

АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИУРЕТАНОВ

Волкова А. В., Горбунов М. А., Страхов В. В.

Полиуретаны (ПУ) иногда эксплуатируются в условиях воздействия ионизирующих излучений, поэтому представляет интерес исследование свойств облученных образцов.

В литературе отсутствуют сведения об акустических и оптических свойствах ПУ, подвергнутых нейтронно-фотонному облучению.

В задачу настоящей работы входило экспериментальное исследование влияния облучения на скорость C распространения продольных ультразвуковых волн в ПУ.

Измеряли C при частоте 0,66 МГц в области температур 20–130° импульсно-фазовым методом. Относительная погрешность метода не превышала 0,5%. Достоверность оценки C проверяли путем калибровки измерительной линии по плавленому кварцу, титану и алюминию.

С целью уточнения существования областей изменения температурного коэффициента C проводили измерения температурной зависимости электропроводности ρ_u на приборе ТР-10. Известно, что в области релаксационных процессов или фазовых превращений изменяются температурные коэффициенты как C [1], так и электропроводности [2].

Для контроля возможных при радиолизе изменений степени сопряжения изучали УФ-спектры растворов ПУ в ДМФ на приборе СФ-16 и измеряли характеристическую вязкость $[\eta]$ по методу, описанному в работе [3].

Исследовали аморфный ПУ на основе полиэтиленгликольадипината с $M=2000$ и на основе 4,4'-дифенилметандиизоцианата с 4 молями бутандиола на 1 моль полиэфира, синтезированный по способам, описанным в работах [4, 5].

Аморфная структура образцов сохранилась и после облучения от ускорителя типа ИИН, реактора типа ИРТ-2000 и кобальтового источника установки ГУ-200. О ММ продуктов синтеза и облучения можно судить по $[\eta]$.

Выбранный для изучения ПУ отличался относительно высокой температурной и временемпой стабильностью свойств, что позволяет четко регистрировать изменения, обусловленные облучением.

Величина C зависит от состава ПУ и дозы облучения. Нейтронно-фотонное облучение с небольшими, но преобладающими дозами нейтронной компоненты, как видно из рис. 1, способно произвести большие изменения C , чем излучение большой дозой с примерно равным распределением доз компонент или фотонное излучение. Это интересно, поскольку считается, что при облучении органических веществ эффект влияния нейтронного и фотонного излучений сходен [6].

Облучение примерно одинаковой дозой в зависимости от вида излучения приводит к различному поведению температурных зависимостей C . После фотонного облучения наблюдаются минимумы на температурной зависимости C . После нейтронно-фотонного облучения наблюдаются изменения температурного коэффициента C , но без появления минимума. Этот факт также свидетельствует о различии в механизмах воздействия фотонного и нейтронного излучений.

Нелинейность температурной зависимости электропроводности подтверждает существование аномалий на температурных зависимостях C . Для примера на рис. 1 представлена одна из температурных зависимостей электропроводности.

Способность сохранять приобретенные в результате облучения значения C зависела от дозы (рис. 2). Малые дозы изменяли C . Однако после нагревания до 130° восстанавливались исходные значения C . Этого не происходило в образцах, облученных большими дозами.

После облучения наряду с изменениями C изменялась $[\eta]$. Из рис. 3 видно, что рост $[\eta]$ и первый подъем C при 25° с ростом дозы нейтронно-фотонного излучения не связаны с изменением ширины запрещенной зоны электронного спектра молекул. На этом участке изменения дозы энергии,

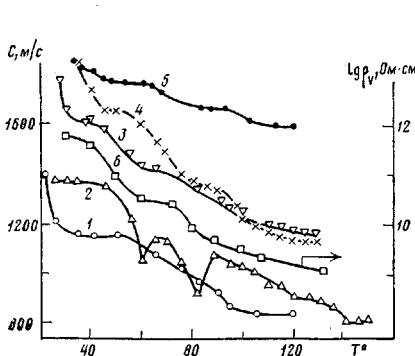


Рис. 1

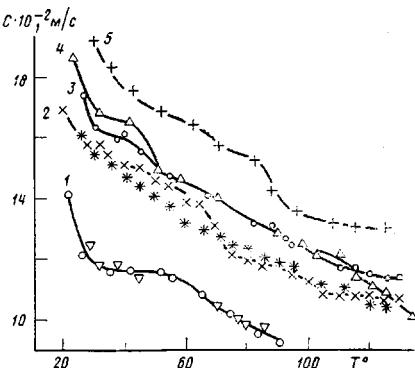


Рис. 2

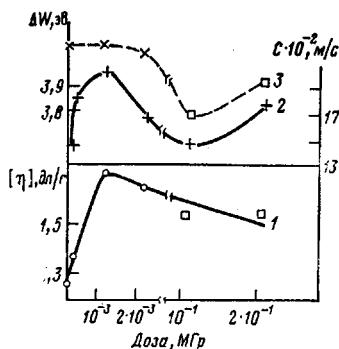


Рис. 3

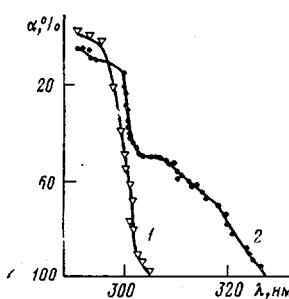


Рис. 4

Рис. 1. Температурные зависимости C (1–5) и ρ_V (6) в ПУ, синтезированных по способам, описываемым в работах [5] (1–4, 6) или [4] (5): 1, 5 – необлученный ПУ; 2 – ПУ после фотонного облучения от ^{60}Co дозой 0,1 МГр; 3, 6 – ПУ после фотонно-нейтронного облучения с примерно равным распределением доз компонент по 0,1 МГр; 4 – ПУ после смешанного фотонно-нейтронного облучения дозой нейтронной (10^{-3} МГр) и фотонной (10^{-4} МГр) компонент

Рис. 2. Температурные зависимости C в ПУ, синтезированном по способу, описанному в работе [5]: 1 – необлученный образец (треугольниками отмечены результаты, полученные для образцов, подвергнутых смешанному облучению дозой нейтронной (10^{-4}) и фотонной (10^{-5} МГр) компонент и последующему нагреванию до 130°); 2 – после смешанного облучения дозой нейтронной ($2 \cdot 10^{-3}$) и фотонной ($1,5 \cdot 10^{-4}$ МГр) компонент, звездочками отмечены результаты, полученные после нагревания облученного образца до 130° ; 3 – после смешанного облучения примерно равной дозой нейтронной и фотонной компонент по 0,1 МГр; 4 – после смешанного облучения дозой нейтронной (10^{-4}) и (10^{-5} МГр) компонент; 5 – образец 3 после нагревания до 130°

Рис. 3. Зависимости $[\eta]$ (1), C при 25° (2) и ширины запрещенной зоны ΔW (3) от дозы D нейтронно-фотонного излучения. Квадратами обозначены результаты измерений на образцах, частично потерявших растворимость

Рис. 4. Зависимость интенсивности поглощенного излучения α от длины волны λ для необлученного ПУ (1) и образца, облученного дозой 0,1 МГр с равным распределением доз компонент (2)

поглощенной веществом при облучении, достаточно лишь для изменения межмолекулярных взаимодействий. Рост C и $[\eta]$ свидетельствует об усилении межмолекулярного взаимодействия в результате облучения.

При последующем увеличении дозы поглощенного излучения характеристики вещества изменяются так, как если бы межмолекулярное взаимодействие стало менее интенсивным. При этом заметна потеря растворимости образцов и, следовательно, увеличение степени поперечного сшивания.

Уменьшение C с ростом густоты поперечных связей ранее отмечали

и на других объектах [1] и объясняли снижением интенсивности межмолекулярного взаимодействия вследствие того, что поперечные сшивки препятствуют сближению молекул.

Снижение интенсивности межмолекулярного взаимодействия из-за образования поперечных сшивок сопровождается усилением внутримолекулярного взаимодействия, так как ширина запрещенной зоны на этом участке резко падает, а вблизи края фундаментального поглощения появляется полоса переноса заряда (рис. 4). Полоса поглощения, обусловленная ароматическим ядром, в облученных ПУ не выделяется так резко, как в неболгученных, т. е. спектры ПУ при облучении изменяются так же, как и спектры полифенилацетиленов [7].

Уменьшение C на этом участке изменения дозы свидетельствует о том, что снижение эффективности межмолекулярного взаимодействия за счет образования поперечных связей перекрывает рост внутримолекулярного взаимодействия.

Превращение термопласта в эластомер наблюдается и при фотонном облучении, поскольку в результате фотонного облучения также терялась растворимость образцов. Однако различия в виде температурных зависимостей C указывают на возможность образования химических сшивок различного типа в этих двух случаях, а также на возможность процессов деструкции при фотонном облучении.

Авторы работы [8] полагают, что минимумы C наблюдаются в области температур, в которой вещество теряет термодинамическую устойчивость и в нем развиваются флуктуации. Согласно выводам авторов работы [9], минимум C на температурной зависимости наблюдается при изменении степени гибридизации электронных орбиталей атомов. На наш взгляд, суждения работ [8, 9] не противоречат друг другу. Изменение степени гибридизации электронных орбиталей, подтверждаемое электронной спектроскопией ПУ, способно повлечь перестройки на надмолекулярном уровне и связанное с ними появление флуктуаций и термодинамической неустойчивости вещества.

Можно допустить, что в случае фотонного облучения изменение степени гибридизации электронных орбиталей сопровождается разрывом связей на отдельных участках молекулярной цепи, так как в этом случае появление флуктуаций должно быть особенно заметным.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 220.
2. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Б. И. М.: Химия, 1970, с. 376.
3. Берлин А. А. Высокомолек. соед. А, 1966, т. 8, № 8, с. 1336.
4. Страхов В. В., Кафенгауз А. П., Жаркова И. А. Пласт. массы, 1974, № 6, с. 12.
5. Страхов В. В., Житинкин А. А., Самигуллин Ф. Х., Ретюхин К. В., Ситников Т. А., Шариков Ю. В., Петров Е. А., Пономаренко В. Г., Бушухин А. Ф. Пласт. массы, 1979, № 8, с. 11.
6. Брикман Б. А. Компоненты поглощенной энергии реакторного излучения. М.: Атомиздат, 1976, с. 198.
7. Ванников А. В. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук. М.: Ин-т электрохимии АН ССР, 1975, с. 366.
8. Новик А., Берри Б. Релаксационные явления в кристаллах. М.: Атомиздат, 1975, с. 353.
9. Боборыкина Е. Н., Васильев Б. П., Чулиновский Ф. А. Письма в Ж. эксперим. и теор. физ., 1981, т. 7, № 23, с. 1436.

Владимирский государственный
педагогический институт
им. П. И. Лебедева-Полянского

Поступила в редакцию
9.II.1983