 1 — 0; 2 — 500 Мрад

Рис. 6. Температурная зависимость динамического модуля ПХФССО. Доза, Мрад: 1 — 0; 2 — 0,1; 3 — 1,0; 4 — 100; 5 — 220

Рис. 7. Температурные зависимости радиационной электропроводности для ПХФССО (1—6) и ПФССО (1'—4')

Мощность поглощенной дозы, рад/сек: 1, 1' — 350; 2, 2' — 232; 3, 3' — 151; 4, 4' — 71; 5 — 29; 6 — 11

ний и с общими соображениями о влиянии молекулярной подвижности на величину электропроводности [20].

Зависимость радиационной электропроводности при постоянной температуре от мощности поглощенной дозы описывается соотношением [10]: $\gamma_p = \text{const} \cdot I^\Delta$, где γ_p — значение радиационной электропроводности, I — мощность поглощенной дозы, Δ — показатель степени, обычно равный $0,5 \leq \Delta \leq 1$. Данные рис. 7 показывают, что степенной коэффициент для ПХФССО близок к 0,5, а для ПФССО составляет $\sim 0,8 - 0,9$. Это позволяет считать по аналогии с [21], что в ПХФССО существенное значение по сравнению с ПФССО имеют процессы рекомбинации ионов и электронов, образованных в процессе облучения, и, следовательно, количество возбужденных элементов в ПХФССО должно быть больше, чем в ПФССО. Интересно отметить, что при нагревании ПХФССО после облучения в температурном интервале, отвечающем главной релаксационной области, наблюдается «всплеск» электропроводности, который при повторном нагревании не проявляется. Это дает основание считать, что после облучения в исследуемых полимерах возможно присутствие нерекомбинировавших заряженных частиц.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
14 VII 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Цветков, Высокомолек. соед., A16, 944, 1974.
2. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, В. Ю. Левин, Ю. П. Квачев, Н. Н. Макарова, Г. Н. Козлова, Высокомолек. соед., B12, 875, 1970.
3. Ю. П. Квачев, И. И. Перепечко, В. С. Папков, В. Ю. Левин, А. А. Жданов, Г. Л. Слонимский, К. А. Андрианов, Механика полимеров, 1973, 804.
4. Ю. П. Квачев, В. С. Папков, В. Ю. Левин, Н. Н. Макарова, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, К. А. Андрианов, Докл. АН СССР, 215, 1373, 1974.
5. К. А. Андрианов, Г. Л. Слонимский, А. А. Жданов, Д. Я. Цванкин, В. Ю. Левин, В. С. Папков, Ю. П. Квачев, Е. М. Белавцева, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 14, 1205, 1976.
6. Ф. Бовей, Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры, Изд-во иностр. лит., 1959.
7. Н. Н. Макарова, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1971.
8. В. И. Паевов, Кандидатская диссертация, Москва, ИНЭОС АН СССР, 1965.
9. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, Ф. Н. Нурмухаметов, В. Ф. Алексеев, Высокомолек. соед., A16, 232, 1974.
10. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 486.
11. Р. Болт, Дж. Керрол, Действие радиации на органические материалы, «Атомиздат», 1965, стр. 500.
12. Т. С. Никитина, Е. В. Журавская, А. С. Кузьминский, Действие ионизирующих излучений на полимеры, ГНТИ, 1959.
13. Ф. А. Махлис, Радиационная физика и химия полимеров, «Атомиздат», 1972.
14. А. Своллоу, Радиационная химия, «Атомиздат», 1976.
15. Б. И. Зверев, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Труды 1-го Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1958, стр. 274.
16. Й. Я. Поддубный, С. В. Аверьянов, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 306.
17. The Radiation Chemistry of Macromolecules, ed. by Malcolm Dole, v. 2, New York — London, 1973.
18. E. L. Warrick, Industr. and Engng Chem., 47, 2388, 1955.
19. P. Alexander, R. Black, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A232, 31, 1955.
20. С. Э. Вайсберг, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1973.
21. Э. Хенли, Э. Джонсон, Радиационная химия, «Атомиздат», 1974, стр. 386.

INFLUENCE OF γ -IRRADIATION ON THE PROPERTIES OF LADDER ORGANO-SILICON POLYMERS

Andrianov K. A., Slonimskii G. L., Zhdanov A. A., Kvachev Yu. P.,
Levin V. Yu., Ivanov N. V., Makarova N. N., Rabkina A. Yu.

Summary

The influence of γ -irradiation in air on the properties of ladder organo-silicon polymers has been studied in the absorbed dose range 0–10⁶ rad. The prevailing process during irradiation is cross-linking. The quantitative parameters characterizing the change of the physico-mechanical properties upon irradiation have been determined. The results show that ladder organo-silicon polymers are radiation-resistant materials.