

## ИССЛЕДОВАНИЕ СКОРОСТИ ЗВУКА В НАГРУЖЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНКАХ И ВОЛОКНАХ В ПОЛЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Степанов В. Ф., Миличук В. К., Соловьев В. Н.,  
Лукашов А. В., Меньшов А. Н., Феофанов В. В.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей изменения скорости звука  $C$  в нагруженных ориентированных пленках и волокнах полимеров, находящихся в поле облучения электронного ускорителя [1]. Выбор акустического метода исследования обусловлен высокой чувствительностью акустических параметров полимеров к их структурным изменениям [2, 3].

Исследовали ориентированные пленки и волокна ПВХ, ПЭ, ПА, ПИ, ПС и ПЭТФ. Значения  $C$  определяли на ультразвуковой установке импульсного типа, прототипом которой является устройство, описанное в работе [2]. Измерения проводили на частоте 140 кГц при 293 К. Система нагружения, функционально совмещенная с измерительной ячейкой, позволяла создавать постоянное растягивающее напряжение в образце. В качестве образцов использовали полоски пленок и волокна с площадью поперечного сечения 0,03–0,07 мм<sup>2</sup>. Длина рабочей части образца 40 мм. Абсолютная погрешность в определении скорости звука 0,5%. В ходе эксперимента база измерений была постоянной, поэтому погрешность в определении относительного изменения  $C$  не превышала 0,2%. Погрешность в определении растягивающего напряжения 5%. Мощность дозы электронного облучения с энергией электронов  $\leq 350$  кэВ составляла 1,0–7,5 кГр/с и контролировалась с погрешностью  $\pm 3\%$ . Разогрев образцов толщиной до 0,1 мм под облучением не превышал 1 град. С целью получения акустических характеристик материалов в поле и вне поля облучения последовательно проводили включение и выключение ускорителя и определяли время пробега ультразвукового импульса по образцу. Результаты экспериментальных исследований представлены в виде временных зависимостей скорости звука  $C(t)$ .

На рис. 1 представлены данные по изменению  $C$  в нагруженном ПА-волокне. Вне поля облучения  $C$  увеличивается после приложения нагрузки и через некоторое время принимает стабильное значение. При большей нагрузке происходит дальнейшее возрастание  $C$ . Эта закономерность наблюдается во всех исследованных в работе материалах и связана с ориентацией их в процессе деформирования. Ожидалось, что при включении поля облучения произойдет дополнительное увеличение  $C$  вследствие дополнительной ориентации материала в процессе ускоренной радиационно-стимулированной ползучести. После выключения поля значение скорости звука предполагалось неизменным. Однако при включении облучения  $C$  сначала уменьшалась, затем увеличивалась и достигала стабильного значения (кривая 1). После выключения поля  $C$  резко увеличивалась и принимала стабильное значение, превышающее исходное. Эти эффекты наблюдали также и в последующих циклах включения и выключения ускорителя. При этом обнаруживалась тенденция к росту  $C$ .

Таким образом, ожидаемый эффект возрастания  $C$  при облучении нагруженных образцов действительно наблюдался; однако на него накладывались процессы, приводящие к снижению  $C$ . При малой растягивающей нагрузке, когда эффект ориентации значительно уменьшен (рис. 1, кривая 2), при включении облучения  $C$  также уменьшается, а после прекращения облучения  $C$  увеличивается до прежнего значения. Суммарным эффектом являлось обратимое изменение  $C$  в последовательных циклах включения и выключения ускорителя.

Можно предположить, что наблюдаемые обратимые изменения  $C$  вызваны образованием нестабильных продуктов радиолиза в процессе облучения. Эти продукты могут оказывать на полимерный материал пласти-

фицирующее действие, ослабляющее межмолекулярное взаимодействие. Образующиеся в результате действия ионизирующего излучения активные частицы, ионы, микро- и макрорадикалы могут вызывать ослабление внутрицепного взаимодействия вследствие ослабления химических связей в  $\beta$ -положении к свободному радикалу либо к заряду на полимерной цепи. В связи с этим при увеличении концентрации нестабильных продуктов радиолиза  $C$  уменьшается. Концентрация продуктов радиолиза определяется мощностью поглощенной дозы и в процессе облучения принимает

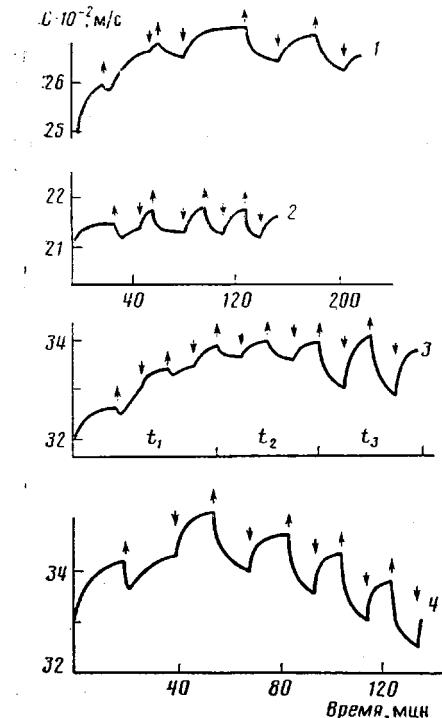


Рис. 1

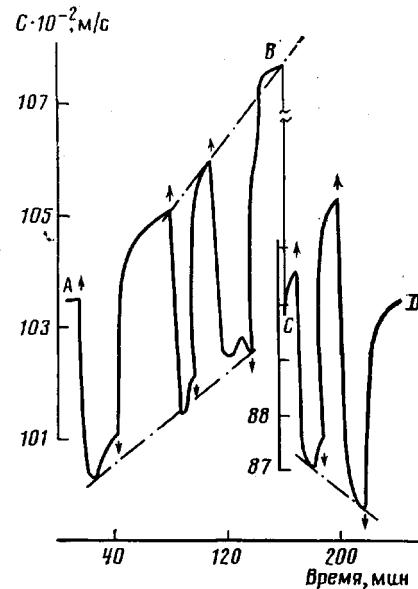


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость скорости звука в нагруженном ориентированном ПА-волокне от времени облучения и времени выдержки после облучения. Исходная кратность вытяжки 6 (1, 2) и 10 (3, 4); растягивающее напряжение 8,8 (2), 88 (1) и 200 мПа (3); мощность дозы облучения 1,25 (3 – в интервале  $t_1$ ), 2,5 (1, 2 и 3 – в интервале  $t_2$ ) и 7,5 кГр/с (3 – в интервале  $t_3$  и 4). Здесь и на рис. 2 стрелка вверх указывает момент начала облучения, стрелка вниз – момент окончания облучения

Рис. 2. Зависимость скорости звука в нагруженном ориентированном ПИ-волокне от времени облучения с мощностью дозы 7,5 кГр/с и от времени выдержки после облучения. Величина растягивающего напряжения 400 (участок А–Б) и 20 мПа (участок С–Д)

некоторое равновесное значение, уменьшение  $C$  в это время прекращается. При прекращении облучения концентрация нестабильных продуктов радиолиза уменьшается вследствие процессов рекомбинации и диффузии в окружающую среду;  $C$  при этом возрастает до исходного значения.

Увеличение мощности дозы облучения приводит к увеличению обратимых изменений  $C$  при равных временах выдержки образца в поле облучения и вне поля (рис. 1, кривая 3). Это свидетельствует о том, что снижение  $C$  при облучении вызвано ослаблением эффективности межмолекулярного и внутримолекулярного взаимодействия, пластификацией материала нестабильными продуктами радиолиза.

Влияние дозы облучения на  $C$  в нагруженном ПА-волокне исследовали при максимальной мощности дозы (рис. 1, кривая 4). Обратимые измене-

ния  $C$  в последовательных циклах включения и выключения ускорителя наблюдаются вплоть до доз облучения, вызывающих разрушение нагруженного материала. На начальной стадии облучения суммарным эффектом является возрастание  $C$  вследствие процессов радиационно-стимулированной ориентации. При дальнейшем облучении наблюдается тенденция к уменьшению  $C$ , что может быть обусловлено процессами радиационной деструкции материала.

На рис. 2 представлены значения  $C$  в нагруженном высокоориентированном ПИ-волокне. Здесь также происходят обратимые изменения  $C$  в последовательных циклах включения и выключения облучения. Суммарное возрастание  $C$  обусловлено ускорением процессов ориентации в нагруженном ПИ под действием ионизирующего излучения. Когда в процессе облучения образца уменьшали воздействующую на него механическую нагрузку, происходило общее снижение  $C$  в результате радиационно-стимулированной обратной ползучести. Обратимый характер изменения  $C$  в периоды включения и выключения ускорителя при этом сохранялся.

Уменьшение  $C$  при облучении и последующее ее возрастание вне поля наблюдали также в нагруженных ориентированных пленках ПВХ, ПЭ, ПК и в волокна ПЭТФ. Изменение  $C$  в ПВХ находилось в пределах 75—100 м/с при мощности дозы 2,5 кГр/с и 175—250 м/с при мощности дозы 7,5 кГр/с, что составляет 5—6 и 11—15% от исходного значения. Для других исследованных материалов величина обратимых изменений  $C$  находилась в тех же пределах. При акустических исследованиях нагруженной ориентированной пленки ПС обратимые изменения  $C$  малы и составляли 1% от исходного значения. В отличие от остальных исследованных в работе полимеров радиационная деструкция ПС идет с низким радиационно-химическим выходом водорода. Других продуктов деструкции (газообразных) не образуется [4]. Вследствие малой концентрации продуктов радиолиза в ПС эффекты пластификации в нем не проявляются, и соответственно  $C$  не уменьшается.

Следует отметить, что наблюдавшиеся в работе обратимые изменения  $C$  при облучении не могут быть объяснены радиационным разогревом материалов. По нашим экспериментальным данным, температурные градиенты  $C$  в интервале 293—310 К составили для ПА 8,5—9,0; ПИМ — 5,2; ПВХ — 14,0; ПЭ — 9,5; ПК — 4; ПС — 1,0; ПЭТФ — 5,5 м/с·град. Разогрев образцов под облучением не превышал 1 град, поэтому изменения  $C$  за счет колебаний температуры <0,9% исходного значения.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Малаев В. В., Степанов В. Ф. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 5. С. 414.
2. Перепечко И. И. Акустические методы исследований полимеров. М., 1973. С. 296.
3. Лукашов А. В., Соловьев В. Н., Феофанов В. В., Перепечко И. И. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 9. С. 698.
4. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник/Под ред. Милинчука В. К., Тупикова В. И. М., 1986. С. 272.

Московский инженерно-строительный  
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию  
10.IX.1987