

УДК 541.64:536.4

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИСТИРОЛА

Брискман Б. А., Розман С. И.

Исследовано влияние облучения электронами и смешанным γ -нейтронным излучением на теплопроводность, плотность и коэффициент объемного расширения ПС. Обнаружено заметное изменение коэффициента теплопроводности при низких температурах, затухающее с ростом температуры. Предложена модель решеточного механизма теплопроводности с учетом вклада межмолекулярных взаимодействий.

Влияние облучения на теплофизические характеристики ПС (коэффициент теплопроводности λ , плотность ρ) рассматривалось в работе [1, 2]. Облучение проводилось электронами с энергией 80 МэВ в диапазоне поглощенных доз 2–16 МГр при $\sim 50^\circ$ [1] и смешанным γ -нейтронным излучением реактора вплоть до дозы 27 МГр при $\sim 50^\circ$ [2]. λ измеряли в работе [1] при гелиевых температурах, а в работе [2] – в интервале 16–85°. В обоих случаях не было обнаружено заметного изменения λ , а изменение ρ , по данным [2], составило $\sim 0,6\%$. Облучение в реакторе, выполнявшееся в работе [2], проводилось в полях с подавляющим вкладом γ -излучения ($\sim 95\%$), что практически эквивалентно облучению электронами. Данные о термическом расширении облученного ПС отсутствуют. Полученные результаты подтверждают имеющиеся сведения о высокой радиационной стойкости ПС, обусловленной наличием в цепи полимера бензольных колец.

Для исследования возможного различия в воздействии разных видов излучений на полимерные материалы, а также для расширения температурного диапазона нами предпринято систематическое изучение влияния облучения на теплопроводность, плотность и коэффициент термического расширения атактического ПС в широком интервале температур измерения и поглощенных доз.

Облучение проводили ускоренными электронами с энергией 8 МэВ при мощности поглощенной дозы $P=170$ Гр/с вплоть до дозы $D=50$ МГр, а также смешанным γ -нейтронным излучением при $P=85$ – 180 Гр/с вплоть до $D=72$ МГр и вкладе нейтронов в поглощенную дозу в ПС 44%. В обоих случаях образцы облучали на воздухе при 50–55°. Основное требование при использовании реакторного излучения заключалось в подборе условий облучения, идентичных по мощности дозы и температуре ускорителю электронов и обеспечивающих максимально возможное для конкретного реактора значение вклада нейтронов в дозу. Дозиметрию осуществляли калориметрически с использованием ПС как поглотителя.

Измерения λ выполняли на измерителе теплопроводности ИТ- $\lambda=400$ в интервале температур от -110 до $+90^\circ$. Систематическая погрешность ϵ составляла 5%, воспроизводимость результатов измерений – 1–3%. Снижение величины ϵ по сравнению с паспортными данными прибора ($\epsilon=10\%$) и уменьшение нижнего температурного предела на 25° достигалось за счет усовершенствования методики градуировки и эксплуатации прибора [3].

Измерения ρ проводили методом гидростатического взвешивания в динамическом режиме [4] в интервале температур от -196 до $+90^\circ$. Максимальная систематическая погрешность составляла 0,4%, воспроизводимость результатов измерений – 0,1%. Коэффициент объемного термического расширения α определяли обработкой экспериментальных кривых $\rho=f(T)$ по формуле

$$\alpha = \frac{1}{v_0} \frac{dv}{dT},$$

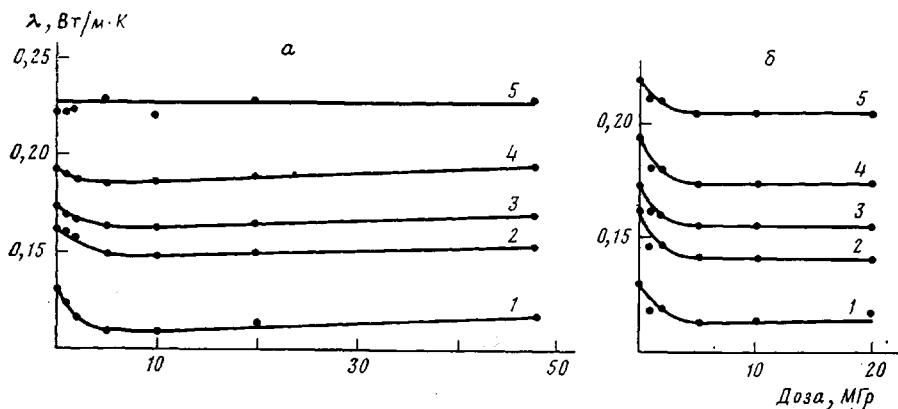


Рис. 1. Зависимости коэффициента теплопроводности от поглощенной дозы при электронном облучении с $E=8$ МэВ (а) и γ -нейтронном (б). Температура измерения -110 (1), -60 (2), -10 (3), $+40$ (4), $+90^\circ$ (5)

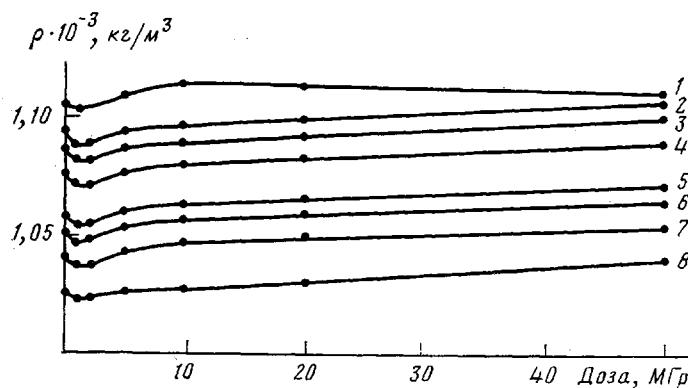


Рис. 2. Зависимости плотности ρ от поглощенной дозы излучения при облучении электронами с $E=8$ МэВ. Температура измерения -196 (1), -100 (2), -80 (3), -50 (4), 0 (5), $+20$ (6), $+50$ (7), $+90^\circ$ (8)

где v — удельный объем, v_0 — значение v при $T=0^\circ$. Учитывая высокую степень изотропности ПС, одновременно рассчитывали и коэффициент линейного термического расширения β по формуле $\beta=\alpha/3$.

На рис. 1 представлены зависимости λ ПС от поглощенной дозы для электронного и γ -нейтронного излучения. Как видно из рис. 1, а при пониженных температурах значения λ с ростом поглощенной дозы вплоть до $D=5-10$ МГр уменьшаются, причем наиболее резкое изменение соответствует нижней границе температурного диапазона — $T=-110^\circ$. С ростом T величина спада λ уменьшается и начиная с $T=40^\circ$ находится в пределах ошибки эксперимента. Начиная с $D=5-10$ МГр значения λ при всех температурах слегка возрастают (на 8% для $T=-110^\circ$).

Аналогичный характер имеет поведение λ для γ -нейтронного излучения (рис. 1, б), за исключением того, что спад значений λ затягивается до 90° , а рост λ при больших дозах отсутствует. Относительная величина спада

$$\varepsilon = \frac{\lambda_0 - \lambda_5}{\lambda_0} \cdot 100 (\%),$$

где подстрочные индексы 0 и 5 относятся к исходному образцу и образцу, облученному дозой 5 МГр, представлена в таблице.

Как видно из таблицы, значения ε для случая смешанного излучения уменьшаются с ростом температуры значительно медленнее, чем при облучении электронами.

На рис. 2 представлено изменение ρ в зависимости от поглощенной дозы для случая электронного облучения. И здесь в области поглощенных

Относительное изменение коэффициента теплопроводности в зависимости от температуры

T°	ε, %		T°	ε, %	
	электронное облучение	γ-нейтронное облучение		электронное облучение	γ-нейтронное облучение
-110	17	14	+40	4	11
-60	9	14	+90	0	7,5
-10	7	11,5			

доз 1–2 МГр наблюдается минимум ρ при всех температурах с последующим монотонным увеличением плотности вплоть до предельной дозы 50 МГр. В процессе измерений ρ в жидком азоте происходило растрескивание образцов. Особенno интенсивное растрескивание имело место для образцов, облученных дозой 50 МГр. С этим, по-видимому, и связано снижение плотности при $D>20$ МГр.

На рис. 3 представлено изменение коэффициента α с температурой. В пределах $\pm 10\%$ (погрешности определения α при графическом дифференцировании) влияние облучения не обнаружено. Существенное изменение α начинается в интервале 60–70°. Максимальное расхождение с полученными ранее данными [4] составляет 20%.

Наиболее интересным результатом работы следует считать обнаружение заметных радиационных эффектов в теплопроводности ПС при пониженных температурах (-110 – $+20^\circ$). Ранее такое уменьшение λ не регистрировалось как в работе [1] при температуре жидкого гелия, так и в работе [2] в области температур 20–85°. Отсутствие изменений λ казалось вполне естественным в связи с активной радиационной защитой, осуществляющей бензольными кольцами. Более того, Чарлзби [5] указывал, что выход шивок G при разных видах облучения составляет 0,01–0,05, что существенно ниже, чем для ПЭ ($G \approx 1,6$). Им же было показано, что процесс сшивания является определяющим, а отношение скоростей деструкции и сшивания много ниже 0,35. Образование поперечных шивок, как это следует из опубликованных данных для абсолютного большинства сивающихся полимеров, может привести только к увеличению λ . Таким образом, должен существовать другой механизм, ответственный за уменьшение λ при облучении в области пониженных температур.

В работах [6, 7] поведение теплопроводности аморфных полимеров при температурах ниже 300 К удается объяснить на основе следующей модели. Принимается, что λ состоит из трех компонентов: λ_L – вклад трехмерных продольных колебаний, λ_1 – вклад одномерных поперечных колебаний, λ_3 – вклад трехмерных поперечных колебаний. Хотя абсолютные значения этих компонентов имеются только для ПММА, тем не менее они весьма близки к ПС. Например, параметр, характеризующий процесс превращения продольных фононов в поперечные при $T_0=6$ К, одинаков для обоих полимеров. При низких температурах ($T<6$ К) подавляющий вклад в суммарную теплопроводность вносит λ_L . С ростом температуры λ_L резко уменьшается, а значения λ_1 и λ_3 растут, причем λ_1 начиная примерно с $T=100$ К является определяющим компонентом.

Положим, что снижение λ облученного ПС при низких температурах связано с уменьшением λ_1 , т. е. появляющиеся радиационные шивки приводят к дополнительному рассеянию поперечных фононов. При низких температурах характерные длины волн испускаемых фононов, а следовательно, и значения длин пробега, намного больше, чем величины разупорядочивания структуры полимера. В этом смысле появление поперечных связей при радиационном сшивании ПС будет приводить лишь к дополнительным точечным возмущениям в уже разупорядоченной структуре и не окажет существенного влияния на величину λ_L пока средние расстояния между шивками не станут того же порядка, что и длины волн фононов (~ 10 Å). Таким образом, поскольку λ_L не изменяется, при температуре жидкого гелия ввиду малости вклада λ_1 суммарное значение коэффициента

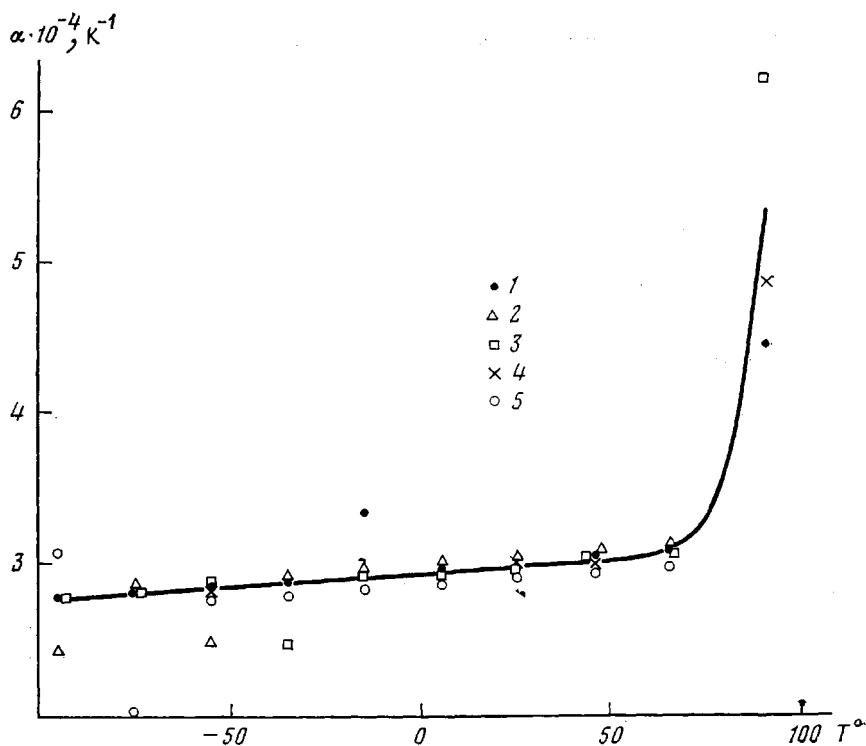


Рис. 3. Зависимость коэффициента объемного термического расширения от температуры при дозе 0 (1), 1 (2), 5 (3), 10 (4), 50 МГр (5)

теплопроводности остается неизменным. С ростом температуры, когда λ_t превращается в основной компонент, такой эффект становится заметным и зарегистрирован нами, начиная с $T=160$ К.

Одновременно перенос тепла в аморфных полимерах при повышенных температурах (выше 100 К) осуществляется не фононным механизмом, т. е. распространением упругих волн, а некоррелированной передачей энергии — путем внутри- и межмолекулярного взаимодействия, т. е. по механизму, характерному для теплопроводности жидкостей. Понятно, что оба механизма существуют одновременно, но при низких температурах преобладает первый, а при повышенных температурах — второй.

По второму механизму появление поперечных сшивок как дополнительных тепловых мостиков, заменяющих ван-дер-ваальсовы связи на химические (ковалентные), приводит к повышению суммарной теплопроводности. Таким образом, снижение решеточной теплопроводности при повышенных температурах будет компенсироваться ростом межмолекулярной теплопроводности. По нашим данным, полная компенсация соответствует интервалу температур ~ 320 – 380 К.

С увеличением поглощенной дозы (>5 МГр) плотность сшивок становится достаточно большой, чтобы скомпенсировать снижение решеточной теплопроводности даже при 160 К, что подтверждается характером изменения плотности (рис. 2).

Различие в воздействии электронного и γ -нейтронного излучения на λ в ПС видно из данных таблицы. Значения ε при облучении нейtronами уменьшаются с ростом температуры медленнее, чем при облучении электронами, а само снижение λ с дозой в интервале 0–5 МГр затягивается до 90°. В рамках предложенной выше модели такую зависимость можно объяснить, по-видимому, снижением радиационно-химического выхода процесса сшивания с ростом величины линейной передачи энергии (ЛПЭ) действующего излучения, поскольку переход от решеточного механизма к межмолекулярным взаимодействиям при неизменной температуре определяется в первую очередь плотностью сшивок. Кроме того, если при

электронном облучении (рис. 1, а) значения λ с дозой при $D > 5$ МГр увеличиваются, то при нейтронном (рис. 1, б) этот рост не обнаружен.

Полученные результаты противоречат данным [8], где указывается на существенный рост радиационно-химического выхода сшивок ПС с увеличением ЛПЭ. Интересно отметить, что, по данным [9], выход сшивания для ПЭ повышается с ростом ЛПЭ, а по данным [8] — остается неизменным. Такое расхождение еще раз подчеркивает необходимость тщательного исследования зависимости радиационных эффектов в полимерах от ЛПЭ излучения.

Если наша модель радиационного изменения λ в ПС справедлива, то следует ожидать максимальных низкотемпературных эффектов λ в области 100 К.

Зависимости $\rho = f(D)$, представленные на рис. 2, указывают на рост плотности с дозой, составляющий во всем диапазоне облучения 0,7—1,1%. Минимум ρ в области 1—2 МГр, наблюдаемый при всех температурах, статистически достоверен, но затруднителен для объяснения с позиций структурных превращений, если учесть превалирующий характер сшивания в ПС.

Как указывалось выше, коэффициент объемного расширения α (рис. 3) в пределах $\pm 10\%$ не зависит от поглощенной дозы при D вплоть до 50 МГр. Из уравнения Грюнайзена [6]

$$\alpha = \gamma \frac{C_v}{VK_t},$$

где γ — параметр Грюнайзена, C_v — теплоемкость при постоянном объеме, V — объем, K_t — изотермический модуль всестороннего сжатия, следует, что $\alpha \sim C_v$. Точнее вместо C_v в уравнение следует подставить часть суммарной теплоемкости, связанной лишь с межцепными колебаниями [6].

По нашим данным [2], в интервале температур 20—80° величина C_v полистирола практически не зависит от дозы излучения. Следовательно (по крайней мере в той же области температур), и α не зависит от дозы, учитывая, что изменение $V \sim 1/\rho$ не превосходит 1%. Более того идентичный характер температурной зависимости теплоемкости [2] и α для облученного ПС свидетельствует, по-видимому, об отсутствии заметного влияния дозы на параметр Грюнайзена.

В то же время, по данным [1], теплоемкость ПС при температуре жидкого гелия уменьшается на 25% для дозы 16 МГр. В связи с обсуждавшимся выше механизмом радиационного изменения λ при низких температурах логично предположить, что это уменьшение связано с внутрицепными колебаниями, а потому оно может не повлиять на величину коэффициента термического расширения, поскольку для полимеров последний связан с межцепными колебаниями.

Тепловое сопротивление $1/\lambda$ для неметаллических кристаллов должно быть пропорционально α^2 [10]. Это следует из того обстоятельства, что тепловое сопротивление для двухатомной модели кристалла определяется квадратом коэффициента ангармоничности, а тепловое расширение — его первой степенью. В рамках применимости модели Френкеля — Ферми к аморфным полимерам становится понятным отсутствие заметной зависимости α от дозы облучения, поскольку максимальное изменение λ (таблица) составляет 17%, что соответствует изменению α на ~8% при погрешности определения последнего $\pm 10\%$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Reese W., Higgins P. J., Rostine G. W. J. Appl. Phys., 1968, v. 39, № 3, p. 1800.
2. Брикман Б. А. Успехи химии, 1983, т. 52, № 5, с. 830.
3. Брикман Б. А., Розман С. И. Измерительная техника, 1983, № 2, с. 29.
4. Брикман Б. А., Розман С. И. Инженерно-физический журнал, 1982, т. 43, № 2, с. 288.
5. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 272.
6. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 60.
7. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977, с. 77.

8. Книжник Е. И., Нечипорук Д. Я., Лаврентович Я. И. Пласт. массы, 1975, № 3, с. 21.
9. Брикман Б. А., Розман С. И. Высокомолек. соед. А, 1984, т. 26, № 6, с. 1159.
10. Новикова С. И. Тепловое расширение твердых тел. М.: Наука, 1974, с. 16.

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

Поступила в редакцию
19.VII.1983

THERMORHYSICAL CHARACTERISTICS OF IRRADIATED POLYSTYRENE

Briskman B. A., Rozman S. I.

Summary

The influence of irradiation by electrons with mixed γ -neutronic radiation on thermoconductivity, density and coefficient of volume expansion of polystyrene has been studied. The marked change of the coefficient of thermoconductivity at low temperatures being attenuated with enhancing of temperature was observed. The model of lattice mechanism of thermoconductivity was proposed taking into account the contribution of intermolecular interactions.