

УДК 541(64+15):536.63

ОБРАТИМЫЕ РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ТЕПЛОЕМКОСТИ ПОЛИМЕРОВ

Брискман Б. А., Розман С. И., Вайсберг С. Э.

Проведен теоретический анализ механизма обратимого изменения теплоемкости, связанного с термодинамикой выделения газообразных продуктов радиолиза при облучении полимеров. Численные расчеты для ПЭ указывают на малость таких эффектов. Разработана методика измерения теплоемкости в процессе облучения. Обратимые эффекты не обнаружены для ПЭ и полимера на основе кремнийорганической смолы. В то же время наблюдали существенные обратимые изменения теплоемкости поливинилформала с аномально высоким выходом радиолитического газа.

Необратимые радиационные эффекты в теплоемкости полимеров, как правило, связаны с макроструктурными превращениями при облучении полимеров и исследуются после прекращения облучения. Совершенно не изучен вопрос об обратимых (мгновенных) эффектах, исчезающих с прекращением облучения. Логично предположить, что, например, из-за воздействия короткоживущих продуктов радиолиза на отдельные моды колективных колебаний одиночных сегментов или полимерной цепи в целом обратимые эффекты возможны.

Экзо- или эндотермические эффекты в процессе облучения могут возникать при цепных радиационно-химических реакциях, например при полимеризации акрилонитрила [1, 2] и при радиолизе некоторых предельных углеводородов [3].

Рассмотрим один из возможных механизмов обратимого изменения теплоемкости, связанного с термодинамикой выделения газообразных продуктов радиолиза при облучении полимеров. Хотя подавляющая часть поглощенной энергии излучения в конечном счете расходуется на нагревание облучаемого образца, часть ее идет на образование поперечных химических связей, транс-виниленовой ненасыщенности и т. п. (хотя в этих случаях возможны и экзотермические реакции). Определенная доля этой энергии аккумулируется в радиолитическом газе, накапливающемся в свободном объеме полимера. При относительно малой скорости диффузии к поверхности образца давление газа постепенно нарастает, достигая некоторого критического значения p_{kp} , соответствующего напряжению рекристаллизации σ_t (пределу текучести)¹. С этого момента начинается образование газовых пузырьков, объем которых постепенно увеличивается. Такое изменение объема происходит практически при постоянном давлении p_{kp} , поскольку кривая деформации для неориентированных полимеров имеет продолжительное плато, которому и соответствует процесс роста пузырьков.

В таком изобарическом процессе газ совершаet работу $p_{kp}dV$, где V — объем. Суммарное количество тепла dq , подводимое к газу, можно выразить следующим образом:

$$dq = du + pdV = \frac{k}{k-1} p_{kp} dV,$$

¹ В общем случае σ_t — тензорная величина, что необходимо учитывать для материалов с существенной анизотропией деформаций.

где $k = c_p/c_v$ (c_p и c_v – удельные теплоемкости газа при постоянном давлении и объеме соответственно).

В большинстве случаев, по крайней мере для полимеров с δ -электронами, основными компонентами продуктов радиолиза являются двухатомные газы. Так, для ПЭ относительный выход радиолитического водорода составляет ~95 %. Поскольку для двухатомных газов $k=1,4$

$$dq = 3,5 p_{kp} dV$$

Из этой величины dq 70 % расходуется на повышение внутренней энергии газа, а 30 % на совершение работы для образования газовых полостей.

В работе [4] для трех основных типов радиационно-химических реакций (спшивания в аморфной и кристаллической фазах и образования

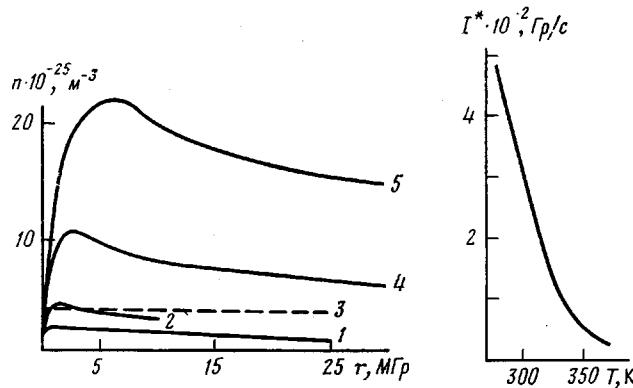


Рис. 1

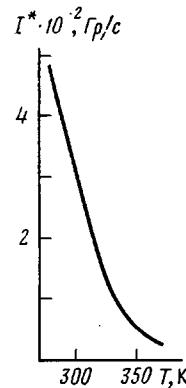


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости концентрации радиолитического газа от поглощенной дозы излучения для ПЭ при различных значениях мощности поглощенной дозы $I \cdot 10^{-2}=0,5$ (1), 1 (2), 4 (4), 6,4 Гр/с (5). δ – критическое значение $S\sigma_r=3,7 \cdot 10^{25} \text{ м}^{-3}$

Рис. 2. Зависимость порогового значения мощности поглощенной дозы I^* от температуры облучения

транс-виниленовой иенасыщенности) получено следующее соотношение для концентрации газа n :

$$n = I \sum_{i=1}^3 \frac{K_{ii}}{1/\tau_D - IK_{i2}} [\exp(-IK_{i2}\tau) - \exp(\tau/\tau_D)], \quad (1)$$

где I – мощность поглощенной дозы, Гр/с; τ – время, с; τ_D – время релаксации диффузии, с; K_{ii} и K_{i2} – константы химических реакций газообразования и рекомбинации i -го типа, 1/Гр·м³ и 1/Гр соответственно. Значения n , при которых наблюдается рост пузырьков, удовлетворяют условию

$$n \geq n_{kp} = S p_{kp} = S \sigma_r, \quad (2)$$

где S – постоянная растворимости радиолитического газа в полимере, 1/м³·Па. Комбинируя соотношения (1) и (2) и используя в качестве параметров мощность поглощенной дозы I и температуры облучения, можно найти значения поглощенных доз $r_1 = I\tau_1$ и $r_2 = I\tau_2$, соответствующих началу и завершению образования газовых пузырьков.

Расчет значений $n=f(r)$ проводили для ПЭ высокого давления в интервале температур 193–373 К. Параметром служила мощность поглощенной дозы I в интервале 20–3000 Гр/с. На рис. 1 представлена зависимость $n=f(r)$ для температуры облучения 333 К. Образование газовых полостей начинается примерно с $I=100$ Гр/с. Значения r_1 и r_2 в этом случае 1 и 4 Мгр соответственно. С увеличением мощности дозы значения r_1 уменьшаются (до ~0,1 Мгр при $I=640$ Гр/с), а r_2 растут (до 210 Мгр при $I=640$ Гр/с). С увеличением температуры облучения критические значения мощности дозы I^* , при которой $p=p_{kp}$, резко падают (рис. 2), что связано с ростом интенсивности газообразования.

Для расчета объема образующегося газа V выполним две крайние оценки. Верхняя оценка: начиная с дозы r_1 , весь образующийся газ диффундирует в полости. Тогда

$$V' = 3,7 \cdot 10^{-26} \frac{p_0 T}{T_0 \sigma_r} \sum_{i=1}^3 v_{0i} \tau_{vi} [\exp(-r_i/a_i) - \exp(-r/a_i)],$$

$$r_1 \leq r \leq r_2$$

Нижняя оценка: газ диффундирует к поверхности образца. Интегрируя уравнение (1), получим

$$V'' = 3,7 \cdot 10^{-26} \frac{p_0 T}{T_0 \sigma_r} \left\{ I \sum_{i=1}^3 \frac{K_{ii}}{1/\tau_D - IK_{ii}} [\exp(-r_1 K_{ii}) - \exp(-r/I\tau_D)] - S \sigma_r \right\},$$

где $\tau_{vi} = 1/IK_{ii}$ — постоянная релаксации газовыделения; a_i — поглощенная доза релаксации газообразования; v_{0i} — интенсивность газообразования для $t=0$; p_0 и T_0 — давление и температура газа при нормальных условиях ($p_0=10^5$ Па, $T_0=293$ К); T — температура облучения.

Величину обратимых эффектов при измерении теплоемкости оценивали как отношение количества тепла Q , подводимого к газу в процессе его расширения, к количеству энергии $R=(r-r_1)\rho$ излучения, поглощенной образцом. Здесь ρ — плотность полимера. Получены следующие выражения для расчета среднеинтегрального изменения теплоемкости $\bar{\varepsilon}_c$ в пределах $r_1 \leq r \leq r_2$ и мгновенного изменения теплоемкости ε_c при использовании верхней и нижней оценок для объема V' и V''

$$\bar{\varepsilon}_c' = \frac{1,3 \cdot 10^{-25} \frac{p_0 T}{T} \sum_{i=1}^3 v_{0i} \tau_{vi} [\exp(-r_1/a_i) - \exp(-r/a_i)]}{(r-r_1)\rho}$$

$$\varepsilon_c' = 1,3 \cdot 10^{-25} \frac{p_0 T}{I_0 T_0} \sum_{i=1}^3 v_{0i} \exp(-r/a_i)$$

$$\bar{\varepsilon}_c'' = \frac{1,3 \cdot 10^{-25} \frac{p_0 T}{T_0} \left\{ I \sum_{i=1}^3 \frac{K_{ii}}{1/\tau_D - IK_{ii}} [\exp(-r_1 K_{ii}) - \exp(-r/I\tau_D)] - S \sigma_r \right\}}{(r-r_1)\rho}$$

$$\varepsilon_c'' = 1,3 \cdot 10^{-25} \frac{p_0 T}{T_0 \rho} \sum_{i=1}^3 \frac{K_{ii}}{1/\tau_D - IK_{ii}} \left[\frac{1}{\tau_D} \exp(-r/I\tau_D) - IK_{ii} \exp(-rK_{ii}) \right]$$

Было установлено, что обратимые изменения теплоемкости весьма малы и в реальных условиях облучения не превышают 1% от исходного значения теплоемкости ПЭ. Эти изменения увеличиваются с ростом температуры и мощности поглощенной дозы, что связано с ростом интенсивности газообразования и снижением порогового значения дозы r_1 . С ростом температуры различие между верхней и нижней оценками обратимых эффектов снижается.

Существенные значения ε_c' и ε_c'' следует ожидать при импульсном облучении полимеров для повышенных температур.

Более подробно методика и результаты расчета представлены в работе [5].

Однако для других полимеров с другими исходными характеристиками (по газовыделению и т. п.) эти эффекты могут оказаться существенными. В связи с этим для экспериментальной проверки разработана методика измерения теплоемкости в процессе облучения. С этой целью применяли калориметр (рис. 3), работающий в адиабатическом режиме.

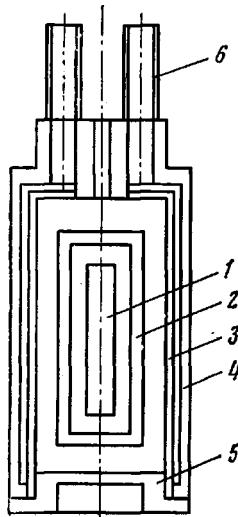


Рис. 3

Рис. 3. Изотермически-адиабатный калориметр: 1 – исследуемый образец, 2 – герметичная оболочка, 3 – наружная оболочка, 4 – корпус, 5 – крышка, 6 – штуцера охлаждения

Рис. 4. Обратимые изменения теплоемкости ПВФ

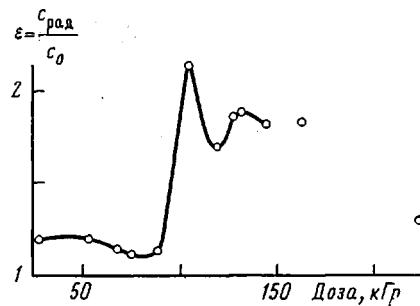


Рис. 4

Такой режим создавался с помощью компенсационного электрического нагревателя, уложенного в цазы оболочки 2, и батареи дифференциальных термопар. Электрическую градуировку проводили с помощью рабочего электронагревателя на образце 1 и основной термопары, заделанной в этом образце. Температура стенки 3 в течение опыта поддерживается постоянной за счет прокачки охлаждающей воды в зазоре двойной рубашки корпуса 4 калориметра через штуцеры 6.

Методика измерений заключалась в следующем. При электрической градуировке калориметра с необлученным образцом, вводя электрическую мощность P_e

$$P_e = c_0(T) (dT/d\tau)_0, \quad (3)$$

получали кривую $c_0 = f(T)$ и вспомогательную кривую $(dT/d\tau)_0 = \varphi(T)$. После внесения калориметра в поле излучения в адиабатическом режиме измеряли величину $(dT/d\tau)_1$, вызванную радиационным энерговыделением $P_{\text{рад}}$

$$P_{\text{рад}} = c_{\text{рад}} (dT/d\tau)_1$$

Затем включали рабочий электронагреватель на образце и задавали то же значение P_e , что и при градуировке. При этом

$$P_e + P_{\text{рад}} = c_{\text{рад}} (dT/d\tau)_2$$

Если разница температур образца ΔT в двух таких опытах не превышает 2–3°, то для абсолютного большинства полимеров можно пренебречь различием значений $c_{\text{рад}}$ в этих соотношениях за исключением окрестности фазовых переходов. Тогда

$$P_e = c_{\text{рад}} [(dT/d\tau)_2 - (dT/d\tau)_1] \quad (4)$$

Сравнивая выражения (3) и (4), получим

$$\frac{c_{\text{рад}}}{c_0}(T) = \frac{(dT/d\tau)_0}{(dT/d\tau)_2 - (dT/d\tau)_1} \quad (5)$$

Это соотношение позволяет определить значение удельной теплоемкости $c_{\text{рад}}$ в процессе облучения. После облучения проводили измерение теплоемкости облученного образца $c_{\text{об}}$, т. е. регистрировали необратимые радиационные изменения. Сравнивая $c_{\text{рад}}$ с $c_{\text{об}}$, получаем величину обратимого изменения теплоемкости. Погрешность измерения $c_{\text{рад}}$ оценивается нами в 5–6%.

По описанной выше методике проводили измерения с ПЭ высокого давления и криосилом – полимером на основе кремнийорганической смолы ДФМ-135.

Значение $c_{\text{рад}}/c_0$ для ПЭ при дозе 2 МГр смешанного γ -нейтронного излучения составило $1,09 \pm 0,06$ (температура облучения 68°). По данным работы [6], для той же температуры и дозы облучения отношение $c_{\text{об}}/c_0$ составило $1,04 \pm 0,02$ (необратимое изменение). Таким образом, разница между $c_{\text{рад}}$ и $c_{\text{об}}$ находится в пределах погрешности измерений.

Облучение криосила проводили в реакторе до дозы 2,3 МГр и на изотопной установке ^{60}Co до дозы 1 МГр при 40°. Изменение $c_{\text{рад}}/c_0$ в диапазоне температур 25–75° составило 1,04–0,94 при облучении в реакторе и 1,0–0,98 для γ -излучения.

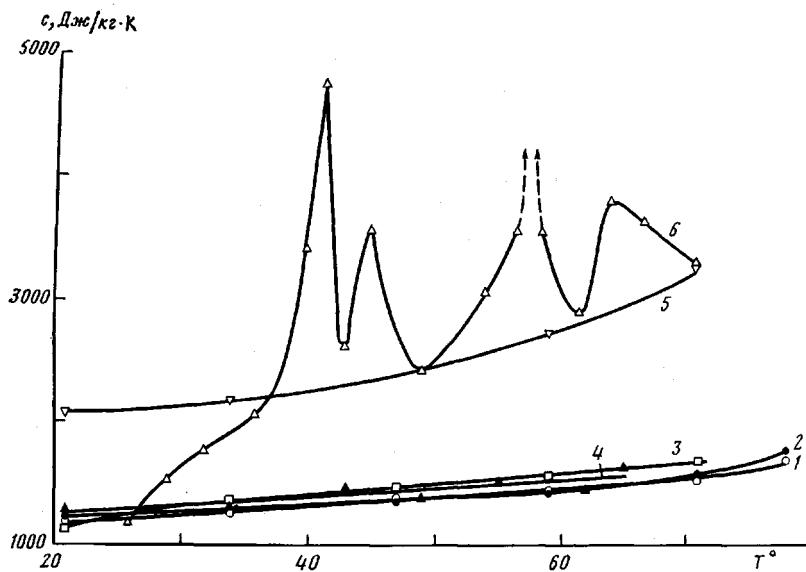


Рис. 5. Зависимости теплоемкости ПВФ от температуры для исходных образцов (1, 2) и облученных дозой 140 (3, 4, 6) и 270 кГр (5) сразу после облучения (3, 5) и через 5 сут. (6). Кривые 2 и 4 получены на калориметре А, остальные на калориметре В

Таким образом, для указанных материалов обратимые эффекты в теплоемкости не были обнаружены. Для криосила вплоть до дозы 1 МГр отсутствуют и необратимые эффекты. Впрочем, ожидать каких-либо изменений теплоемкости ПЭ, обусловленных предложенным выше механизмом, и не следовало, поскольку при использовавшихся мощностях поглощенных доз (7–15 Гр/с) и температурах облучения давление радиолитического газа слишком мало для образования пор и трещин в объеме образца.

С целью дальнейшей проверки предложенной модели в качестве объекта исследования был выбран поливинилформаль (ПВФ) с аномально высоким радиационно-химическим выходом CO, составляющим $G=20-22$ моль/100 эВ [7], связанным с цепным процессом разрыва ацетального цикла.

Образцы диаметром 8 и высотой 30 мм получали прессованием порошка при 130°. Облучение проводили ускоренными электронами с энергией $E=9$ МэВ при мощности поглощенной дозы 370 Гр/с. При такой мощности дозы в ходе комбинированного радиационно-электрического разогревания скорость нагревания образца $(dT/dt)_2$ достигала 25 град/мин. Это не позволило применить соотношение (5) в исходном виде из-за неравенства значений $c_{\text{рад}}$ в формулах, используемых для ее вывода.

Соотношение (5) для таких условий было преобразовано к виду

$$\frac{c_{\text{рад}}(D_i)}{c_0} = \frac{(dT/dt)_0}{\left(\frac{dT}{d\tau}\right)_{2i} - \left[\frac{(dT/d\tau)_{i\text{,рад}}}{(dT/d\tau)_{1\text{,рад}}}\right]_A (dT/d\tau)_i^{\text{рад}}}$$

с использованием двух идентичных калориметров *A* и *B*. Здесь индекс *i* указывает значения производной при дозе D_i , индекс 1 – при некоторой исходной дозе D_1 , индекс 2 – при комбинированном нагревании, верхний индекс рад – при чисто радиационном нагревании, индекс 0 – при электрическом нагревании. Значения производных в квадратной скобке в знаменателе получали в калориметре *A*, остальных производных – в калориметре *B*. При облучении образец разогревался от 15 до 80°. Измерения радиационных эффектов в теплоемкости проводили при ~60°. Основную часть опытов проводили до дозы 270 кГр.

Результаты измерений теплоемкости $\epsilon=c_{\text{рад}}/c_0$ представлены на рис. 4. По условиям эксперимента первые значения ϵ были получены при дозе ~30 кГр. Максимальное значение ϵ составило ~2,1 и соответствовало дозе ~100 кГр. В дальнейшем величина ϵ уменьшается, приближаясь к единице.

нице в районе 270 кГр. Значения теплоемкости $c_{\text{ноб}}$ при 60° после облучения до дозы 140 кГр (рис. 5) увеличились на ~8% по сравнению с теплоемкостью c_0 необлученного образца. Следовательно, максимальная величина обратимого эффекта составила ~100%. Пороговое значение дозы, с которой начинаются обратимые изменения, лежит ниже 30 кГр. Таким образом, для ПВФ обнаружено существенное обратимое изменение теплоемкости в процессе облучения. Нельзя однозначно утверждать, что такой эффект является исключительно следствием преобразования энергии при газовыделении. Численные расчеты для ПВФ по предложенной выше модели не делали из-за отсутствия информации о константах газовыделения, диффузии, растворимости и прочности материала спрессованных образцов.

В ходе измерений было зафиксировано существенное пострадиационное изменение теплоемкости ПВФ. Через 5 сут после облучения измерения $c_{\text{ноб}}$ были повторены. На рис. 5 (кривая 6) были обнаружены множественные максимумы теплоемкости, причем при 58° наблюдали разрыв типа фазового перехода 1-го рода. Единственная видимая причина этого эффекта — проведенная нами разгерметизация калориметра *B* вскоре после облучения с последующей повторной герметизацией. Тогда возможным механизмом, ответственным за наблюдаемый аномальный ход кривой, будет десорбция газа с поверхностей газовых полостей в условиях градиента давления, идущая с большим поглощением тепла. Величины тепловых эффектов находятся в интервале 3,4–6,0 Дж/г.

Дальнейшее облучение образца ПВФ в калориметре *B* до дозы 270 кГр (рис. 5, кривая 5) привело к существенному увеличению теплоемкости сразу после облучения, ход кривой при этом монотонный.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусаковская И. Г., Гольданский В. И. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 1, с. 46.
2. Крицкая Д. А., Пономарев А. Н., Тальрозе В. Л. Химия высоких энергий, 1968, т. 2, № 1, с. 61.
3. То же, с. 54.
4. Трубин С. Б. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Свердловск: Уральский политехн. ин-т, 1981.
5. Брикман Б. А. Инженерно-физический ж., 1984, т. 46, № 5, с. 781.
6. Савина В. П., Брикман Б. А., Бондарев В. Д. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 5, с. 1180.
7. Матвеев В. К., Сурнин В. А., Вайсберг С. Э. Пласт. массы, 1973, № 3, с. 29.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
1.Х.1982

REVERSIBLE RADIATION EFFECTS IN HEAT CAPACITY OF POLYMERS

Briskman B. A., Rozman S. I., Vaisberg S. E.

Summary

The mechanism of reversible change of heat capacity related with thermodynamics of evolution of gaseous products of radiolysis during irradiation of polymers has been theoretically analysed. Numerical calculations for PE show the small value of such effects. The technique of measuring of heat capacity during irradiation has been worked out. For PE and the polymer on the basis of organosilicon resin the reversible effects were not observed, while for polyvinyl formal the essential reversible changes of heat capacity took place with anomal high yield of radiolitic gas.