

УДК 541.15:544.03

## ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПОЛИЭФИРНЫХ СМОЛ, ПОДВЕРГНУТЫХ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЮ И СВЧ-ОБРАБОТКЕ

© 2025 г. С. В. Демидов<sup>1</sup>, А. Н. Ильин<sup>2</sup>, Э. Нуруллаев<sup>3</sup>,  
А. Н. Козлов<sup>4</sup>, О. В. Челнокова<sup>5</sup>, С. Н. Петрова<sup>5</sup>, С. Р. Аллаяров<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Федеральный исследовательский центр проблем химической физики  
и медицинской химии РАН, Черноголовка, Россия

<sup>2</sup>ООО НПК “Сталафлон”, Кирово-Чепецк, Россия

<sup>3</sup>Национальный исследовательский политехнический университет, Пермь, Россия

<sup>4</sup>Пермский государственный аграрно-технический университет, Пермь, Россия

<sup>5</sup>АО “Пермские полиэфиры”, Пермь, Россия

\*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 02.11.2024 г.

После доработки 18.11.2024 г.

Принята к публикации 20.11.2024 г.

Исследовано влияние  $\gamma$ -радиации  $^{60}\text{Co}$  и СВЧ-излучения на промышленные полиэфирные смолы марок “Камфэст-05И” и “Камфэст-15ВЭС”. Показано, что механические характеристики изученных смол улучшаются с повышением дозы  $\gamma$ -облучения до 2000 кГр и ухудшаются при дальнейшем росте поглощенной дозы. При этом по интенсивности упрочняющего эффекта прочности на растяжение под действием радиации образцы смолы “Камфэст-05И” превосходят образцы “Камфэст-15ВЭС”, в случае прочности на изгиб наблюдается обратное – “Камфэст-15ВЭС” имеет более высокую прочность, чем “Камфэст-05И”. Для обеих марок смол характерно некоторое повышение и дальнейший спад прочностных характеристик с увеличением времени СВЧ-обработки. Показано, что радиационная устойчивость смол зависит от их состава и дозы  $\gamma$ -облучения до 2000 кГр могут быть использованы для повышения их прочности.

**Ключевые слова:** полиэфирные смолы,  $\gamma$ -облучение, СВЧ-обработка, прочность

**DOI:** 10.31857/S0023119325020085 **EDN:** ALVMRQ

### ВВЕДЕНИЕ

Эпоксидные смолы обладают хорошими адгезионными свойствами, высокой стойкостью к механическим и химическим воздействиям. Благодаря этому комплексу свойств они широко используются в атомной промышленности в качестве заливочных компаундов, клеев, изоляций, для производства защитных покрытий оборудования, наливных полимерных полов [1, 2]. Под воздействием ионизирующих излучений полимерные материалы ухудшают свои функциональные свойства, становятся хрупкими [3]. Для улучшения комплекса функциональных характеристик в эпоксидные смолы вводятся различные наполнители [4], в том числе для повышения радиационной устойчивости [3]. Механические характеристики и термическая стойкость эпоксидных композитов на основе эпоксидной смолы ЭД-20 и отвердителя ПЭПА, наполненных природным цеолитом, улучшаются под воздействием ускоренных электронов дозой до 100 кГр и ухудшаются при дальнейшем росте дозы облучения [3]. Очевидно, что радиационная устойчивость поли-

мерных смол **зависит** не только от условия облучения, но и от их состава. В настоящей работе этот вопрос рассматривается на примере влияния дозы  $\gamma$ -облучения на деформационные и прочностные характеристики двух полиэфирных смол, различающихся составом.

В последнее время все больше внимания уделяется на очевидные особенности микроволновой технологии, такие как сокращение времени химических и фармацевтических реакций, мгновенный и равномерный нагрев, проведение реакций в отсутствии растворителя и возможность параллельных химических реакций [5–8]. В работе [9] рассматривается применение микроволнового излучения для синтеза ненасыщенных полиэфирных смол, которое также привело к сокращению времени реакции. Наблюдалось более чем двукратное сокращение времени реакции при температуре 120°C, в то время как при температуре 130 и 140°C время реакции было сокращено примерно на 40%.

Априори под лучом СВЧ-излучения в веществе происходит целый ряд химических и физических

превращений, что приводит к изменениям свойств облучаемой мишени. Одной из задач данной работы было исследование влияния СВЧ-обработки на прочность полиэфирных смол.

В итоге целью настоящего исследования являлось изучение влияния дозы  $\gamma$ -облучения и СВЧ-обработки на промышленные полиэфирные смолы с различным химическим составом.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### *Материалы*

В работе использовали полиэфирные смолы марки “Камфэст-05И” (ТУ 20.16.40–006-48427630-2017) и “Камфэст-15ВЭС” (ТУ 20.16.40–007-48427630-2017), промышленно производимые на АО “Пермские полиэфирные” (Россия). Смола “Камфэст-05И” (СМ-1) представляет собой стирольный раствор продукта поликонденсации пропиленгликолизифталата с фумаровой кислотой, вторая смола – “Камфэст-15ВЭС” (СМ-2) – стирольный раствор продукта взаимодействия бисфенольного эпоксида с метакриловой кислотой.

### *Гамма-облучение*

Облучение образцов  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  проводили на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при 23°C на воздухе при мощности дозы облучения 1.8 Гр/с.

### *СВЧ-обработка*

Для СВЧ-обработки использовали СВЧ-генератор с частотой излучения 2.45 ГГц и мощностью 700 Вт, размещенный на открытой площадке, размеры которой исключали влияние на образцы СВЧ-излучения, отраженного от окружающих предметов. Образцы для СВЧ-обработки помещали в герметичный контейнер из пенопласта, который абсолютно прозрачен для СВЧ-излучения, что предотвращает внешнее воздействие в ходе облучения, в том числе процесса охлаждения. Перед СВЧ-обработкой измеряли начальную температуру образцов. Она составляла  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Время воздействия СВЧ-излучения на материалы – 300, 600, 1200, 1800 с.

В момент воздействия СВЧ-излучения на образцы наблюдался их нагрев во всем объеме образца, и он имеет линейный характер. При СВЧ-обработке СМ-1 и СМ-2 температура мишени поднималась до 32–35, 48–52, 65–72 и 79–83°C соответственно после облучения 300, 600, 1200 и 1800 с.

Основной величиной воздействия СВЧ-излучения на материалы является плотность тепловой

энергии, поглощенной материалом, методика расчета которой приведена в работе [10]. Результаты расчетов зависимости тепловой энергии, поглощенной материалом из связующего полимерного композитного материала, от времени воздействия СВЧ-излучения приведены в табл. 1. Погрешность измерений составляет 2.5%.

Как видно из табл. 1, с ростом времени обработки увеличивается тепловая энергия СВЧ-излучения, поглощенная материалом.

**Таблица 1.** Зависимость плотности тепловой энергии, поглощенной пластифицированным связующим, от времени воздействия СВЧ-излучения

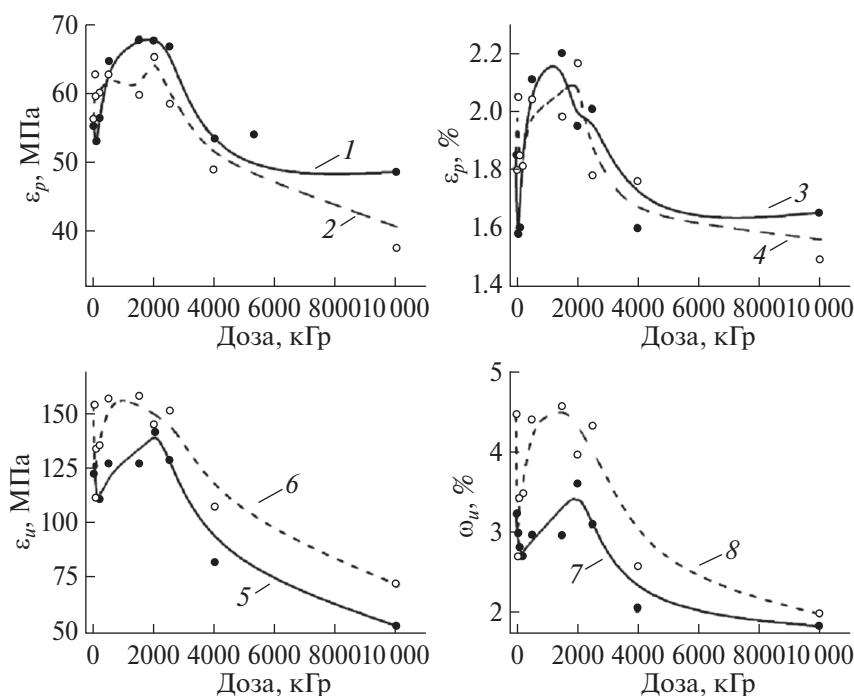
| Время экспозиции, с | Плотность тепловой энергии, кДж/м <sup>3</sup> |
|---------------------|------------------------------------------------|
| 60                  | 95.3                                           |
| 300                 | 476.5                                          |
| 600                 | 953                                            |
| 1200                | 1906                                           |
| 1800                | 2859                                           |

### *Физико-механические испытания*

Исследования физико-механических свойств отвержденных образцов смол до и после  $\gamma$ -облучения, а также СВЧ-обработки проводили при 23°C на универсальной испытательной машине М350-5СТ Testometric с датчиком DBVMCL-500 кг. Скорость движения зажима при растяжении 5 мм/мин, скорость движения площадки при изгибе 5 мм/мин. Определение характеристик при растяжении осуществляли в соответствии с ISO 527–2:2012, при изгибе – в соответствии с ISO 178–2010. Размеры готовых образцов для испытаний на растяжение: длина 170 мм, ширина 10 мм, толщина 4 мм. На изгиб: длина 80 мм, ширина 10 мм, толщина 4 мм. Количество параллельных испытаний – 5. Статистическая достоверность экспериментальных данных – 3%. Измерения проводили при температуре 23°C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Дозы  $\gamma$ -облучения оказывают существенное влияние на физико-механические свойства полиэфирных смол. На рис. 1 приведены кривые изменения физико-механических показателей: прочности на растяжение ( $\sigma_p$ ), относительного удлинения ( $\varepsilon_p$ ), прочности на изгиб ( $\sigma_u$ ) и прогиба ( $w_u$ ) исследованных полиэфирных смол в зависимости от дозы облучения смол. Видно, что при дозах  $\gamma$ -облучения до 2000 кГр как в СМ-1, так и в образцах СМ-2 наблюдается увеличение прочности (рис. 1, кривые 1, 2). Однако повышение дозы облучения от 2000 до



**Рис. 1.** Влияние дозы  $\gamma$ -облучения на прочность на растяжение (1, 2), относительное удлинение (3, 4), прочность на изгиб (5, 6), прогиб (7, 8) полиэфирных смол СМ-1 (1, 3, 5, 7) и СМ-2 (2, 4, 6, 8).

4000 кГр приводит к резкому снижению их прочности почти до уровня прочности необлученных смол. Затем увеличение дозы облучения до 10 000 кГр также сопровождается снижением прочности смол, но с меньшей скоростью. Аналогичная зависимость от дозы облучения наблюдается и в случае относительного удлинения смол (кривые 3 и 4, рис. 1). Как видно, дозы облучения до 2000 кГр приводят к радиационному упрочнению использованных полиэфирных смол. Обращает внимание тот факт, что для обеих смол характерно также наличие отчетливых максимумов упрочнения при воздействии доз радиации до 2000 кГр на кривых зависимостей прочности на изгиб (рис. 1, кривые 5, 6). По интенсивности упрочняющего эффекта прочности на растяжения под действием радиации образцы СМ-1 превосходят образцы СМ-2. В то же время в случае прочности на изгиб СМ-2 получает большего упрочнения, чем СМ-1.

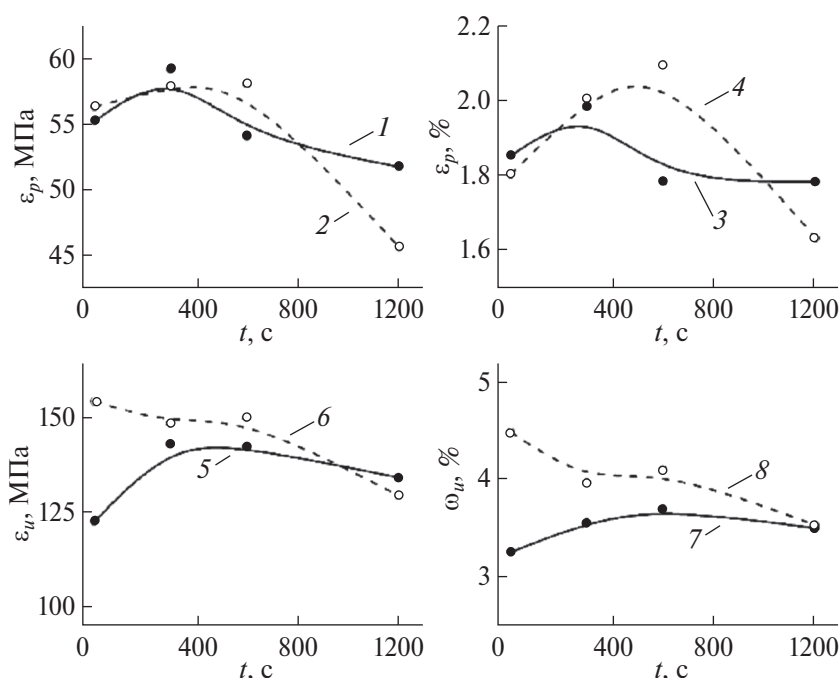
Из анализа данных, приведенных на рис. 1, следует, что относительно малые дозы радиации (<100 кГр) приводят к разной степени снижения прочностных характеристик СМ-1 и СМ-2. Природа этого явления является предметом следующих исследований. Обычно [11, 12] малые дозы радиации прежде всего вызывают разрушение напряженных проходных цепей в аморфной фазе, особенно на границе их раздела с кристаллитами. Действие малых доз радиации по своей природе можно отнести

к процессу радиационно-химической релаксации, вызванной структурной микронеоднородностью аморфно-кристаллических полимеров. Появление вторичных максимумов упрочнения на рис. 1 можно связать с чисто химическими процессами превращения полимерных цепей.

На рис. 2 приведены данные по прочности после СВЧ-обработки СМ-1 (кривые 1, 3, 5, 7) и СМ-2 (кривые 2, 4, 6, 8). Как видно из рисунка, для кривых в основном характерно некоторое повышение и дальнейший спад прочностных характеристик при временах СВЧ-воздействия. Это явление наиболее характерно для СМ-2.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- исследованные полиэфирные смолы марки «Камфэст-05И» и «Камфэст-15ВЭС» практически одинаково реагируют на воздействия  $\gamma$ -излучения при дозах облучения до 10 000 кГр. Они упрочняются в интервале дозы облучения 100–2000 кГр. Дальнейшее повышение дозы облучения до 10 000 кГр приводит к снижению их прочностных характеристик, особенно в области дозы облучения 2000–4000 кГр. Следовательно, дозы  $\gamma$ -облучения до 2000 кГр могут быть использованы для упрочнения исследованных смол. В общем, результаты исследования свидетельствуют о том, что полиэфирные смолы марки



**Рис. 2.** Влияние времени СВЧ-обработки на прочность на растяжение (1, 2), относительное удлинение (3, 4), прочность на изгиб (5, 6), прогиб (7, 8) полиэфирных смол СМ-1 (1, 3, 5, 7) и СМ-2 (2, 4, 6, 8).

“Камфэст-05И” и “Камфэст-15ВЭС” являются радиационноустойчивыми материалами;

- СВЧ-обработка исследованных смол приводит к нагреву, степень которого линейно зависит от времени СВЧ-воздействия. После СВЧ-обработки наблюдается незначительное повышение и дальнейший спад прочностных характеристик с удлинением времени СВЧ-воздействия.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме госзадания FFSG-2024–0007 № 124013000722–8 с использованием УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ли Х., Невилл К. Справочное руководство по эпоксидным смолам / Пер. с англ. под ред. Н.В. Александрова. М.: Энергия, 1973. 415 с.
2. Чернин И.З., Смахов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. М.: Химия, 1982. 232 с.
3. Милинчук В.К., Тупилов В.И., Брисман Б.А., Клишпонт Э.Р., Дубровина А.С., Лебедев Д.Д., Кирюхин В.П. Радиационная стойкость органических материалов: справочник / Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
4. Мельникова Т.В., Русаков Д.А., Назаренко О.Б. Сборник тезисов докладов VII Междунар. научно-практической конференции. Томск, 2015. С. 180.
5. Sekhon B.S. // Int. J. Pharm. Tech. Res. 2010. V. 2. P. 827.
6. Wiesbrock F., Hoogenboom R., Schubert U.S. // Macromol. Rapid Commun. 2004. V. 25. № 20. P. 1739.
7. Yanagawa H., Kojima K., Ito M., Handa N. // Mol. J. Evol. 1990. V. 31. № 3. P.180.
8. Mallon F.K., Ray W.H. // Appl. J. Polym. Sci. 1998. V. 69. P. 1203.
9. Pielichowski J., Penczek P., Bogdal D., Wolff E., Gorczyk J. // Polimery. 2004. V.49. № 11–12. P. 763.
10. Нуруллаев Э.М. // Прикладная механика и техническая физика. 2021. Т. 62. № 2. С. 53.
11. Greus A.R., Galleja R.D. // J. Appl. Polym. Sci. V. 37. № 9. P. 2549.
12. Bxaterja S.K., Andrews E.H., Yarbrough S.M. // Polym. J. 1989. V. 21. № 9. P. 739.

## DEFORMATION AND STRENGTH PROPERTIES OF POLYESTER RESINS SUBJECTED TO GAMMA IRRADIATION AND MICROWAVE TREATMENT

S. V. Demidov<sup>a</sup>, A. N. Ilin<sup>b</sup>, E. Nurullaev<sup>c</sup>, A. N. Kozlov<sup>d</sup>,  
O. V. Chelnokova<sup>e</sup>, S. N. Petrova<sup>e</sup>, S. R. Allayarov<sup>a, \*</sup>

<sup>a</sup>*Federal Research Center of Problems of Chemical Physics and Medicinal Chemistry  
of the RAS, Chernogolovka, Russia*

<sup>b</sup>*ООО NPK Stalafon. Kirovo-Chepeck, Russia*

<sup>c</sup>*Perm National Research Polytechnic University, Perm, Russia*

<sup>d</sup>*Perm State Agro-Technological University, Perm, Russia*

<sup>e</sup>*АО Пермские полифилы, Perm, Russia*

<sup>\*</sup>*E-mail: sadush@icp.ac.ru*

The effect of  $\gamma$ -radiation  $^{60}\text{Co}$  and microwave radiation on industrial polyester resins of “Kamfest-05I” and “Kamfest-15VES” grades has been studied. It is shown that mechanical characteristics of the studied resins improve with the increase of  $\gamma$ -irradiation dose up to 2000 kGy and deteriorate with further growth of the absorbed dose. In this case by intensity of strengthening effect of tensile strength under radiation the samples of resin “Kamfest-05I” exceed the samples of “Kamfest-15VES”, in case of bending strength the opposite is observed, “Kamfest-15VES” has higher strength than “Kamfest-05I”. Both grades of resins are characterized by a slight increase and further decline in strength characteristics with increasing microwave treatment time. It is shown that radiation resistance of resins depends on their composition and doses of  $\gamma$ -irradiation up to 2000 kGy can be used to increase their strength.

**Keywords:** polyester resins,  $\gamma$ -irradiation, microwave treatment, strength