



Термоанализ радиационно-облученных композитов СВМПЭ/аморфный бор: деструкция, окисление и динамические механические свойства

*И. А. Маклакова¹✉, В. Г. Крашенинников¹, А. Ю. Незванов², Т. А. Ладыгина¹,
Л. А. Новокшинова¹*

¹Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук, Москва, Россия, e-mail: maklakosha@yandex.ru

²Объединенный институт ядерных исследований, Дубна, Россия

Поступила в редакцию: 01.04.2026 г; после доработки: 31.05.2026 г.; принята в печать: 03.06.2026 г.

Аннотация – Методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), термогравиметрического анализа (ТГА) и динамического механического анализа (ДМА) исследованы термические и термомеханические свойства композитов на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) и бора (до 59% мас.) до и после воздействия ионизирующего излучения. Введение бора в матрицу СВМПЭ повышает термическую стойкость композита: температура начала разложения увеличивается на 15–25°C, а степень кристалличности изменяется в пределах 5–12%. Стойкость композита к термоокислению возрастает при содержании бора примерно до 50% мас., после чего снижается. После облучения зафиксированы изменения в характере температурных переходов и кинетике термоокислительной деструкции, свидетельствующие о структурных модификациях в полимерной матрице.

Ключевые слова: сверхвысокомолекулярный полиэтилен, аморфный бор, полимеризационное наполнение, γ -нейтронное облучение, термическая деструкция, термоокислительная деструкция, динамические механические свойства, время окислительной индукции, радиационная стойкость.

Materials with new functional properties

Thermal analysis of irradiated composites UHMWPE/amorphous boron: degradation, oxidation and dynamic mechanical properties

*Irina A. Maklakova¹✉, Vadim G. Krasheninnikov¹, Alexander Yu. Nezvanov²,
Tatiana A. Ladygina¹, and Lyudmila A. Novokshonova¹*

¹N.N. Semenov Federal Research Center for Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia, e-mail: maklakosha@yandex.ru

²Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Russia

Abstract – The thermal and thermomechanical properties of composites based on ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and boron (up to 59% wt.) were studied before and after exposure to ionizing radiation using differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), and dynamic mechanical analysis (DMA). The introduction of boron into the UHMWPE matrix increases the thermal stability of the composite: the decomposition onset temperature increases by 15–25°C, and the degree of crystallinity changes within 5–12%. The thermal oxidation resistance of the composite increases with a boron content of approximately 50% wt., after which it decreases. After irradiation, changes in the nature of temperature transitions and the kinetics of thermal-oxidative degradation were recorded, indicating structural modifications in the polymer matrix.

Keywords: ultra-high-molecular-weight polyethylene, amorphous boron, polymerization filling, γ -neutron irradiation, thermal destruction, thermal-oxidative degradation, dynamic mechanical properties, oxidative induction time, radiation resistance.

ВВЕДЕНИЕ

Непрерывное расширение областей применения ядерных технологий – от энергетики и промышленных радиационных установок до медицинской диагностики, радиотерапии и космических аппаратов – делает задачу создания эффективных и одновременно легких материалов для защиты от ионизирующего излучения исключительно актуальной. Традиционные защитные материалы, такие как свинец, сталь и бетон, обладают высокой плотностью, что существенно ограничивает их использование в мобильных установках, индивидуальных средствах защиты и аэрокосмической технике.

Современная стратегия разработки радиационно-защитных материалов базируется на использовании полимерных матриц, которые сочетают малый удельный вес, технологичность и возможность направленной модификации свойств путем введения функциональных наполнителей [1].

Среди полимерных матриц наиболее широко применяются полиэтилены различной плотности, в том числе сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ). Благодаря высокому содержанию водорода (порядка $7,8 \cdot 10^{22}$ атомов/см³) полиэтилен является одним из лучших замедлителей быстрых нейтронов. Для придания материалу способности эффективно поглощать как тепловые нейтроны, так и сопутствующее γ -излучение, в полимерную матрицу вводят функциональные наполнители двух типов: элементы с высоким атомным номером (вольфрам, висмут, редкоземельные элементы) – для ослабления γ -квантов, и элементы с высоким поперечным сечением захвата нейтронов (бор, литий, гадолиний) – для поглощения нейтронов [1].

Бор обладает одним из самых высоких поперечных сечений захвата тепловых нейтронов среди всех доступных элементов, что делает его уникальным наполнителем для создания материалов, комбинирующих функции замедления и поглощения нейтронов в одном композите. СВМПЭ выгодно отличается от других марок полиэтилена своим уникальным комплексом свойств: высокой прочностью, исключительно высокой ударной вязкостью в широком диапазоне температур, стойкостью к растрескиванию,

износостойкостью, высокой морозостойкостью и повышенной радиационной стойкостью. Благодаря большой длине молекулярной цепи и структурным особенностям СВМПЭ является наиболее эффективным водородсодержащим связующим для замедления быстрых нейтронов, а композиции на основе СВМПЭ/бор рассматриваются в литературе как один из оптимальных вариантов легкой радиационной защиты [2].

Ключевой технологической проблемой при создании таких композитов является равномерное распределение частиц бора в полимерной матрице. Традиционные методы механического смешения в расплаве, используемые, в частности, в работе [2] для получения композитов ПЭВП/бор с содержанием наполнителя до 50% мас., часто сталкиваются с агломерацией частиц и слабым межфазным взаимодействием, что ограничивает достижимую степень наполнения и ухудшает механические свойства материала. В данной работе использован принципиально иной подход – метод полимеризационного наполнения (*in situ* polymerization), разработанный в ИХФ РАН [2, 4], который обеспечивает синтез СВМПЭ непосредственно на поверхности частиц аморфного бора, предварительно активированных нанесенным катализатором. Это позволяет формировать полимерное покрытие регулируемой толщины на каждой индивидуальной частице и получать композиты с равномерным распределением наполнителя вплоть до 59% мас. без признаков агломерации.

Ранее нами были синтезированы композиты СВМПЭ/бор с содержанием бора от 10 до 75% об. и исследованы их деформационно-прочностные свойства при сжатии [5]. Было показано, что даже при высоких степенях наполнения (до 52% об.) композиты сохраняют способность к пластической деформации, а модуль упругости при сжатии достигает максимума в области 43–45% об. Однако влияние комбинированного γ -нейтронного облучения на термические, термоокислительные и динамические механические свойства таких высоконаполненных композитов ранее не изучалось, но понимание радиационно-индуцированных изменений в полимерматричных композитах является критически важным для прогнозирования их эксплуатационной надежности, поскольку под действием облучения в полимерной матрице одновременно протекают конкурирующие процессы сшивания и деструкции, а введение наполнителя может оказывать на них дополнительное влияние [1].

Цель настоящей работы – комплексное исследование влияния комбинированного γ -нейтронного облучения на термическую, термоокислительную деструкцию и динамические механические свойства композитов СВМПЭ/аморфный бор, полученных методом полимеризационного наполнения, с содержанием бора от 0 до 59% мас..

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез композиционных материалов

Композиты получали методом полимеризационного наполнения [2–5], заключающемся в синтезе СВМПЭ непосредственно на поверхности частиц наполнителя путем полимеризации этилена на поверхности частиц бора, активированных нанесенным катализатором полимеризации. При этом полимер

образуется в виде покрытия заданной толщины на частицах наполнителя, толщина которого легко регулируется условиями синтеза. Это обеспечивает равномерное распределение наполнителя в полимерной матрице и позволяет достичь высокие степени наполнения (до 59% мас.) без агломерации частиц. В качестве наполнителя использовали аморфный бор марки В ТУ 1-92-154-90 (ООО «Авиабор», средний размер частиц 0,5–2 мкм). Синтез композитов проводили в среде н-гептана при постоянном давлении этилена (0,3–1,8 атм) в металлическом реакторе при температуре 50°C с использованием каталитической системы $VCl_4 + Al(i-Bu)_3$. Синтезированы и исследованы образцы с массовой долей бора 0; 22; 32; 38; 41; 47; 52 и 59% мас..

Образцы для испытаний получали горячим прессованием порошка композита при 190°C, давлении 100 МПа, с охлаждением со скоростью примерно 4°C/мин до 50°C.

Облучение

Облучение проводили в реакторе ИБР 2 (ОИЯИ, Дубна) в течение 268 часов. Параметры облучения:

- Флюенс быстрых нейтронов ($E > 0,1$ МэВ): $2,75 \times 10^{14}$ н/см²
- Флюенс тепловых нейтронов: $1,03 \times 10^{14}$ н/см²
- Доза γ излучения: 10427 Гр

Облученные образцы (7 составов) сравнивали с исходными.

Методы исследования

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) — прибор DSC 204 F1 Netzsch. Программа: 1-й нагрев до 160°C (аргон, 10°C/мин) — для удаления термической предыстории; охлаждение до 25°C (10°C/мин); 2-й нагрев до 160°C (аргон) — определение T_m , ΔH_m , X_c ; изотермическое окисление при 160°C (в токе воздух 40 мл/мин) — для измерения времени окислительной индукции (ВОИ). Кристалличность СВМПЭ рассчитана по формуле $X_c = \Delta H_m / [293 \cdot (1 - w_B)] \times 100\%$.

Термогравиметрический анализ (ТГА) — прибор TGA 209 F1 Netzsch. Условия: нагрев 10°C/мин от 30 до 600°C в аргоне (40 мл/мин) и на воздухе (расход 40 мл/мин).

Динамический механический анализ (ДМА) — прибор DMA 242 Netzsch. Режим: растяжение, нагрев от –160 до +150°C со скоростью 2°C/мин, динамическая нагрузка 5Н. Определяли динамический модуль упругости E' и тангенс потерь $\tan(\delta)$.

Время окислительной индукции (ВОИ) — изотермически при 160°C в токе воздуха (40 мл/мин) после нагрева образцов до 160°C в аргоне, для определения индукционного периода и времени достижения максимума экзотермы.

Расчет структурных параметров

Используя значения температуры начала плавления и энтальпии плавления вычисляли структурные параметры полимера [6].

Кристалличность (X_c) образцов определяли по формуле:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{100\%}} * 100\%,$$

где: ΔH_m – энтальпия плавления образца; $\Delta H_{100\%} = 293$ Дж/г – удельная энтальпия плавления полностью кристаллического полиэтилена;

Для количественной структурной характеристики толщину ламелей (L_c) рассчитывали, применяя следующее уравнение:

$$L_c = \frac{2\sigma T_m^0}{\Delta H_v(T_m^0 - T_{пл})},$$

где: $\sigma = 70 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² – свободная энергия поверхности ламелей; $T_m^0 = 418$ К – температура плавления идеального кристалла; $\Delta H_v = 288 \cdot 10^6$ Дж/м³ – объемная энтальпия плавления идеального кристалла; $T_{пл}$ – температура начала плавления.

На основе полученных расчетных значений степени кристалличности и толщины ламелей вычисляем ламеллярный длинный период (L_p) по формуле

$$L_p = \frac{L_c * 100}{X_c}$$

и толщину аморфной прослойки (L_a) как разницу между длинным периодом и кристаллическими ламелями:

$$L_a = L_p - L_c$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние радиационного облучения на термические характеристики композитов СВМПЭ/аморфный бор в зависимости от содержания наполнителя по данным дифференциальной сканирующей калориметрии

Методом ДСК исследовано влияние комбинированного γ -нейтронного облучения на термические характеристики композитов СВМПЭ / аморфный бор в зависимости от содержания наполнителя (0–59% мас.). Анализировали температуру плавления T_m , температуру кристаллизации T_c , энтальпию плавления ΔH_m и степень кристалличности X_c до и после облучения. Данные анализа представлены в таблице 1. Как показывают приведенные результаты, для необлученных образцов композитов с ростом содержания бора до 59% мас. температура плавления снижается незначительно – с 138,8°C для чистого СВМПЭ до 134,5–135,4°C для наполненных образцов. Это указывает на отсутствие выраженного дефектообразования в кристаллической решетке полимера. Температура кристаллизации изменяется слабо (117,2–120,6°C), что свидетельствует о том, что частицы аморфного бора не выступают в роли эффективных гетерогенных центров кристаллизации. Степень кристалличности для исходных композитов по данным ДСК варьируется в пределах 48,9–54,3%, причем заметное снижение до 49,0% наблюдается только при максимальном наполнении (59% мас.), что, видимо, связано с пространственными ограничениями роста кристаллитов в тонких полимерных прослойках.

Таблица 1. Температуры плавления (T_m) и кристаллизации (T_c), энтальпия плавления (ΔH_m), степень кристалличности (X_c) и время окислительной индукции (ВОИ) для необлученных композитов в зависимости от степени наполнения

Table 1. Melting (T_m) and crystallization (T_c) temperatures, enthalpy of melting (ΔH_m), degree of crystallinity (X_c) and oxidative induction time (OIT) for non-irradiated composites depending on the degree of filling

Содержание бора, % мас.	T_m , °C	ΔH_m , Дж/г	X_c , %	T_c , °C	ВОИ (t_{max}), мин
0	138,8	110,0	49,5	117,6	110
22	136,2	92,1	48,9	118,0	73,4
32	135,4	94,8	52,0	118,3	89,0
38	134,7	78,8	52,6	117,2	106,8
41	134,9	76,6	50,4	118,5	119,6
47	134,5	71,7	54,3	120,3	215,5
52	134,8	74,7	52,0	118,7	289,2
59	134,5	45,5	49,0	120,6	79,2

Изменение приведенных в таблице 1 термических характеристик исходных композитов после облучения образцов представлено в таблице 2. После облучения для всех наполненных образцов зафиксировано снижение T_m на 2–4°C и T_c на 1–5°C, что является типичным признаком радиационной деструкции кристаллической фазы. Одновременно наблюдается увеличение энтальпии плавления и степени кристалличности. Данный эффект объясняется разрывом напряженных проходных (связующих) цепей в аморфных областях при облучении, что снимает механические стеснения и позволяет соседним сегментам макромолекул достраивать кристаллические области. Дополнительным фактором является то, что для насыщенных полиолефинов, таких как СВМПЭ, в аморфной фазе при облучении сшивание может преобладать над деструкцией, что способствует перестройке молекулярных цепей и косвенно увеличивает упорядоченность в кристаллической фазе. Таким образом, радиационное воздействие оказывает двойственный характер: в кристаллической фазе преобладают деструкционные процессы (снижение T_m), тогда как в аморфной фазе доминирует сшивка, что подтверждается данными ДМА (рост температуры стеклования T_g , снижение высоты пика тангенса потерь $\tan(\delta)$).

Таблица 2. Изменение термических характеристик образцов композитов СВМПЭ/бор после облучения в зависимости от содержания бора.

Table 2. Changes in thermal characteristics of UHMWPE/boron composite samples after irradiation depending on the boron content.

wB*, % мас.	ΔT_m , °C	ΔT_c , °C	$\Delta(\Delta H_m)$, Дж/г	ΔX_c , абс. %
22	–1,6	–2,7	+2,9	+7,4
32	–2,1	–1,9	+0,6	+4,8
41	–1,9	–2,8	+14,7	+8,9
47	–1,5	–3,9	+2,5	+4,8
52	–1,9	–3,1	+3,6	+8,5
59	–2,2	–4,3	+15,8	+8,9

*wB – массовая доля бора, %

Влияние борного наполнителя на термические характеристики проявляется нелинейно. В диапазоне содержаний 47–52% мас. наблюдаются максимальная степень кристалличности и наименьшие относительные изменения параметров после облучения, что свидетельствует о формировании оптимальной морфологии композита с равномерным распределением наполнителя и достаточной толщиной полимерных прослоек. При содержании бора 59% мас. защитные свойства по отношению к полимерной матрице ослабевают, а радиационная деструкция становится более выраженной.

По данным ДСК были рассчитаны параметры надмолекулярной структуры полимерной матрицы СВМПЭ прессованных образцов композитов СВМПЭ/бор при степени наполнения 22–59% мас. (табл. 3). Как показывают приведенные данные, толщина ламели (L_c) полимера в композитах не зависит от степени наполнения и облучения. Толщина аморфного межкристаллического пространства (L_a) существенно снижается у облученных образцов композитов по сравнению с исходными образцами. За счет этого снижается большой период (L_p) облученных образцов по сравнению с необлученными.

Таблица 3. Параметры кристаллической структуры исходных и облученных образцов композитов СВМПЭ/бор

Table 3. Crystal structure parameters of the initial and irradiated samples of UHMWPE/boron composites

Содержание В, % мас.	L_c , нм		L_p , нм		L_a , нм	
	Исходн.	Облучен.	Исходн.	Облучен.	Исходн.	Облучен.
0	9,2		17,7		8,5	
22	10,3	9,3	21,0	14,7	10,7	5,4
32	11,2	13,6	21,6	20,1	10,4	6,5
38	11,5	10,4	21,4	13,3	9,9	2,8
41	10,2	11,4	20,3	16,9	10,1	5,4
47	12,2	13,2	23,0	18,7	10,8	5,4
52	10,9	10,6	19,4	13,9	8,5	3,3
59	11,1	11,0	22,7	15,3	11,6	4,3

Исследование методом ТГА термической и термоокислительной стабильности композитов

Термическую и термоокислительную стабильность композитов СВМПЭ/аморфный бор исследовали методом ТГА в инертной среде (аргон) и на воздухе. Поскольку абсолютные кривые потери массы композитов включают вклад термостойкого наполнителя, для всех образцов, содержащих бор, проведена коррекция – из экспериментальной кривой композита вычитана кривая чистого бора, полученная в тех же условиях.

В аргоне разложение чистого СВМПЭ носит одностадийный характер с максимумом скорости при $T_{\max} \approx 470^\circ\text{C}$. Введение бора (табл. 4) приводит к небольшому снижению характеристических температур – температуры 5%-ной потери массы полимерной фазы ($T_{5\%}$) и максимальной $T_{\max}$ – на $5\text{--}10^\circ\text{C}$ при 59% мас. бора, что связано с физическим нарушением сплошности полимерной

матрицы и облегчением выхода летучих продуктов. После γ нейтронного облучения наблюдается дополнительное снижение $T_{5\%}$ и $T_{\max}$ на 5–8°C для всех составов композитов, что указывает на накопление радиационных дефектов, ускоряющих термическую деструкцию. Остаточная масса при 600°C во всех случаях соответствует исходному содержанию бора и практически не изменяется после облучения.

Таблица 4. Параметры термической деструкции в аргоне исходных и облученных композитов по данным ТГА в зависимости от степени наполнения, $T_{5\%}$ и $T_{\max}$

Table 4. Parameters of thermal destruction in argon of the initial and irradiated composites according to TGA data depending on the degree of filling $T_{5\%}$ and $T_{\max}$

wB, % мас.	Исходное состояние		После облучения	
	$T_{5\%}$, °C	$T_{\max}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{\max}$, °C
0	435	470	-	-
22	440	472	432	465
38	436	470	428	462
52	434	468	424	458
59	430	465	420	455

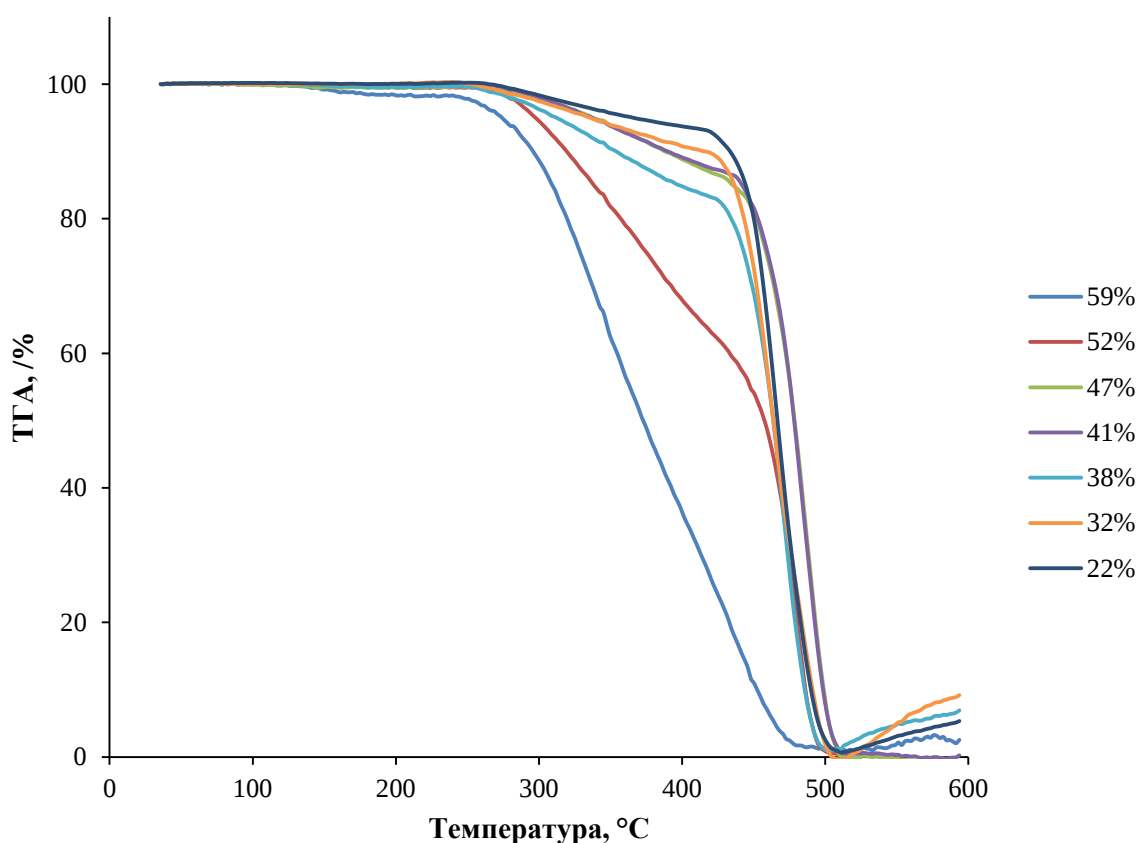


Рис. 1. Кривые ТГА на воздухе для полимерной части композитов с различным содержанием бора.

Fig. 1. TGA curves on air for the polymer part of composites with different boron content.

На воздухе изменение полимерной фазы при нагревании протекает по механизму термоокислительной деструкции. Результаты представлены на рис. 1 и в таблице 5. Для исходного СВМПЭ $T_{5\%}$ составляет 310°C (табл. 5).

Введение аморфного бора в количестве от 22 до 47% мас. приводит к повышению $T_{5\%}$ на 5–12°C по сравнению с чистым полимером, причем максимальный барьерный эффект наблюдается при 47% мас. бора. Это объясняется формированием плотного слоя частиц бора, которые затрудняют диффузию кислорода к полимерной матрице. При содержании 52% мас. бора защитный эффект сохраняется, хотя и несколько ослабевает. При 59% мас. бора барьерный эффект практически исчезает – $T_{5\%}$ снижается до 300°C, что ниже значения для чистого СВМПЭ. Причиной является значительное уменьшение средней толщины полимерных прослоек между частицами наполнителя.

После облучения термоокислительная стабильность всех композитов ухудшается. Для составов 22–52% мас. $T_{5\%}$ снижается на 10–15°C. Качественная зависимость от содержания бора сохраняется: композит с 47% мас. бора остается наиболее стабильным и среди облученных образцов. Для образца с 59% мас. бора после облучения наблюдается наиболее выраженное снижение – $T_{5\%}$ составляет 285°C.

Таблица 5. Параметры термоокислительной деструкции полимерной фазы исходных и облученных образцов композитов – $T_{5\%}$ и температура 50%-ной потери массы полимерной фазы $T_{50\%}$.

Table 5. Parameters of thermal-oxidative destruction of the polymer phase of the initial and irradiated composite samples – temperature of 5% mass loss of the polymer phase ($T_{5\%}$) and temperature of 50% mass loss of the polymer phase ($T_{50\%}$)

wB, % мас.	Исходное состояние		После облучения	
	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\%\text{полим}}$, °C	$T_{5\%}$, °C	$T_{50\%\text{полим}}$, °C
0	310	380	-	-
22	315 (+5)	385 (+5)	300 (–10)	370 (–10)
38	320 (+10)	390 (+10)	305 (–5)	375 (–5)
47	322 (+12)	392 (+12)	-	-
52	318 (+8)	388 (+8)	298 (–12)	368 (–12)
59	300 (–10)	365 (–15)	285 (–25)	350 (–30)

Определение времени окислительной индукции (ВОИ)

Время окислительной индукции определяли изотермическим методом при 160°C на воздухе. Анализировали индукционный период (t_{onset}) и время достижения максимума тепловыделения (t_{max}). Исследованы исходные композиты с содержанием бора от 22 до 59% мас., а также облученные образцы. Значение для чистого СВМПЭ (0% бора) составляет $t_{\text{max}} \approx 110$ мин (табл. 6), что ниже значений для композитов с 22% мас. бора. Результаты исследования представлены в таблице 6 и на рис. 2.

Для исходных композитов введение аморфного бора приводит к нелинейному изменению окислительной стабильности. При 22% мас. наблюдается небольшое снижение t_{onset} и t_{max} по сравнению с чистым СВМПЭ.

При увеличении содержания бора до 32–41% мас. значения t_{onset} возрастают до 82–112 мин, а t_{max} – до 89–120 мин. Максимальная окислительная стабильность достигается при 47% мас. бора ($t_{\text{onset}}=205$ мин, $t_{\text{max}}=215,5$ мин). При 52% мас. бора значения остаются высокими. При 59% мас. бора наблюдается резкое падение ($t_{\text{onset}}=72$ мин, $t_{\text{max}}=79,2$ мин), что ниже уровня чистого СВМПЭ.

После облучения для всех составов наблюдается значительное сокращение ВОИ. Для 47% мас. бора t_{onset} снижается с 205 до 75 мин, t_{max} – с 215,5 до 85,6 мин. Для 52% мас. бора падение наиболее драматично: t_{onset} с 272 до 32 мин, t_{max} с 289,2 до 39,8 мин. Несмотря на общее ухудшение, состав 47% мас. остается наиболее стабильным среди облученных образцов.

Таблица 6. Время окислительной индукции исходных и облученных композитов (160°C, воздух)

Table 6. Oxidative induction time of initial and irradiated composites (160°C, air)

wB, % мас.	Исходное состояние		После облучения	
	t_{onset} , МИН	t_{max} , МИН	t_{onset} , МИН	t_{max} , МИН
0	85	110	-	-
22	68	73,4	70	79,0
32	82	89,0	52	58,0
38	97	106,8	42	49,6
41	112	119,6	50	58,4
47	205	215,5	75	85,6
52	272	289,2	32	39,8
59	72	79,2	38	45,2

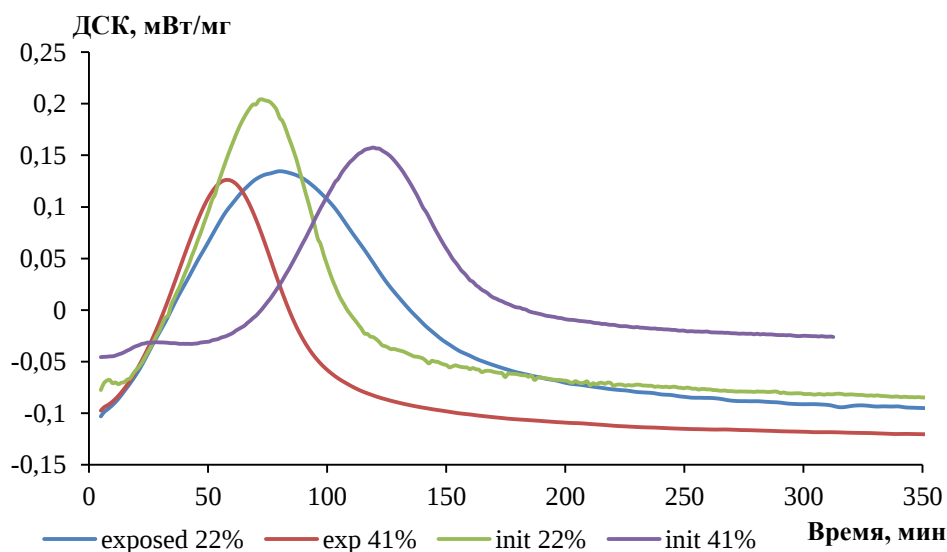


Рис. 2. Время окислительной индукции (ВОИ) исходных композитов с содержанием бора 22 и 41% мас. и после их облучения.

Fig. 2. Oxidative induction time (OIT) of the initial composites with a boron content of 22 and 41% wt. and after their irradiation.

Динамические механические свойства композитов СВМПЭ/бор до и после облучения

Были исследованы динамические модули упругости, их температурные зависимости, тангенсы потерь, температуры стеклования композитов в зависимости от содержания бора до и после облучения.

В таблице 7 приведены динамические модули упругости для композитов до и после их облучения. С ростом содержания бора модуль упругости закономерно увеличивается. Максимальное значение E' при -140°C достигается для состава 52% мас. бора (12290 МПа). При содержании 59% мас. наблюдается небольшое снижение E' . Ключевым результатом является то, что после облучения значения E' для всех составов практически не изменяются – отклонения не превышают 5%.

Таблица 7. Динамический модуль упругости E' композитов СВМПЭ/бор до и после облучения

Table 7. Dynamic modulus of elasticity E' of UHMWPE/boron composites before and after irradiation

wB, % мас.	Исходное состояние				После облучения			
	E' , МПа при различных температурах				E' , МПа при различных температурах			
	-140°C	-50°C	0°C	50°C	-140°C	-50°C	0°C	50°C
41	5906	4500	3700	2600	8664	5496	4431	3200
52	12290	9000	7300	5000	12289	9047	7283	5000
59	9500	7500	6000	4200	9479	7889	6701	4800

Данные для тангенса потерь и температуры стеклования исходных и облученных образцов представлены в таблице 8. Температура стеклования (T_g) для необлученного СВМПЭ составляет $\approx -105^{\circ}\text{C}$ [7]. С введением бора наблюдается повышение T_g до $-100...-101^{\circ}\text{C}$. После облучения зафиксировано повышение T_g на $\approx 2^{\circ}\text{C}$, снижение высоты пика тангенса потерь $\tan(\delta)$ на 12–16%, уширение пика на $5-8^{\circ}\text{C}$ и более ранний подъем $\tan(\delta)$ при высоких температурах. Это подтверждает доминирование сшивки в аморфной фазе.

Таблица 8. Параметры пика тангенса потерь $\tan(\delta)$ для композитов с 52 и 59% мас. бора до и после облучения

Table 8. Loss tangent peak parameters $\tan(\delta)$ for composites with 52 and 59% wt. boron before and after irradiation

wB, % мас.	Исходное состояние			После облучения		
	T_g , $^{\circ}\text{C}$	Max $\tan(\delta)$	Ширина пика, $^{\circ}\text{C}$	T_g , $^{\circ}\text{C}$	Max $\tan(\delta)$	Ширина пика, $^{\circ}\text{C}$
52	-100	0,062	30	-98	0,052	35
59	-101	0,061	29	-99	0,051	34

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе выполнено комплексное исследование термических, термоокислительных и динамических механических свойств композитов

СВМПЭ/аморфный бор с содержанием бора до 59% мас., полученных методом полимеризационного наполнения. Исследование свойств композитов выполнено до и после их ионизирующего облучения. После облучения зафиксированы изменения в характере температурных переходов и кинетике термоокислительной деструкции, свидетельствующие о структурных модификациях в полимерной матрице. Динамический модуль упругости после облучения практически не изменяется (отклонения $\leq 5\%$), что делает композиты пригодными для конструкционных элементов радиационной защиты.

Известно, что СВМПЭ обладает высокой химической стойкостью к большинству кислот, щелочей и органических растворителей [8]. В настоящей работе установлено, что композиты СВМПЭ/бор сохраняют свои механические свойства после радиационного облучения. Это позволяет рассматривать их как перспективные материалы для создания многофункциональных защитных покрытий и конструкционных элементов, сочетающих радиационную защиту с химической стойкостью.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФИЦ ХФ РАН FFZE-2025-0030.

ACKNOWLEDGEMENT

This work is supported by the Fundamental Research Program of the Russian Academy of Sciences for Semenov Research Center of Chemical Physics, Russian Academy of Science (Project FFZE-2025-0030).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Li X.-P., Yao H.-S., Zhao Y., Yuan B., Zhai J., Li L., Li H., & Li X. (2025) Polymer-based nuclear radiation shielding materials: state-of-the-art and emerging trends for engineering applications. *Frontiers in Materials*, 12, 1672938. <https://doi.org/10.3389/fmats.2025.1672938>.
2. Головатенко М. В., Чалая Н. М., Цапенко И. Н., Мараховский К. М., Каданцева О. В. (2025) Композиционные материалы на основе полиэтилена, модифицированного бором. *Пластические массы*, 3, 42–45. <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-03-42-45>.
3. Novokshonova L. A., Meshkova I. N. (1994) Polymerization filling of polymers. *Polymer Science, Series A*, 36(4), 517–527.
4. Pat. 4241112 US, 1980.
5. Маклакова И. А., Гринев В. Г., Кудинова О. И., Крашенинников В. Г., Горенберг А. Я., Новокшонова Л. А. (2018) Композиционные материалы на основе сверхвысокомолекулярного полиэтилена и бора, полученные путем полимеризации in situ. *Химическая физика*, 37(8), 13–20. <https://doi.org/10.1134/S0207401X18080137>.

6. Ruff M., Lang C., & Paulik R. W. (2013) Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending. 3. Mechanical Properties. *Macromolecular Reaction Engineering*, 7(7), 328–343. <https://doi.org/10.1002/mren.201200077>.
7. Rishina, L. A., Kissin, Y. V., Lalayan, S. S., Krashenninnikov, V. G., Gusarov, S. S., Zabolotnov, A. S., ... & Bulychiev, B. M. (2025). Ethylene Polymerization and Copolymerization Reactions with a Catalyst Based on the Ti (IV) Complex with a Diolate Ligand. *Polymer Science, Series B*, 67(2), 7. <https://doi.org/10.1134/S1560090425600871>.
8. Охлопкова Т. А. Дисс..., канд. техн. наук. Томск, Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения Российской академии наук, 2018.

References:

1. Li X.-P., Yao H.-S., Zhao Y., Yuan B., Zhai J., Li L., Li H., & Li X. (2025) Polymer-based nuclear radiation shielding materials: state-of-the-art and emerging trends for engineering applications. *Frontiers in Materials*, 12, 1672938. <https://doi.org/10.3389/fmats.2025.1672938>.
2. Golovatenko M. V., Chalaya N. M., Tsapenko I. N., Marakhovsky K. M., & Kadantseva O.V. (2025) Composite materials based on polyethylene modified with boron. *Plasticheskie massy*, 3, 42–45. (in Russ.). <https://doi.org/10.35164/0554-2901-2025-03-42-45>.
3. Novokshonova L. A., & Meshkova I. N. (1994) Polymerization filling of polymers. *Polymer Science, Series A*, 36(4), 517–527. (in Russ.).
4. Pat. 4241112 US, 1980.
5. Maklakova I. A., Grinev V. G., Kudinova O. I., Krashenninnikov V. G., Gorenberg A. J., & Novokshonova L. A. (2018) Composite Materials with Ultrahigh-Molecular-Weight Polyethylene and Boron Synthesized via Polymerization in situ. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 12(4) 605–610. <https://doi.org/10.1134/S1990793118040280>.
6. Ruff M., Lang C., & Paulik R.W. (2013) Controlling Polyolefin Properties by In-Reactor Blending. 3. Mechanical Properties. *Macromolecular Reaction Engineering*, 7(7), 328–343. <https://doi.org/10.1002/mren.201200077>.
7. Rishina, L. A., Kissin, Y. V., Lalayan, S. S., Krashenninnikov, V. G., Gusarov, S. S., Zabolotnov, A. S., ... & Bulychiev, B. M. (2025). Ethylene Polymerization and Copolymerization Reactions with a Catalyst Based on the Ti (IV) Complex with a Diolate Ligand. *Polymer Science, Series B*, 67(2), 7. <https://doi.org/10.1134/S1560090425600871>.
8. Okhlopova T. A. *Tribological materials based on UHMWPE modified with nanosized oxide ceramics*. (Ph.D. dissertation). Tomsk, Institute of Strength Physics and Materials Science, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences. (in Russ.).