

5. Прозорова Г. Е., Павлов А. В., Смирнова В. Н., Повлева М. М., Авророва Л. В., Токарев А. В., Кудрявцев Г. И., Папков С. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 1, с. 49.
6. Arpin M., Strazille C. Makromolek. Chem., 1976, v. 177, p. 581, 585.
7. Окагава О. В. Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1980.
8. Иовлева М. М., Прозорова Г. Е., Смирнова В. Н. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25.
9. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 10, с. 2171.
10. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 9, с. 2066.
11. Цветков В. Н. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 11, с. 2606.
12. Цветков В. Н., Эскин В. Е., Френкель С. Я. Структура макромолекул в растворе. М.: Наука, 1964, с. 161.

Научно-производственное
объединение «Химволокно»

Поступила в редакцию
28.IX.1981

УДК 541(64+15)

ВЛИЯНИЕ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ НА РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ПРОИСХОДЯЩИЕ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Серников В. И., Бялыницкая О. И., Тихомиров В. С.

Исследование влияния интенсивности излучения на процессы, происходящие в полимерных материалах, представляют теоретический (для выяснения механизмов процессов) и практический интерес. Известно, что полимерные изделия могут эксплуатироваться в радиационных полях весьма высокой и очень низкой интенсивности. Большинство типов лабораторных источников излучения позволяет варьировать мощность дозы только в пределах 1,5–2 порядков. Поэтому испытания материалов часто проводятся при интенсивностях облучения, существенно отличающихся от имеющихся в натурных условиях. В случае длительной (несколько лет) эксплуатации полимерного изделия в радиационных полях очевидна необходимость проведения ускоренных испытаний при больших интенсивностях.

В настоящее время широко распространено мнение, что радиационно-химические выходы процессов, протекающих при облучении полимеров, не зависят от мощности дозы [1–3]. Авторы ряда монографий убеждены, что влияние мощности дозы может заключаться только в изменении выходов процессов, лимитируемых диффузией (выделение газообразных продуктов, радиационное окисление), за счет изменения продолжительности облучения [1, 2], либо за счет повышения температуры [3] вследствие радиационного разогревания, который тем выше, чем выше интенсивность облучения [4]. Вероятно, это мнение возникло под влиянием классических работ в области ядерной физики, установивших, что количество ионов, образующихся в инертных газах при облучении, зависит только от поглощенной энергии.

В ранее опубликованной работе [5] показано, что при изменении мощности дозы существенно изменяются свойства облученного ПЭ. В связи с этим представлялось целесообразным провести аналогичные исследования на ПП (полимере, в котором ярко выражены процессы деструкции). ПП был выбран еще и потому, что в литературе имеются сведения о чувствительности пострадиационных процессов в этом материале к интенсивности излучения [6].

Исследовали изотактический ПП с $M=263\,000$. Источниками ионизирующего излучения служили: линейный ускоритель электронов «на бегущей волне» с энергией 5 МэВ, генерирующий импульсное излучение с частотой 400 Гц и длительностью импульса 2 мкс, и кобальтовая установка типа К-60 000. Для предотвращения радиационного разогревания при облучении на ускорителе ампулы с образцами

автоматически обдували струей жидкого азота. При облучении на кобальтовой установке они находились в сосуде Дьюара. Температуру облучаемых образцов контролировали термопарой, помещенной в облучаемый материал и имеющей вакуумные выводы из ампулы. Перед облучением ампулы с образцами тщательно дегазировали.

ММ облученных образцов ПП определяли вискозиметрически в декалине при 508 К, используя уравнение $[\eta] = kM^a$. По работе [7] принимали $k = 1,58 \cdot 10^{-4}$, $a = -0,77$. Количество гель-фракции определяли весовым методом после экстрагирования в *n*-ксилоле в течение 60 ч в приборе Сокслетта. Объем и состав выделившихся газообразных продуктов радиолиза исследовали на приборе МХ-1302. Физико-механические испытания проведены на универсальной разрывной машине фирмы «Строграф» (Япония).

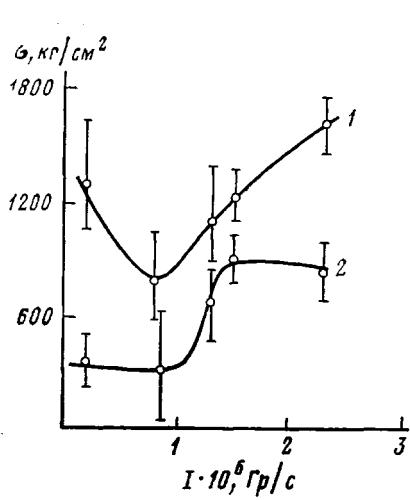


Рис. 1

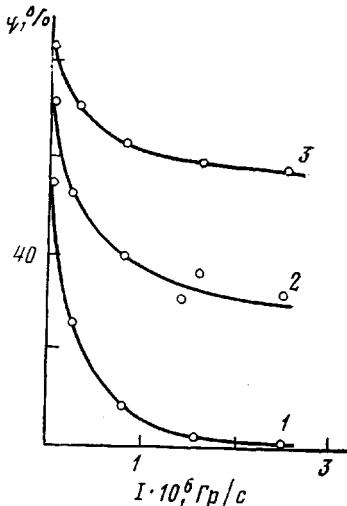


Рис. 2

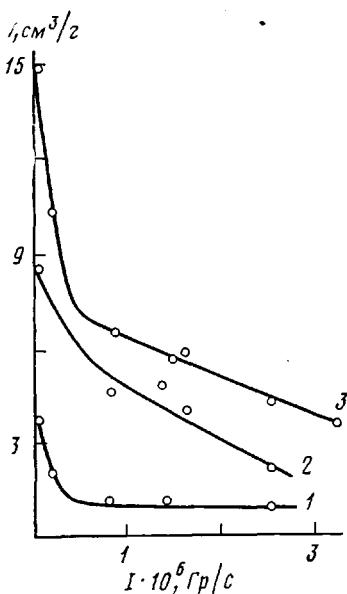


Рис. 3

На рис. 1 приведены результаты экспериментального определения предела прочности по растяжению образцов, облученных двумя дозами при различных интенсивностях. Видно, что в исследованном диапазоне интенсивностей прочность образцов изменяется в 2–3 раза.

Мощность дозы особенно значительно влияла на выход гель-фракции (рис. 2). Обращает на себя внимание кривая 1: образец ПП, облученный дозой 1 МГр при мощности дозы 1 Гр/с, содержит $\sim 60\%$ гель-фракции, а образец, облученный той же дозой при $2,5 \cdot 10^6$ Гр/с, практически полностью растворяется.

Результаты вискозиметрического исследования ММ образцов ПП, облученных дозой 0,3 МГр при различных интенсивностях, приведены ниже.

Мощность дозы, Гр/с ММ·10 ⁴	1 6	$2 \cdot 10^5$ 7,4	$8 \cdot 10^5$ 8	$1,4 \cdot 10^6$ 8,5	$1,6 \cdot 10^6$ 8,3	$2,5 \cdot 10^6$ 9,4
---	--------	-----------------------	---------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

При повышении интенсивности облучения ММ увеличивается, в то время как при повышении температуры облучения — уменьшается [8]. Это подтверждает состоятельность усилий, направленных на снижение температуры образцов, и позволяет считать, что наблюдаемые эффекты не связаны с радиационным разогреванием.

Масс-спектрометрически было установлено, что при облучении ПП состав газообразных продуктов не изменяется, а выход уменьшается с увеличением мощности дозы, что, по-видимому, связано с увеличением вклада процесса деструкции основной цепи. Если бы влияние мощности дозы сводилось только к повышению температуры, газов выделялось бы больше при облучении высокими интенсивностями из-за повышения температуры и снижения растворимости их в ПП.

Приведенные в настоящем сообщении и ранее опубликованные данные [5] показывают, что мощность дозы — параметр радиационного поля, в значительной мере влияющий на химические превращения и изменения свойств полимерных материалов. Мы думаем, что это влияние будет наблюдаться на любых полимерных системах. Причины влияния мощности дозы не выяснены. Полагаем, что их несколько. Главная состоит в том, что под действием радиации в полимерах проходят параллельно сложные многостадийные процессы, имеющие, конечно, различные кинетические параметры, причем некоторые из них обратимы.

Эти соображения подтверждаются следующим: при облучении низкими мощностями дозы активные продукты треков реагируют преимущественно с нейтральными молекулами исходного полимера или стабильными продуктами радиолиза, а в случае высоких интенсивностей из-за перекрывания треков отдельных частиц возможно взаимодействие активных продуктов и между собой. Еще один вариант влияния мощности дозы: при кратковременном облучении (при высокой мощности дозы) в образце создается более высокая концентрация газообразных продуктов (рис. 3). При этом следует ожидать снижения выхода прямых реакций, приводящих к их образованию, и повышения выхода реакций этих продуктов с молекулами полимера.

Полученные в этой работе результаты показывают, что при лабораторной оценке работоспособности полимерных материалов необходимо воспроизводить не только величину поглощенной дозы, имеющейся в реальных условиях, но и ее мощность, поскольку этот параметр весьма существенно влияет на изменение структуры и свойств облученных полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

- Догадкин Б. А., Гольданский В. М., Тарасова З. Н., Дзантиев Б. Г., Егоров Е. В., Каплунов М. Я. В кн.: Тр. II Всес. совещания по радиационной химии. М., 1960, с. 100.
- Taubman A. B., Янова Л. П. Докл. АН СССР, 1958, т. 118, № 5, с. 991.
- Burow S. D. Amer. Chem. Soc., 1964, v. 85, № 4, p. 396.
- Махлис Ф. А. В кн.: Радиационная физика и химия полимеров. М.: Атомиздат, 1976, с. 90.
- Бялыницкая О. И., Тихомиров В. С. Пласт. массы, 1978, № 2, с. 42.
- Vale R. L. AERE-R4275, 1964, p. 91.

7. Danusso F., Moraglio G. Macromol. Chem., 1958, v. 28, № 2, p. 250.
8. Бялыницкая О. И., Тихомиров В. С., Серенков В. И. Производство и переработка пластических масс и синтетических смол, 1973, № 6, с. 38.

Научно-производственное объединение
«Пластмассы»

Поступила в редакцию
28.IX.1981

УДК 541.64:539.3:547.458.82

О КРИТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ ХИМИКО-МЕХАНИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ ПЛЕНОК ТРИАЦЕТИЛЦЕЛЛЮЗЫ

Рогова Л. С., Гусева Л. Н., Михеев Ю. А.,
Топтыгин Д. Я.

Изучение закономерностей ползучести и разрушения неориентированных пленок триацетатцеллюзы (ТАЦ) при инициировании процесса деструкции макромолекул перекисью бензоила (в области температур 378–393 К) показало [1], что, как и в случае капроновых волокон, деструктируемых УФ- и жесткой радиацией [2–4], общая деформация суммируется из упругой, включающей в себя мгновенную и запаздывающую составляющие ($\varepsilon_1 = \varepsilon_m + \varepsilon_s$), и необратимой деформации ε_2 , связанной с процессом разрушения.

Постоянная критическая величина $\varepsilon_{2 kp}$ равна произведению скорости необратимой ползучести $\dot{\varepsilon}_2$ на долговечность τ и составляет для капроновых волокон ($1,6 \pm 0,3$) % [2], а для пленок ТАЦ ($1,7 \pm 0,2$) % [1]. Значение скорости деформации $\dot{\varepsilon}_2$, как и долговечности, не зависит от величины вязкоупругой деформации ε_1 и соответствует процессу накопления поврежденности в полимере.

Цель настоящей работы – определение величины $\varepsilon_{2 kp}$ для неориентированных пленок ТАЦ, испытывающих химико-механическое разрушение в условиях непрерывной деструкции макромолекул под действием прямого фотолиза (нефильтрованный УФ-свет лампы ДРШ-500) и при фотосенсибилизации деструкции добавками перекиси бензоила и нафталина (УФ-свет с $\lambda > 300$ нм). Ранее для этих условий разрушения была установлена независимость кинетики деструкции ТАЦ от величины механического напряжения [5].

Методы очистки полимера ($M_v = 3,3 \cdot 10^5$, ацетатное число 62,5), добавок, приготовления образцов, измерения их долговечности и кривых ползучести приведены в работах [1, 5].

Типичные кривые ползучести $\varepsilon(t)$ для изученных условий химико-механического разрушения приведены на рисунке, а значения τ , $\dot{\varepsilon}_2$ и $\varepsilon_{2 kp}$ в таблице.

При комнатной температуре (295 К) после приложения нагрузки и мгновенного упругого деформирования пленок ТАЦ, не содержащих добавок, в условиях УФ-облучения практически сразу устанавливается постоянная скорость фотоиндуцированной необратимой ползучести $\dot{\varepsilon}_2$. Произведение $\dot{\varepsilon}_2$ на соответствующие значения τ не зависит от величины напряжения σ и составляет ($4,2 \pm 0,3$) % (таблица). В отсутствие УФ-облучения при действующих нагрузках процесс деформирования чистых пленок быстро останавливается по достижении полной величины ε_1 , составляющей не более $0,2\varepsilon_{2 kp}$. Вклад величины ε_s в ε_1 невелик в отсутствие УФ-воздействия и при УФ-облучении. Необратимая ползучесть, развивающаяся за время τ , процесса термофлуктуационного разрушения (для $\sigma < 9 \cdot 10^7$ Па), пренебрежимо мала по сравнению с величиной ε_2 . Опыты с задержкой момента подачи УФ-света на образец относительно момента