ОБРАБОТКА ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИМ ИМПУЛЬСНЫМ ЭЛЕКТРОННЫМ ПУЧКОМ В АТМОСФЕРЕ, ИСПОЛЬЗУЯ УСКОРИТЕЛЬ С ПЛАЗМЕННЫМ КАТОДОМ

С.Ю. Дорошкевич, Н.Н. Коваль, М.С. Воробьёв, В.В. Шугуров, М.С. Торба, М.А. Мокеев Институт сильноточной электроники СО РАН, пр. Академический 2/3, Томск 634055, Россия, doroshkevich@opee.hcei.tsc.ru, koval@hcei.tsc, vorobyovms@yandex, shugurov@inbox.ru, mtorba9@gmail.com, maks_mok@mail.ru.

В работе представлены результаты обработки полимерных материалов (полиэтилена, поливинилхлорида и натурального латекса) на низкоэнергетическом ускорителе с плазменным катодом. Продемонстрировано, что ускорители с энергиями электронов 100–200 кэВ пригодны для радиационной сшивки полимерных пленок и тонких слоев толщиной ~ 100 мкм. Прочность полиэтиленовой пленки толщиной 150 мкм была увеличена в 3 раза. Прочность образцов из натурального латекса после облучения на низкоэнергетическом ускорителе увеличилась с 3 до 21 МПа. К тому же, электронный пучок субмиллисекундной длительности, выведенный в атмосферу, используя широкоапертурный (750×150 мм) ускоритель с плазменным катодом, способен обеспечить дегидрохлорирование хлорполимеров и возникновение кратных углерод-углеродных связей.

Ключевые слова: ускоритель электронов; плазменный эмиттер; обработка полимеров; полиэтилен; поливинилхлорид; натуральный латекс.

PROCESSING OF POLYMERIC MATERIALS WITH LOW-ENERGY PULSED ELECTRON BEAM IN THE ATMOSPHERE USING A PLASMA CATHODE ACCELERATOR

S.Yu. Doroshkevich, N.N. Koval, M.S. Vorobyov, V.V. Shugurov, M.S. Torba, M.A. Mokeev Institute of High Current Electronics SB RAS, 2/3 Akademichesky Ave., 634055 Tomsk, Russia, doroshkevich@opee.hcei.tsc.ru, koval@hcei.tsc, vorobyovms@yandex, shugurov@inbox.ru, mtorba9@gmail.com, maks_mok@mail.ru

The paper presents the results of processing polymeric materials (polyethylene, polyvinyl chloride, and natural latex) using a low-energy accelerator with a plasma cathode. It has been demonstrated that accelerators with electron energies of 100-200 keV are suitable for radiation crosslinking of polymer films and thin layers $\sim 100~\mu m$ thick. The strength of a 150 μ m thick polyethylene film was increased threefold. The strength of natural latex samples after irradiation using a low-energy accelerator increased from 3 to 21 MPa. In addition, a submillisecond electron beam emitted into the atmosphere using a wide-aperture (750×150 mm) accelerator with a plasma cathode is capable of providing dehydrochlorination of chloropolymers and the formation of multiple carbon-carbon bonds.

Keywords: electron accelerator; plasma emitter; polymer processing; polyethylene; polyvinyl chloride; latex.

Введение

Полимерные материалы имеют широкое применение в большинстве областях народного хозяйства, что обусловлено их легкостью, прочностью, устойчивостью к химическим веществам, а также возможностью создания различных форм и свойств. Поскольку создание принципиально новых материалов затруднительно, то зачастую получают композиты путем соединения уже известных материалов или

же проводят модификацию для получения требуемых свойств. Так используют дисперсионные наполнители, оказывающие различное влияние на полимерную матрицу, тем самым придавая требуемые свойства. Например, для повышения теплопроводности полиэтилена используются следующие наполнители: оксиды титана, магния, цинка и прочие [1].

Также для модификации структуры и свойств полимеров используют методы хи-

мии высоких энергий: воздействие потоков заряженных частиц, лазера, низкотемпературной плазмы. Данные методы способны не только улучшить физико-механические свойства, но и повысить биосовместимость, например, при обработке полилактида [2].

При облучении пучками заряженных частиц в полимерах возникают промежуточные образования, обладающие высокой реакционной способностью - свободные радикалы, ионы, возбужденные молекулы. В частности, при воздействии ионизирующего излучения в полимерах образуются поперечные межмоле-кулярные и внутримолекулярные связи - протекают процессы разрыва связей в главной цепи и боковых группах, реакции прививки, окисления и др. [3].

Данная работа касается использования электронных пучков для обработки полимеров. Низкоэнергетические уско-рители электронов (сотни кэВ) позволяют выводить пучок большого сечения [4] в атмосферу через тонкую металлическую фольгу, при средней мощности пучка порядка 1-10 кВт. Данные ускорители в отличие от машин, ориентированных на диапазон энергий ~ 1 МэВ, обладают меньшими габаритами, а также меньшими требованиями к радиационной защите помещений, поэтому остаются перспективными для задач химии высоких энергий. Энергия электронного пучка в сотни кэВ обеспечивает проникновение электронов на глубину ~ 100 мкм, что подразумевает либо поверхностную обработку полимеров, либо использование пленок соответствующей толщины.

Результаты и их обсуждение

Использование плазменного эмиттера электронов в ускорителях позволяет обеспечить широкий диапазон параметров генерируемого пучка, их слабую зависимость друг от друга, а также возможность управления током пучка без изменения ускоряющего напряжения. В данной работе обработка полимеров происходила на

ускорителе электронов Дуэт с плазменным катодом [5], имеющем следующие параметры: размер пучка 15×75 см, энергия электронов 100-200 кэВ, ток выведенного пучка 2-30 А, длительность импульса 10-300 мкс, частота следования импульсов до 50 с⁻¹.

Было проведено облучение полиэтиленовой пленки ПВД толщиной 150 мкм (ГОСТ 10354-82) при энергии электронов 160 кэВ, токе пучка 10 А и длительности импульса 100 мкс. Расстояние от выводной фольги составляло 5 см. Зависимость от количества импульсов N (Табл. 1) показала, что существует некоторый оптимум введенной дозы, находящийся до 1000 импульсов. Так при N=500 удалось повысить максимальную нагрузку F_{max} на разрыв с 7.5 до 23.2 Н при снижении относительного удлинения δ на 60%.

Табл. 1. Продольное направление (MD)

N	F _{max} , H	δ, %
0 (исходный)	7.5	210
100	8.5	200
500	23.2	150
1000	11.5	110

Кроме этого, наблюдается уменьшение краевого угла смачивания на 15 градусов относительно исходного образца, что может являться следствием изменения химического строения поверхности и ее функционализации [6].

Другим применением является обработка пленок поливинилхлорида (ПВХ). При воздействии электронного пучка происходит отщепление хлора по реакции дегидрохлорирования, что приводит к образованию из ПВХ обогащенных углеродом полимеров с системой сопряженных кратных углерод-углеродных связей. Облучение ПВХ способно значительно расширить возможности контролируемого синтеза углеродных материалов, в частности, путем встраивания в их структуру модифицирующих добавок и придания конечному продукту заданной морфологии и геометрии на стадии подготовки полимерного прекурсора [7]. Кроме того, развиваемый подход может послужить основой для разработки бездиоксиновых методов утилизации отходов хлорполимеров.

На низкоэнергетических ускорителях электронов также возможно облучать жидкие полимеры, например, натуральный латекс с целью радиационной сшивки молекул и повышения прочности на разрыв. Поскольку глубина проникновения электронов с энергией до 200 кэВ составляет порядка 0.2 мм, то требуется система прокачки для многократной обработки тонкого слоя латекса и его смешивания с необлученным. В работе [8] было показано, что электронно-пучковая обработка позволяет увеличить прочность на разрыв образцов из латекса с 3 до 21 МПа без добавления химических добавок.

Заключение

На примере полиэтилена, поливинилхлорида и натурального латекса продемонстрированы возможности и перспективы низкоэнергетического ускорителя с плазменным катодом для обработки полимерных материалов. Радиационная обработка электронным пучком способна не только повысить прочность изделий из полимеров, но и послужить заменой химических добавок в производстве.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (номер: FWRM-2021-0006).

Библиографические ссылки

- 1. Касперович О.М., Петрушеня А.Ф., Касперович А.В., Ленартович Л.А. Наполнение полиэтилена оксидами металлов. Материалы докладов 56-й Международной научно-технической конференции преподавателей и студентов (19 апреля 2023 г), Витебск, ВГТУ, 2023. С. 465-467.
- 2. Демина Т.С., Гильман А.Б., Зеленцкий А.Н. Применение методов химии высоких энергий для модифицирования структуры и свойств полилактида. *Химия высоких энергий* 2017; 51(4): 317-328.
- 3. Пикаев А.К. Новые разработки радиационной технологии в России. *Химия высоких энергий* 1999; 32: 3-11.
- 4. Бугаев С.П., Крейндель Ю.Е., Щанин П.М. Электронные пучки большого сечения. М: Энергоатомиздат; 1984, 112 с.
- 5. Воробьёв М.С., Коваль Н.Н., Сулакшин С.А. Источник электронов с многоапертурным плазменным эмиттером и выводом пучка в атмосферу. *Приборы и техника эксперимента* 2015; 5: 112-120.
- 6. Мокеев М.А., Воробьев М.С., Дорошкевич С.Ю., Торба М.С., Картавцов Р.А. Исследование адгезионных свойств пленок полиэтилена, модифицированных электронным пучком в атмосфере. Материалы 15-й Междунар. конф. «Взаимодействие излучений с твердым телом» (26-29 сент. 2023 г.), г. Минск. Минск: Белорусский государственный университет; 2023. С. 183-185.
- 7. Кряжев Ю.Г., Коваль Н.Н., Воробьев М.С., Солодовниченко В.С., Тренихин М.В., Сулакшин С.А., Лихолобов В.А. «Холодный» синтез углерода из поливинилхлорида с использованием электронного пучка, выведенного в атмосферу. Письма в журнал технической физики 2016; 42(19): 13-19.
- 8. Воробьёв М.С., Денисов В.В., Коваль Н.Н., Шугуров В.В., Яковлев В.В., Uemura К., Raharjo Р. Радиационная обработка натурального латекса с использованием широкоапертурного ускорителя электронов с плазменным эмиттером. Химия высоких энергий 2015; 49(3): 169-172.