06

Воздействие высокоэнергетичного низкодозового электронного облучения на структуру полиимидного пресс-материала

© В.И. Павленко,[1] Н.И. Черкашина,[1] А.В. Носков,[2] О.Д. Едаменко,[1] З.В. Павленко,[1] С.В. Серебряков[1]

[1] Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова,
308012 Белгород, Россия
[2] Московский технический университет связи и информатики,
111024 Москва, Россия
e-mail: Serebr43@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 июля 2024 г.
В окончательной редакции 14 ноября 2024 г.
Принято к публикации 18 ноября 2024 г.

Методами рентгенофазового и рентгеноструктурного анализов исследовано влияние ускоренных электронов высокой энергии ($E = 5\,\mathrm{MeV}$) и низких поглощенных доз ($D = 5-50\,\mathrm{kGy}$) на структурные и рентгенометрические дислокационные параметры аморфно-кристаллического полиимидного пресс-материала марки ПИ-ПР-20. Деструкция макромолекул полиимида при поглощенных дозах $5-25\,\mathrm{kGy}$ сопровождается деструкцией и дополнительной аморфизацией макромолекул (доменов). При $D = 50\,\mathrm{kGy}$ протекает полимеризация и кристаллизация макромолекул с образованием кристаллитов с более плотной упаковкой, повышенным размером области когерентного рассеяния и минимальным микроискажением кристаллической решетки кристаллитов.

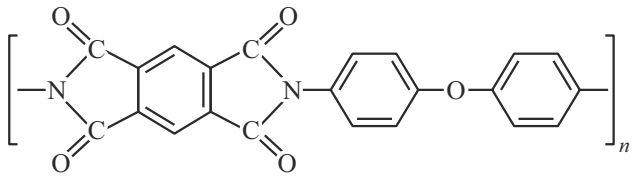
Ключевые слова: полиимид, рентгенофазовый анализ, рентгеноструктурный анализ, аморфное гало, полимерные домены и кристаллиты, область когерентного рассеяния, дислокационные параметры, микроискажения.

DOI: 10.61011/JTF.2025.04.60011.235-24

Введение

Для создания современных композиционных материалов авиационно-космического назначения широко используют поликонденсационные полимеры на основе полиимидных связующих [1–3].

Полиимиды содержат шарнирные атомы в диаминном фрагменте молекулы, что обеспечивает высокие эластические и деформационные свойства полимера. Полиимид марки ПИ-ПР-20 имеет следующее строение [4–6]:



(1)

Ароматические полиимиды (ПИ) — перспективные материалы для получения защитных покрытий деталей конструкций космических аппаратов [7–11]. Полиимиды обладают рядом уникальных свойств: термостабильность (до $500\,^\circ\mathrm{C}$), криогенная стойкость (до $-200\,^\circ\mathrm{C}$), радиационная стойкость ($100-200\,\mathrm{MGy}$), механическая прочность при растяжении (до $100\,\mathrm{MPa}$), огнестойкость, высокие показатели устойчивости к протонному и электронному излучению, потокам заряженных тяжелых ионов и глубокому вакууму [3,12–13]. В связи с этим необходимо установление критических параметров воздействия негативных факторов космического пространства на стабильность физико-технических свойств ПИ и композитов на его основе.

Наибольшее внимание исследователей в области полимерного космического материаловедения уделяется полиимидным пленкам типа PM-1E и Kapton-100 HN.

Одной из перспективных полимерных матриц, для создания на ее основе конструкционного композита, является термопластичный пресс-порошок марки ПИ-ПР-20, который имеет аморфно-кристаллическое строение. Полиимидные полимеры имеют цепочечное строение [4–6]. Наличие конформационной неупорядоченности полимерных макромолекул и стерические затруднения из-за аморфной фазы создают определенные препятствия для правильной укладки макромолекул ПИ при осуществлении кристаллизации химическим путем в расплаве в присутствии специальных инициаторов при высоких температурах ($320-350\,^\circ\mathrm{C}$) [4,14].

Значение осуществления кристаллизации ПИ заключается в повышенной термической и термоокислительной стабильности, достижении более высоких физико-механических и адгезионных характеристик, а также способности к переработке из расплава, т. е. способности сохранять кристаллическое состояние после плавления полимера [4,14].

Для решения данной проблемы представляет научно-практический интерес осуществления направленной кристаллизации ПИ при воздействии электронного облучения полимера. В работе [15] исследовано воздействие на ПИ пленки низкоэнергетического ($E = 0.5\,\mathrm{MeV}$) элек-

тронного воздействия с высокими поглощенными дозами ($D = 1-300$ MGy) с целью изучения радиационной стойкости.

Движение ускоренных электронов в материале сопровождается их торможением. Электроны теряют свою энергию в результате неупругих столкновений с атомами и молекулами материала. Энергия электронного пучка передается в результате столкновений с полимерной мишенью. В результате быстрого нагрева при электронном облучении процесс является квазиадиабатическим [9,15–20].

При столкновении ускоренных электронов с ПИ протекают сложные конкурирующие процессы: разрыв макроцепей (деструкция) и межмолекулярное сшивание (структурирование) активированных макромолекул [12,13,21].

В настоящей работе исследовано влияние ускоренных электронов высокой энергии ($E = 5$ MeV) с низкими поглощенными дозами ($D = 5-50$ kGy) на возможность осуществления кристаллизации полиимида марки ПИ-ПР-20. Использован рентгенодифракционный метод анализа.

1. Материалы и методы исследования

1.1. Приготовление образцов

Объектом исследования являлся термопластичный полиимидный пресс-порошок марки ПИ-ПР-20 (ТУ 6-06-239-92). Размер частиц $5-8\,\mu$m, плотность 1.42 g/cm^3. Пресс-порошок ПИ прессовался при удельном давлении 120 MPa и комнатной температуре в цилиндрические таблетки диаметром 4.0 cm, высотой 0.6 cm. Плотность прессованного ПИ 1.76 g/cm^3.

1.2. Облучение образцов ускоренными электронами

Облучение ПИ образцов проводилось на линейном СВЧ ускорителе электронов „Радуга“ в ФНПЦ „МРТИ РАН“. Энергия электронов 5 MeV, мощность пучка электронов 1.5 kW, флюенс электронов $3 \cdot 10^{16}$ electron/(cm$^2 \cdot$ s), Размер эффективной площади электронного пучка составлял 50×50 mm. Облучение ускоренными электронами проводилось на воздухе. Максимальная температура образцов полимера при облучении составляла 50 °C.

1.3. Методы исследования

1.3.1. Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполнен на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с CuK_α-анодом ($\lambda = 1.5406$ Å) и Ni-фильтром методом порошка (поликристалла Дебая–Шеррера). Запись спектра проведена ионизационным счетчиком МСТР-4 в диапазоне углов 2θ от 4 до 64° (шаг 0.050, время накопления 10 s). По программе PowderCell определены параметры рентгенометрических характеристик спектра.

1.3.2. Рентгенометрические дислокационные параметры

Размеры области когерентного рассеяния (ОКР) и микроискажения кристаллитов в ПИ вычислены по методу Селякова–Шеррера [22,23] по ширине на половине высоты дифракционного рефлекса. С помощью программы PowderCell определены следующие параметры дифрактограммы: брегговский угол 2θ, ширина пика (β) на полувысоте FWHM, микроискажение ($\Delta d/d$), кристаллитов ПИ.

Размер ОКР, D, [Å]:

$$D = \frac{0.97\lambda_{\mathrm{Cu}K\alpha}}{\beta \cos\theta}, \tag{2}$$

где $\lambda_{\mathrm{Cu}K\alpha}$ — длина волны используемого излучения, [Å]; θ — угловое положение максимума (угол дифракции), [deg]; β — ширина пика на полувысоте FWHM, [rad].

Микроискажение кристалла $\Delta d/d$:

$$\frac{\Delta d}{d} = \left(\frac{\beta \mathrm{rad}}{4\,\mathrm{tg}\,\theta}\right). \tag{3}$$

2. Обсуждение результатов

2.1. Моделирование прохождение ускоренных электронов

Для моделирования пространственного распределения первичных и вторичных электронов использовался атомарный состав полимера, который определен методом энергодисперсионнной рентгеновской спектроскопии (ЭДС): mass%: C — 82.0; O — 13.3; N — 4.7 и его плотность в запрессованном виде, равная 1.76 g/cm^3.

Рассеяние быстрых электронов внутри ПИ рассчитано по модели Рао–Сахиба–Витри, которая является модификацией классической теории рассеяния заряженных частиц в веществе (модель Бете–Блоха) [17,18]. Моделирование пространственного распределения первичных и вторичных электронов с энергией через ПИ выполнено по методу Монте–Карло [18] в рассматриваемом интервале энергий (0.5–5.0 MeV) при падении электрона под прямым углом на поверхность полимера в форме цилиндра.

Электроны, движущиеся в твердом теле, испытывают в первую очередь ионизационные и радиационные потери.

На рис. 1 представлены расчеты зависимости удельных ионизационных и радиационных потерь ускоренных электронов в ПИ от кинетической энергии электрона в диапазоне энергий (0.5–5.0 MeV). Из рис. 1 видно, что основным процессом передачи энергии ПИ являются

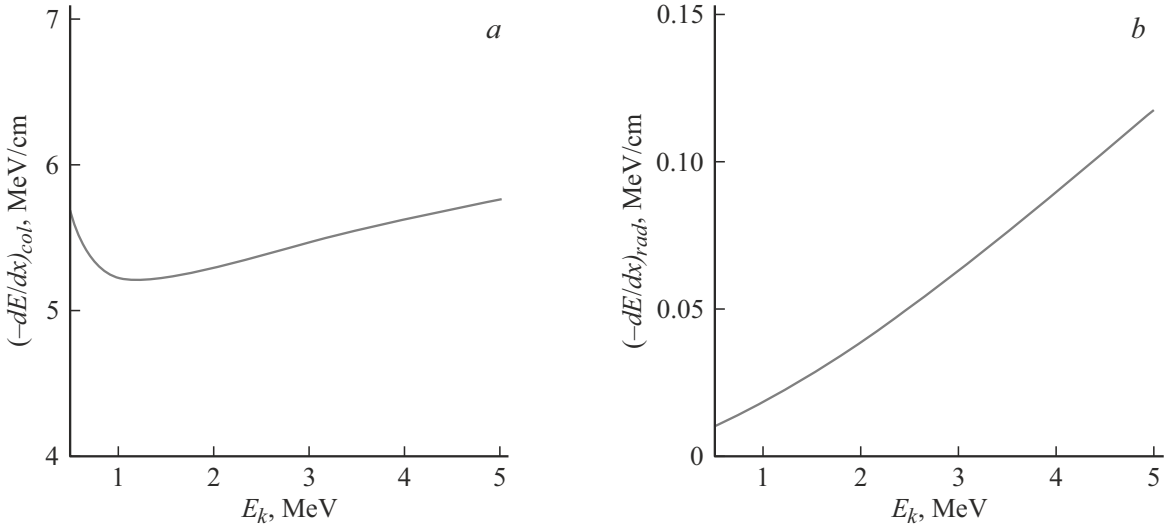


Рис. 1. Зависимость удельных ионизационных (*a*) и радиационных (*b*) потерь ускоренных электронов в ПИ от его начальной кинетической энергии.

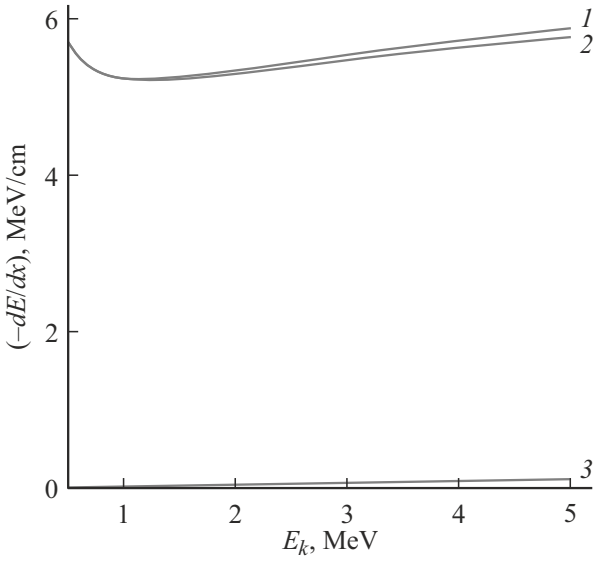


Рис. 2. Зависимости удельных полных потерь энергии ускоренного электрона в ПИ от его кинетической энергии: *1* — суммарные потери (0.5–5.0 MeV) энергии электрона; *2* — ионизационные потери; *3* — радиационные потери.

ионизационные потери. Для энергии ускоренных электронов 5 MeV удельные ионизационные $(-dE/dx)_{col}$ и радиационные $(-dE/dx)_{rad}$ потери энергии в материале ПИ равны 5.91 и 0.15 MeV/cm соответственно, т. е. удельные ионизационные потери в ПИ примерно в 40 раз выше удельных радиационных потерь.

На рис. 2 приведены сравнительные кривые удельных ионизационных и радиационных потерь на одном графике, а также приведена кривая, описывающая суммарные потери (0.5–5.0 MeV) энергии электрона.

Суммарные потери энергии электрона в ПИ определяются как:

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{col} + \left(-\frac{dE}{dx}\right)_{rad}, \tag{4}$$

где dE — энергия, теряемая частицей в слое вещества толщиной dx; $(-dE/dx)_{col}$ — удельные ионизационные потери; $(-dE/dx)_{rad}$ — удельные радиационные потери.

Так как потери энергии электрона в материале приводят к его торможению, то можно определить средний пробег электрона в процессе его замедления в однородной среде при условии, что электрон непрерывно теряет энергию вдоль всего пути в соответствии с тормозной способностью $(-dE/dx)$. Истинные пробеги являются случайными и распределены около среднего пробега, который рассчитан по формуле [5]:

$$R(E_0) = \int_0^{E_0} \frac{dE_k}{(-dE/dx)}, \tag{5}$$

где E_0 — начальная энергия электронов; dE_k — энергия, теряемая при прохождении через материал.

На рис. 3 представлен график, демонстрирующий зависимость среднего пробега ускоренного электрона в ПИ от его начальной кинетической энергии. Для исследуемой полимерной мишени средний пробег электрона с энергией 5 MeV составляет около 0.83 cm. Одним из основных факторов для обеспечения однородности облучения ПИ ускоренными электронами является характерное распределение энергии и поглощенной дозы электронного облучения по глубине полимера.

Коэффициент пропускания по энергии $T_E(x)$ равен отношению энергии всех частиц прошедших путь $E(x)$

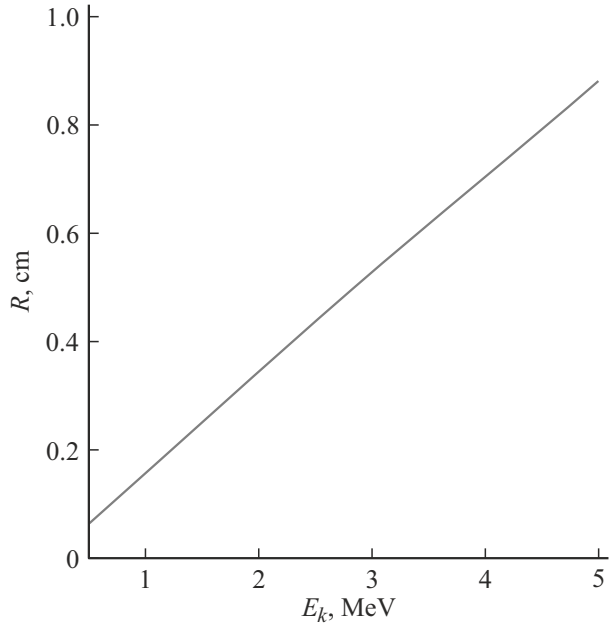


Рис. 3. Зависимость среднего пробега электрона в ПИ от его начальной кинетической энергии.

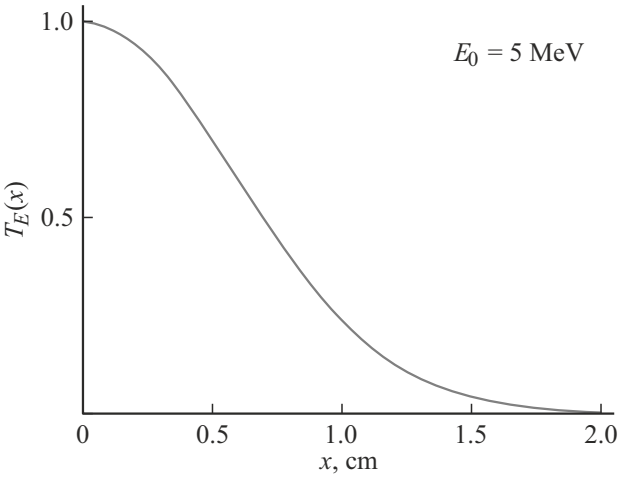


Рис. 4. Зависимость коэффициента пропускания по энергии ускоренного электрона от глубины (x) ПИ.

в ПИ к энергии всех падающих частиц:

$$T_e(x) = \frac{E(x)}{N_0 E_0}, \tag{6}$$

где N_0 — число падающих на мишень электронов.

На основе метода Монте–Карло проведено численное моделирование прохождения электрона через ПИ, получена функция $T_E(x)$, график которой представлен на рис. 4. Кривая демонстрирует зависимость поглощенной энергии электрона по глубине ПИ. При этом максимум распределения поглощенной энергии электронного облучения в ПИ находится на глубине $x \approx 0.6$ cm (рис. 5).

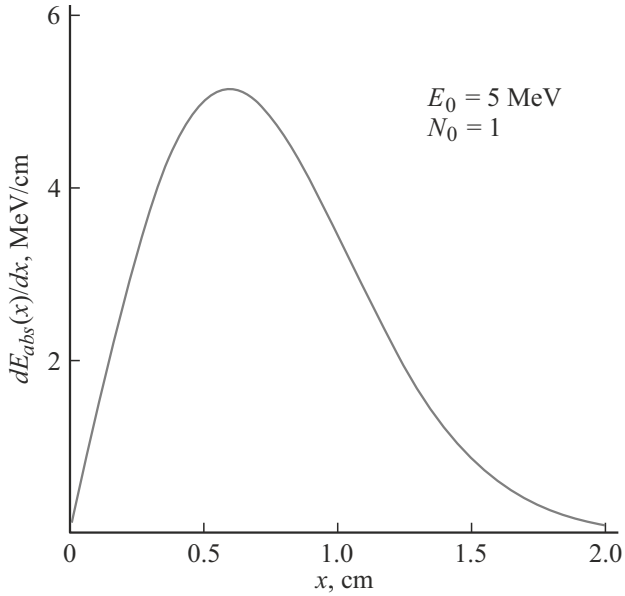


Рис. 5. Распределение поглощенной энергии ускоренного электрона по глубине (x) ПИ.

Согласно [24], такой вид распределения поглощенной энергии по глубине твердого тела обусловлен, главным образом, многократным рассеянием первичных и образованием вторичных электронов. При замедлении электронов в среде ионизационные потери возрастают и растет число вторичных электронов. В результате повышается плотность ионизации атомов среды, а следовательно, и поглощенная в веществе энергия. С другой стороны, многократное рассеяние первичных электронов приводит к разбросу их пробегов в веществе и тем самым уменьшает число электронов, двигающихся в первоначальном направлении пучка и число обратно рассеянных электронов. Наличие этих двух процессов при большом числе электронов в пучке приводит к образованию широкого суперпозиционного максимума в распределении энергии по глубине материала.

Необходимо отметить, что распределение поглощенной дозы (5, 25 и 50 kGy) электронного облучения по глубине полимера, будет иметь такую же форму.

2.2. Рентгенодифракционные исследования

Дифрактограмма рассеяния рентгеновского излучения исходного ПИ указывает на наличие аморфной и кристаллической фаз, что проявляется на рентгенограмме РФА аморфного гало в области $2\theta = 20–30°$ и суперпозиции дискретных рефлексов в области $2\theta = 4–64°$.

Известно, что плотность полимерного материала и аморфной фазы незначительно отличается от плотности кристаллов. Согласно [3], для полимеров коэффициенты упаковки молекул в кристаллическом (K_{cr}) и аморфном (K_{am}) состоянии практически постоянны, а отношение $K_{cr}/K_{am} = 1.1$.

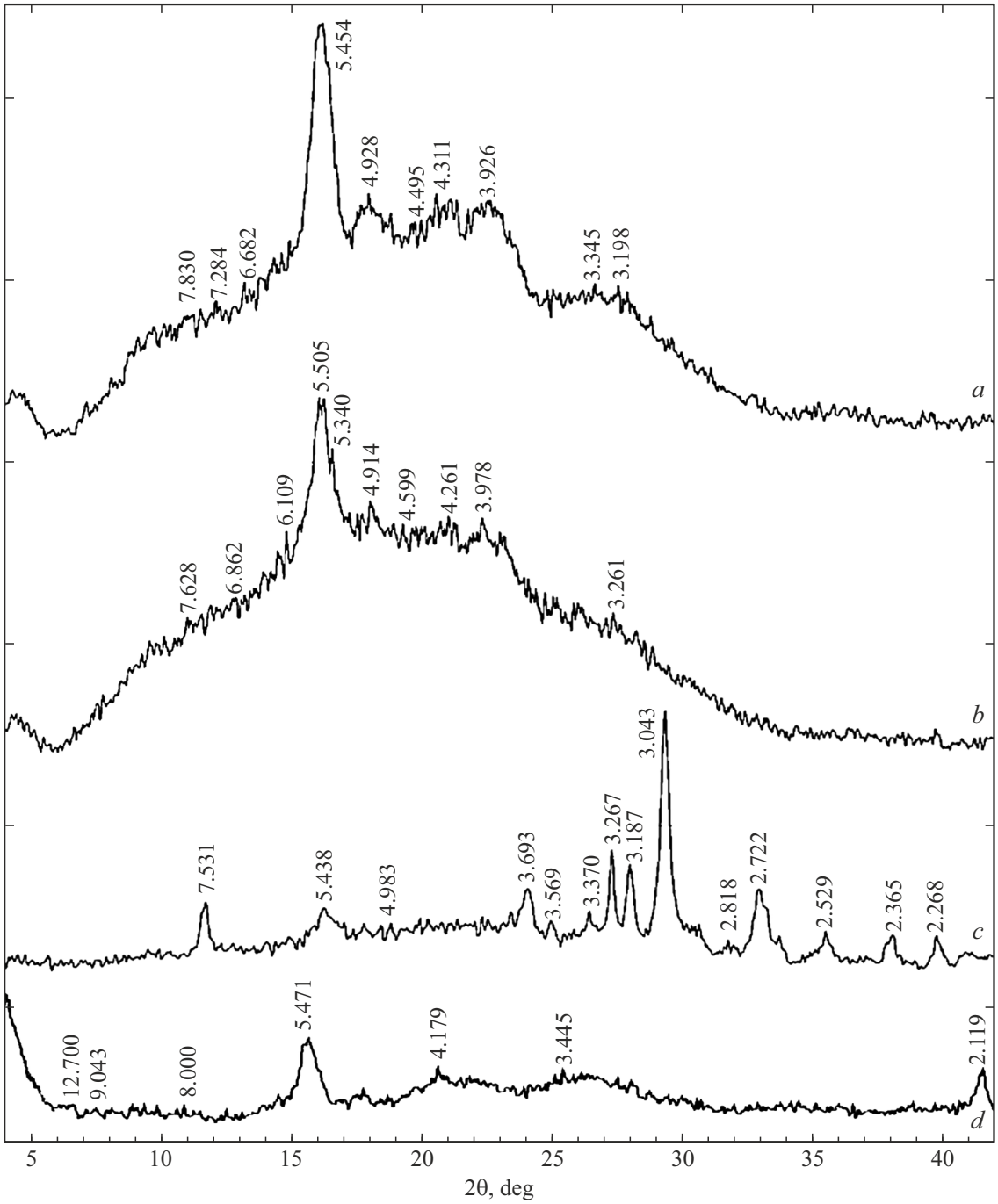


Рис. 6. Дифрактограммы ПИ-ПР-20 до облучения и подвергнутого облучению ускоренными электронами ($E = 5\,\mathrm{MeV}$) с различными поглощенными дозами: *a* — 5, *b* — 25, *c* — 50 kGy; *d* — необлученный.

Аморфное гало исходного ПИ в области $2\theta = 20-30^\circ$ определяется двумя характерными межплоскостными расстояниями: межцепочечными и вдольцепочечными макромолекулами примерно одинаковой интенсивности в средней области при $d = 3.948$ и $3.312\,\text{Å}$, что указывает на плотную упаковку макромолекул в ПИ (рис. 6, *d*). Уширенные аморфные гало содержат дискретные рефлексы, соответствующие кристаллическим фазам ПИ.

При электронном облучении ПИ с минимальной поглощенной дозой ($D = 5\,\mathrm{kGy}$) наблюдалось наложение двух аморфных гало в одно уширенное с увеличением его относительной интенсивности ($\sim$ в 2 раза). Среднее межплоскостное расстояние возросло до $d = 4.506\,\text{Å}$ с образованием менее упорядоченной структуры ближнего порядка (домены).

Общий характер аморфного гало ПИ, подвергнутого электронному облучению при поглощенной дозе

25 kGy не изменился (рис. 6). Дополнительное уширение аморфного гало (до $\Delta = 21^\circ$), согласно уравнению Селякова–Шеррера [25], свидетельствует об уменьшении размеров образующихся олигомерных аморфных макромолекул ПИ. Это может быть вызвано деструкцией макромолекул ПИ.

Можно предположить вероятность протекания в ПИ свободнорадикальных реакций при электронном облучении уже при низких поглощенных дозах ($D = 5-25$ kGy) в высокоэнергетическом потоке ускоренных электронов ($E = 5$ MeV), нарушению микроструктуры имидных цепей полимера и дефектообразования в имидных циклах.

Аморфное гало на рентгеновских дифрактограммах имеет ассиметрическую форму. Ассиметрия изотропных макромолекул является общим свойством полимеров со спиральным и цепочечным строением, которые характеризуют наличие постоянной ближнего порядка [26]. Наличие достаточно интенсивных дифракционных рефлексов в области брэговских углов для аморфного гало ($2\theta = 20-30^\circ$), характерно для анизотропных кристаллитов, распределенных в структуре аморфной матрицы, что свидетельствует о наличие и дальнего порядка в ПИ.

Согласно [27], наиболее вероятной надмолекулярной структурой ПИ считается решетка, где диингидридные и дииминные фрагменты разных макромолекул располагаются в чередующих слоях.

При повышении поглощенной дозы до 50 kGy интенсивность аморфного гало на рентгеновской дифрактограмме РФА (рис. 6) резко снижается, что свидетельствует о интенсивном протекании процесса кристаллизации в ПИ.

Резкое снижение интенсивности аморфного гало при поглощенной дозе 50 kGy может быть результатом радиационного сшивания активированных олигомерных макромолекул с образованием кристаллитов при протекании процесса кристаллизации. Согласно [27–30], механизмы сшивания макромолекул ПИ могут протекать через реакции между соседними имидными циклами с образованием межмолекулярных связей.

На дифрактограмме РФА исходного ПИ зафиксировано два достаточно интенсивных и четких рефлекса при $2\theta = 5.20$ и 16.20°, которые, согласно [27], являются результатом отражения от плоскостей ($hkl = 002$) и (110), что приводит к образованию упорядоченных областей (доменов) ближнего порядка с $d = 14.799$ и 5.471 Å соответственно (рис. 6).

Дифракционные рефлексы при $2\theta = 5.2$ и 16.2° имеют уширенный характер: ширина на полувысоте составляет $\Delta = 2.6$ и 1.39° соответственно, что указывает на нарушение микроструктуры в кристаллических фазах ПИ.

На дифрактограмме РФА зафиксированы наиболее интенсивные рефлексы (d): 5.471 Å ($I = 100\,\%$); 3.404 Å (61.2 %); 4.160 Å (59.7 %); 3.312 Å (58.7 %); 3.239 Å (57.8 %); 3.353 Å (54.5 %); 3.445 Å (53.5 %); 3.965 Å (53.0 %); 3.840 Å (50.3 %); 3.151 Å (50.2 %); 3.534 Å (47.5 %); 53.811 Å (46.3 %); 3.705 Å (44.3 %); 3.678 Å (42.5 %); 3.610 Å (36.7 %).

Таким образом, можно констатировать, что кристаллическая фаза в исходном полиимидном полимере имеет определенную упорядоченность с дефектностью решетки кристаллитов.

Электронное облучение ПИ с поглощенной дозой 5 kGy приводило к тому, что наиболее дефектные кристаллиты при $2\theta = 5.2^\circ$ с большим значением межплоскостного расстояния ($d = 14.799$ Å) не проявляются на дифрактограмме РФА, а относительная интенсивность рефлекса при $2\theta = 16.2^\circ$ ($d = 5.471$ Å) заметно возрастала ($\sim$ в 2 раза) со смешением до $d = 5.488$ Å и снижением его полуширины с $\Delta = 1.39^\circ$ (исходный полимер) до $\Delta = 0.82^\circ$ (рис. 6, a). Таким образом, электронное облучение ПИ с поглощенной дозой 5 kGy приводило к повышению упорядоченности данных кристаллитов в определенной степени с предпочтительной ориентацией в плоскости (110).

Общий характер дифрактограммы РФА полимера, подвергнутого электронному облучению в области поглощенных доз $D = 5-25$ kGy не изменялся. Однако происходило формирование более плотной структуры кристаллитов; межплоскостное расстояние в полимерной матрице снижалось от $d = 5.488$ Å ($D = 5$ kGy) до $d = 5.464$ Å ($D = 25$ kGy). Полуширина рефлекса при $d = 5.464$ Å увеличилась с $\Delta = 0.82^\circ$ ($D = 5$ kGy) до $\Delta = 1.02^\circ$ с одновременным снижением его относительной интенсивности. Следовательно, в области поглощенных доз $D = 5-25$ kGy радиационного облучения полимера происходило формирование высокодефектных кристаллитов с более плотной структурой.

С увеличением поглощенной дозы ускоренных электронов до 50 kGy наблюдались наиболее значительные структурно-фазовые превращения в ПИ. Относительная интенсивность кристаллического рефлекса на рентгеновской дифрактограмме РФА (рис. 6, c) при $2\theta = 16.1^\circ$ ($d = 5.464$ Å; $I = 100\,\%$) резко снижалась с увеличением дефектообразования ($\Delta = 1.28^\circ$) в кристаллитах данной фазы. Одновременно фиксировалось образование новой кристаллической фазы при $2\theta = 29.3^\circ$ ($d = 3.043$ Å; $I = 100\,\%$), о чем свидетельствует интенсивный и достаточно узкий ($\Delta = 0.58^\circ$) рефлекс. Можно предположить протекание процесса рекристаллизации кристаллитов, которые наблюдались в области поглощенных доз (0–25 kGy) и трасформирование в новую кристаллическую фазу с более плотной упаковкой макромолекул полимера при повышенной поглощенной дозе ($D = 50$ kGy) ускоренных электронов ($E = 5$ MeV).

Зафиксированы и другие наиболее интенсивные дифракционные рефлексы новой кристаллической фазы, образовавшихся при $D = 50$ kGy ускоренных электронов ($E = 5$ MeV): $d = 3.043$ Å ($I = 100\,\%$); 3.267 Å (42.8 %); 3.187 Å (40.1 %); 3.700 Å (32.3 %); 2.718 Å (32.2 %); 7.563 Å (24.8 %); 5.454 Å (24.1 %); 3.376 Å (21.0 %); 4.385 Å (18.4 %); 4.461 Å (18.1 %); 4.281 Å (17.9 %).

Таким образом, выраженное изменение интенсивности пика при $2\theta = 5.4-5.50^\circ$, проявляющиеся в резком

Рентгенометрические дислокационные параметры ПИ, подвергнутого электронному облучению ($E = 5\,\mathrm{MeV}$)

Параметр	Поглощенная доза, kGy			
	0	5	25	50
Брэгговский угол дифракции, 2θ	16.2	16.1	16.3	29.3
Межплоскостное расстояние, d (Å)	5.471	5.488	5.464	3.043
Ширина пика дифракции, β	0.93	1.40	1.10	0.58
Ширина пика (β_{rad}) на полувысоте FWHM, rad	0.0162	0.0244	0.0192	0.0101
Размер ОКР (D), Å (ОКР для эталона — цейлонского графита ~ 1200 Å [31])	93	62	79	153
Микроискажение кристалла $\Delta d/d$, rel.un.	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$4.3 \cdot 10^{-2}$	$3.3 \cdot 10^{-2}$	$9.4 \cdot 10^{-3}$

росте при дозе облучения 5−25 kGy, объясняется радиационной деструкцией макромолекул ПИ с образованием олигомерных аморфных макромолекул, дефектообразованием в кристаллической фазе полимера и разрушением поликристаллов, которые впоследствии разделяются на меньшие сегменты и уплотняются (что показывает небольшое уменьшение полуширины пика при 25 kGy, относительно 5 kGy). Однако повышение поглощенной дозы увеличивает количество дефектов, тем самым снижая интенсивность пика. Это приводит к процессу рекристаллизации кристаллитов, что в последствии, при поглощенной дозе 50 kGy, проявляется резким снижением интенсивности пика $2\theta = 5.4-5.50^\circ$ и образованием новой кристаллической фазы при $2\theta = 29.30^\circ$ с более плотной упаковкой макромолекул полимера. Данные изменения объясняются радиационным сшиванием активированных олигомерных макромолекул с образованием кристаллитов при протекании процесса кристаллизации из-за реакции между соседними имидными циклами и образованием межмолекулярных связей, что может быть результатом появления реакционноспособных кислорода и азота в структуре полиимида в процессе разрушения кристаллов. После чего кислород и азот приводят к появлению иных соединений за счет новообразованных связей CH_2-O и $C{\equiv}N$ [27].

2.3. Дислокационные структуры ПИ

К основным параметрам кристаллической фазы относятся ширина дифракционных пиков, размеры ОКР, микроискажения ($\Delta d/d$) кристаллов. Размер ОКР в кристаллических фазах ПИ определены по уширению дифракционных отражений и использованы для оценки размеров кристаллитов (см. таблицу).

Изменение рентгенометрических параметров ПИ в процессе облучения ускоренными электронами в пределах поглощенных доз ($D = 5-50\,\mathrm{kGy}$) приводило к изменению дислокационных параметров кристаллических фаз полимера. Наблюдалось возрастание размеров ОКР при переходе от 93 Å для кристаллитов с $d = 5.471$ Å ($I = 100\,\%$) в исходном полимере до 153 Å после электронного облучения ($D = 50\,\mathrm{kGy}$) для кристаллитов с $d = 3.043$ Å ($I = 100\,\%$). Интенсивная аморфизация ПИ при электронном облучении с $D = 5-25\,\mathrm{kGy}$ приводила к снижению размеров ОКР (см. таблицу).

Повышение размеров ОКР для кристаллитов в ПИ, облученного при $D = 50\,\mathrm{kGy}$ сопровождалось заметным снижением ($\sim$ в 3.5 раза) величины микроискажения кристаллитов (см. таблицу). Положительные значения величин микроискажений ($\Delta d/d$) в области поглощенных доз ($D = 0-50\,\mathrm{kGy}$) электронного облучения ПИ указывало на деформацию растяжения в кристаллических фазах в результате пластической деформации макромолекул полимера.

В процессе воздействия на полиимид электронного облучения возможно уменьшение значений краевого угла смачивания водой за счет увеличения шероховатости поверхности материала. Также возможно потемнение полиимида, что становится причиной падения значений светопропускания. Кроме того, известно об увеличении прочности на разрыв, процентного удлинения, т. е. изменения длины материала к его первоначальной длине после воздействия нагрузки, и энергии деформации [30]. Доза в 23 kGy снижает температуру плавления полиимида с 387 °C до 380 °C. При электронном облучении возможен выход газов их объема полиимида, таких как азот, H−OH, NH, кислород, что приводит к уменьшению свободного объема внутри материала, а также это может объяснить процесс увеличения шероховатости материла. Облучение электронами с энергией 1 MeV и более приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости [32].

Заключение

Воздействие ускоренных электронов высокой энергии ($E = 5\,\mathrm{MeV}$) с относительно низкой поглощенной дозой ($D = 5-50\,\mathrm{kGy}$) на аморфно-кристаллический полиимидный пресс-порошок марки ПИ-ПР-20 приводило к протеканию сложных структурно-фазовых превращений. При поглощенной дозе 5−25 kGy наблюдалась радиационная деструкция макромолекул ПИ с образованием олигомерных аморфных макромолекул и дефектообра-

зование в кристаллической фазе полимера. Повышение поглощенной дозы электронного облучения до 50 kGy приводило к сшиванию радиационно-активированных макромолекул, рекристаллизации кристаллитов в новую кристаллическую фазу ($d = 3.043$ Å) с более плотной упаковкой макромолекул, пониженной дефектностью кристаллитов и возрастанию размеров ОКР.

Финансирование работы

Исследование выполнено в рамках государственного задания Минобрнауки России № FZWN-2023-0004 с использованием оборудования на базе Центра высоких технологий БГТУ им. В.Г. Шухова.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] С.В. Крючкова, М.Ю. Яблокова, А.Ю. Алентьев, Л.Г. Гасанова, А.В. Кепман. Вестник МГУ, сер. 2, Химия, **58** (3), 126 (2017).
[2] H. Ohya, V.V. Kudryavtaev, S.I. Semenova. *Polyimide Membranes: Applications, Fabrications, and Properties* (CRC Press, London, 1997), p. 314. https://doi.org/10.1201/9780203742969
[3] М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцева, Л.А. Лайус. *Полиимиды — класс термостойких полимеров* (Наука, М., 1983), с. 328.
[4] У.С. Андропова, О.А. Серенко, Е.С. Афанасьев, Д.А. Сапожников, В.Н. Черник, Л.С. Новиков. Поверхность, рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **8**, 3 (2022). DOI: 10.31857/S1028096022080027
[5] В.М. Светличный, В.В. Кудрявцев. Высокомолек. соед., серия Б, **45** (6), 984 (2003).
[6] T.H. Hou, J.M. Bai, T.L. St. Clair. *Polyimides: Materials, Chemistry and Characterization,* ed. by C. Feger, M.M. Khojasteh, J.E. McGrath (Elsevier, Amsterdam, 1989), p. 169.
[7] О.А. Ананьева, В.К. Милинчук, Д.Л. Загорский. Химия высоких энергий, **41** (4), 271 (2007).
[8] В.К. Милинчук, Э.Р. Клиншпонт, И.П. Шелухов. Известия вузов, сер. ядерная энергетика, **2**, 108 (2002).
[9] О.Ф. Пасевич. *Исследование свойств и структуры полиимидных пленок после воздействия факторов космического пространства низких земных орбит* (Канд. дисс. НИФХИ им. Л.Я. Карпова, М., 2006), 22 с.
[10] D.J. Liaw, K.L. Wang, Y.C. Huang, K.R. Lee, J.Y. Lai. C.S. Ha. Prog. Pol. Sci., **37**, 907 (2012). https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.02.005
[11] I. Gouzman, E. Grossman, R. Verker, N. Atar, A. Bolker, N. Eliaz. Appl. Adv. Mater., **31** (18), 1807738 (2019). https: //doi.org/10.1002/adma.201807738
[12] В.К. Милинчук, В.И. Тупиков. *Радиационная стойкость органических материалов* (Энергоатомиздат, М., 1986), 271 с.
[13] В.Н. Кулезнев, *Химия и физика полимеров* (Химия, М., 1988), 312 с.
[14] Ю.В. Шутилин. *Физико — химия полимеров* (ПолиМир, Воронеж, 2012), 838 с.
[15] N.I. Cherkashina, V.I. Pavlenko, V.M. Abrosimov, V.I. Trofimov, S.V. Budnik, R.S. Churyukin, V.M. Gavrish. Acta Astronautica, **184**, 59 (2021). DOI: 10.1016/j.actaastro.2021.03.032
[16] Е.Н. Каблов, О.В. Старцев, И.Г. Деев, Е.Ф. Никишин. Все материалы. Энциклопедический справочник, **10**, 40 (2012).
[17] А.И. Акишин. *Развитие космического материаловедения в НИИЯФ МГУ. 50 лет НИИ ядерной физики* (МГУ, М., 1997), 87–234.
[18] M. Kotera. J. Appl. Phys., **52**, 997 (1981).
[19] А.И. Акишин, В.Б. Байкальцев, Ю.И. Тютрин. *Воздействие электронных потоков на защитные покрытия солнечных батарей* (Атомиздат, М.,1991), 69 с.
[20] В.И. Павленко, Н.И. Черкашина, А.В. Носков. Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования, **2**, 54 (2021). DOI: 10.31857/S1028096020110126
[21] А.К. Пикаев. Современная радиационная химия. *Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты* (Наука, М., 1987), 448 с.
[22] С.В. Цыбуля, Д.А. Яценко. Журнал структурной химии, **53**, 155 (2012).
[23] А.К. Штольц, А.И. Медведев, Л.В. Курбатов. *Рентгеновский анализ микронапряжений и размера областей когерентного расстояния в поликристаллических материалах* (УГТУ-УПИ, Екатеринбург, 2005), с. 2–23.
[24] Ф.Р. Студеникин. *Модификация пучка ускоренных электронов для повышения равномерности радиационной обработки облучаемых объектов* (Канд. дисс., МГУ., М., 2022), с. 41–45.
[25] Z. Joi. Polimer J., **22**, 909 (1990).
[26] В.И. Поддубный, В.К. Лаврентьев. *О форме аморфного гало на дифрактограмме аморфно-кристаллических полимеров* (Институт высокомолекулярных соединений, М., 1989), с. 354–356.
[27] S.S. Dong, W.Z. Shao, L. Vang, H.J. Ve, L. Zhen. RSC Adv., **8**, 28152 (2018). DOI: 10.1039/C8RA05744C
[28] Л.А. Оксентьевич, М.М. Бадаева, Г.И. Туленинова, А.Н. Праведников. Высокомолек. соед., **19** (3), 553 (1977).
[29] P.H. Hermans, J.W. Street. Makromolek. Chem., **74** (1), 133 (1964).
[30] N.L. Mathakari, V.N. Bhozaskar, D.D. Sanjay. Mater. Sci. Eng.: B. **168** (1–3), 122 (2010). https://doi.org/10.1016/j.mseb.2009.11.005
[31] Ф. Уокер. *Химические и физические свойства углерода* (Мир, М., 1969), с. 366. [Пер. с англ.: P.L. Walker. *Chemistry & Physics of Carbon* (Marcel Dekker, NY., 1969), v. 4.]
[32] E.A. Plis, D.P. Engelhart, R. Cooper, W.R. Johnston, D. Ferguson, R. Hoffmann. Adv. Polyimide Films: Preparation, Properties and Applications, **9** (10), 1999 (2019). https://doi.org/10.3390/app9101999