

cal properties of cover and receiver, which have wave dispersion of relaxation type are investigated. The frequency characteristics of wave reflection of translucenced thermo receiver's radiation with its optical properties and selective thicknesses of cover's layer are analyzed.

УДК 541.15

Изменение теплофизических характеристик полимерных материалов под действием γ -облучения

Часть I. Удельная теплоемкость

A. A. Коптелов, С. Г. Жиров, Ю. М. Милёхин

Федеральный центр двойных технологий "Союз", Московская обл., г. Дзержинский

Приведены результаты определения эффективной удельной теплоемкости C_p полимерных материалов в ходе непрерывного γ -облучения и в режиме постэффекта (непосредственно после облучения). Показано, что наблюдаемые отличия C_p от исходных значений теплоемкости C_{p0} для необлученных образцов обусловлены протеканием в исследуемых полимерах ряда радиационно-инициированных экзотермических реакций ("исчезновение" двойных связей, рекомбинация накопленных радикалов и др.). После отжига или длительного хранения существенные различия между C_p и C_{p0} характерны в основном для полимеров, степень кристалличности которых изменяется в ходе облучения.

Исследование теплофизических свойств полимеров, подвергающихся воздействию ионизирующих излучений, может дать ценную информацию о протекающих в них структурных превращениях и позволяет количественно охарактеризовать параметры радиационно-химических процессов (РХП) [1–9]. В настоящей работе приведен анализ результатов экспериментального исследования влияния γ -излучения относительно низкой интенсивности (мощность поглощенной дозы $N \sim 0,5$ Гр/с) на удельную теплоемкость некоторых полимерных материалов.

Теплоемкость полимерных диэлектриков определяется интегральным спектром фононов и по этой причине в значительной мере не является структурно-чувствительным свойством [10]. Это обстоятельство приводит к тому, что для многих полимеров даже при относительно больших поглощенных дозах излучения ($D \sim 1000$ кГр) изменения теплоемкости, имеющие необратимый характер, не превышают разброса ее значений, полученных в различных лабораториях на одних и тех же необлученных образцах [11] (по оценкам [10], этот разброс составляет 1–3 %). Иначе обстоит дело при измерении теплоемкости непосредственно в ходе облучения и сразу после его окончания. В этих случаях уместно говорить о некоторых "эффективных" значениях теплоемкости, включающих в себя существенную "обратимую" составляющую [5], определяемую тепловыми эффектами ради-

ционно-инициированных реакций. Сравнение теплоемкости, измеренной в этих условиях, с ее значениями для необлученных образцов позволяет не только определить интегральную величину тепловых эффектов РХП, но и уточнить кинетику их протекания [6–9].

Приведенные ниже результаты измерения теплоемкости во время и после облучения получены на промышленных образцах полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полиметилметакрилата (ПММА), политетрафторэтилена (ПТФЭ) и эластомеров на основе этилен-пропиленового (СКЭПТ), бутадиен-нитрильного (СКН) и фторсодержащего (СКФ) каучуков.

Измерения удельной теплоемкости C_p непосредственно в ходе облучения ПЭНП, ПММА и ПТФЭ дозами $D \sim 10$ кГр были проведены методом, изложенным в работах [12, 13]. Исследуемые образцы в форме цилиндров (длина 80 мм, диаметр 35 мм) нагревали в адиабатическом калориметре за счет поглощения γ -излучения. По аналогии с классическим определением удельной теплоемкости при постоянном давлении в работе [12] введено определение ее эффективного значения в поле излучения

$$C_p = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta D}{\Delta T} \right)_p ,$$

где ΔT — подъем температуры облучаемого материала при поглощении им дозы ΔD .

При постоянной мощности дозы $\Delta D = N\Delta t$, где Δt — время облучения. Подъем температуры ΔT здесь определяется как диссипацией энергии излучения, поглощенной единицей массы полимера, так и тепловыми эффектами протекающих в нем радиационно-химических реакций. Изменения удельной теплоемкости ПЭНП, ПММА и ПТФЭ, ранее не подвергавшихся облучению (которую мы в дальнейшем обозначаем как C_{p0}), проводили в том же калориметре известным методом периодического ввода тепла [14] от электронагревателя, размещаемого в образцах. Этим же методом определена удельная теплоемкость некоторых образцов после их предварительного облучения дозами D_{pr} .

Располагая зависимостями $C_{p0}(T)$ и $C_p(T)$, измеренными, соответственно, в отсутствие и в процессе действия излучения, можно рассчитать тепловой эффект РХП в диапазоне температур от T_0 до T [12]

$$Q_{exp} = \int_{T_0}^T (C_p - C_{p0}) dT. \quad (1)$$

Удельная теплоемкость ПТФЭ после облучения была определена методом ДСК (использован сканирующий калориметр ДСМ-2). Зависи-

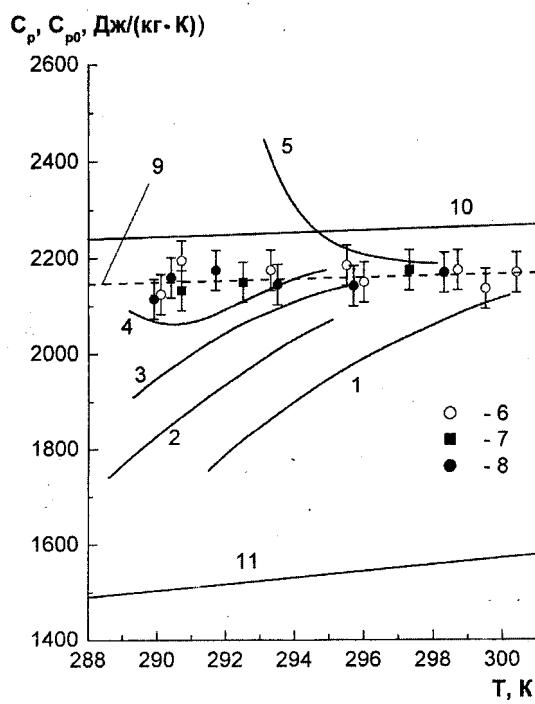
мости $C_{p0}(T)$ для необлученных образцов эластомеров и $C_p(T)$ после их облучения ($D \leq 1$ МГр) были получены одним из методов монотонного режима [15] (одномерная геометрия, постоянный тепловой поток на границе "бесконечной" пластины толщиной 4 мм).

Зависимости $C_{p0}(T)$, найденные вне поля облучения для исходных образцов ПЭНП и ПММА и образцов, предварительно облученных дозами D_{pr} , а также $C_p(T)$, полученные непосредственно в ходе их γ -облучения (^{60}Co), приведены на рис. 1. Мощность поглощенной дозы N составляла $\sim 0,5$ Гр/с.

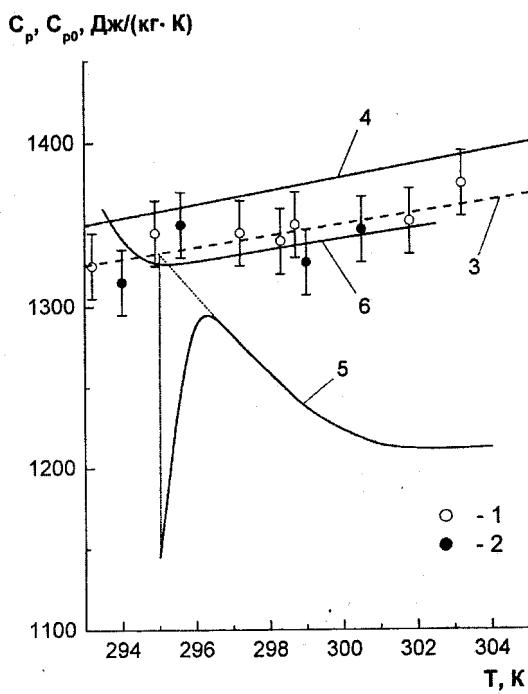
Статистический анализ полученных данных показал, что различия между сериями измерений удельной теплоемкости вне поля излучения исходных (C_{p0}) и облученных ранее дозами D_{pr} до 300 кГр (C_p) образцов ПЭНП (см. рис. 1, a) статистически незначимы. Совместная обработка всех измерений вне облучения в диапазоне 290—300 К приводит к следующей линейной зависимости C_{p0} , Дж/(кг·К¹) от T (К):

$$C_{p0}(T) = A_1 + B_1 T, \quad (2)$$

где $A_1 = 1638$ Дж/(кг¹·К¹); $B_1 = 1,764$ Дж/(кг·К²).



a



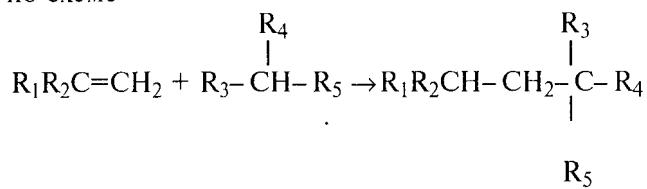
b

Рис. 1. Зависимость от температуры удельной теплоемкости:

a — C_p (1—5, 7, 8) и C_{p0} (6, 9—11) ПЭНП при D_{pr} , равных 0 (1, 2, 6, 10, 11), 10 (3), 20 (4, 7) и 300 (5, 8) кГр; 9 — линейная аппроксимация данных 6, 7, 8 соотношением (2); 10, 11 — данные работы [10] для полностью аморфного (10) и полностью кристаллического (11) полиэтилена;
б — C_{p0} (1, 3, 6) и C_p (2, 4, 5) ПММА при D_{pr} , равных 0 (1, 4) и 100 кГр (2, 5); 3 — линейная аппроксимация данных 1, 2 соотношением (3); 6 — данные работы [10]

Среднее отклонение полученных таким образом значений C_{p0} от приведенных в работе [10] для полностью аморфного полиэтилена (см. прямую 10 на рис. 1, *a*) не превышает 2,5 %. Теплота плавления исследованного ПЭНП, найденная методом ДСК, практически не зависит от поглощенной дозы при $D \leq 300$ кГр, что свидетельствует о неизменности содержания кристаллической фазы в исследуемых образцах, составляющего ~10 мас. %. Ниже измеренные значения C_p сравниваются с C_{p0} , рассчитанными по формуле (2). Практически в течение всего времени облучения в калориметрических опытах по определению C_p образцов ПЭНП с D_{pr} , равными 0, 10 и 20 кГр, $C_p < C_{p0}$, что соответствует выделению тепла при облучении. При $D_{pr} = 300$ кГр $C_p > C_{p0}$, т. е. наблюдается поглощение тепла.

При облучении образцов с $D_{pr} = 0$ дозой $D = 16$ кГр экспериментальное значение тепловыделения (Q_{exp}) достигает ~1600 Дж/кг. Наиболее вероятной причиной наблюдаемых экзотермических эффектов является, по-видимому, протекание реакций "исчезновения" виниловых и винилиденовых двойных связей [8] по схеме



С ростом D_{pr} по мере расходования этих связей доминирующими становятся эндотермические реакции деструкции, сшивания (с отрывом водорода) и образования трансвиниленовых двойных связей. Вводя поправку на тепловые эффекты этих реакций в экспериментально найденный тепловой эффект Q_{exp} , можно рассчитать количество ненасыщенных связей в исследуемом полимере. Такой расчет, проведенный для ПЭНП в работе [8], привел к удовлетворительному согласованию с имеющимися литературными данными [16].

Предварительное облучение ПММА (см. рис. 1, *b*) дозами до 100 кГр также не приводит к существенному изменению его теплоемкости, измеренной вне поля γ -излучения. Совместная обработка результатов измерения C_{p0} для необлученных и C_p для предварительно облученных образцов ПММА дает следующую температурную зависимость для исследуемого ПММА (C_{p0} — Дж/(кг¹·К¹), T — К) в диапазоне от 293 до 305 К (см. прямую 3 на рис. 1, *b*):

$$C_{p0}(T) = A_2 + B_2 T, \quad (3)$$

где $A_2 = 278,4$ Дж/(кг¹·К¹); $B_2 = 3,574$ Дж/кг¹·К².

Действие γ -излучения на исходные образцы ПММА сопровождается выделением тепла.

В момент начала облучения C_p (см. прямую 4 на рис. 1, *b*) меньше C_{p0} на ~14 %. Основным процессом, ответственным за тепловыделение на начальной стадии облучения (до максимума на кривой 4, соответствующего $D \sim 1,5$ кГр), является окисление полимера растворенным кислородом, приводящее к образованию пероксицидов [6]. Тепловой эффект этого процесса численно равен площади криволинейного треугольника, ограниченного на рис. 1, *a* восходящей ветвью кривой 4 и пунктирными линиями, и составляет -100 ± 15 Дж на 1 кг полимера. Параллельно с окислением в ПММА с момента начала облучения протекает процесс дополимеризации остаточного мономера, содержание которого в промышленных образцах может превышать 3 % [17]. При $D > 1,5-2,0$ кГр (правее максимума на кривой 4) именно этот процесс приводит к дальнейшему тепловыделению [7]. Тепловой эффект Q_{exp} , соответствующий дозе $D = 11$ кГр и определенный по площади между прямой 4 на рис. 1, *b* (включая экстраполированный к начальной температуре $T_0 = 295$ К участок, выделенный пунктиром) и прямой 3, составляет -950 ± 80 Дж/кг.

Процессы дополимеризации остаточного мономера и окисления растворенным кислородом являются доминирующими при облучении ПММА. Результаты измерений C_p и C_{p0} позволили уточнить термокинетику протекания РХП в этом полимере [6, 7].

Зависимость теплоемкости ПТФЭ от дозы D , поглощенной в ходе облучения, и от D_{pr} исследована в работе [9]. При облучении исходных образцов в температурном диапазоне 285–308 К $C_p < C_{p0}$, что (как в ПЭНП и ПММА) соответствует выделению тепла. При $D = 15$ кГр тепловой эффект, найденный по формуле (1), равен ~ -5000 Дж/кг. Этот тепловой эффект обусловлен повышением степени кристалличности ПТФЭ в ходе его облучения [9]. В результате кристаллизации теплоемкость ПТФЭ после предварительного облучения даже относительно небольшими дозами существенно и необратимо изменяется. На рис. 2 приведены температурные зависимости удельной теплоемкости исходных и облученных дозой 30 кГр образцов ПТФЭ, полученные вне поля γ -излучения (оценка степени их кристалличности ψ по теплоте плавления составляет ~20 и ~60 %, соответственно). Кривые 1 и 3 для образцов, не подвергавшихся плавлению, хорошо воспроизводятся в последующих опытах, в том числе проведенных с интервалом в 6 мес (образцы хранились при $T = 298 \pm 2$ К). После плавления плотность ρ и степень кристалличности ψ необлученных образцов уменьшаются, а их теплоемкость несколько возрастает. Плотность облученных образцов ПТФЭ после плавления увеличивается, степень кри-

сталличности практически не изменяется, теплоемкость уменьшается. Аддитивность вкладов в C_p и ρ аморфной и кристаллической фаз (свойства которых определяются путем экстраполяции [10]) для ПТФЭ, закристаллизованного под действием γ -излучения, не соблюдается.

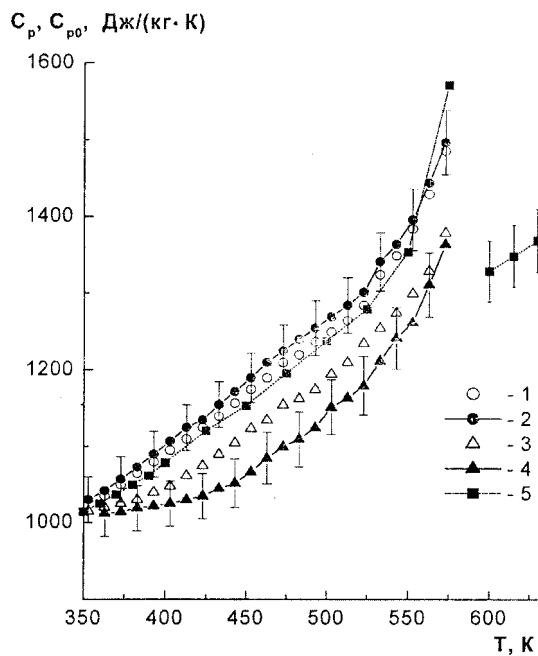


Рис. 2. Зависимость удельной теплоемкости ПТФЭ от температуры:

1, 2 — необлученные образцы (C_{p0}); 3, 4 — образцы, облученные дозой 30 кГр (C_p); 5 — данные работы [10]. Кривые 2, 4 получены на образцах, расплавленных и охлажденных до комнатной температуры со скоростью 0,1 К/с

Температурные зависимости удельной теплоемкости облученных и необлученных эластомеров приведены на рис. 3. В пределах погрешностей измерений ($\sim 3\%$) значения C_p при $D_{pr} = 10-100$ кГр совпадают с C_{p0} . При $D_{pr} = 1000$ кГр наблюдаются значительные отклонения зависимостей $C_p(T)$ облученных образцов на основе СКЭПТ и СКФ (см. кривые 1' и 2' на рис. 3) от исходных (кривые 1 и 2), достигающие при $T = 473$ К, соответственно, 14 и 28 %. Кривая $C_p(T)$, облученной такой же дозой резины на основе СКН, практически не отличается от исходной. В повторных опытах с теми же образцами резин № 1 и 2, проведенных сразу после первых опытов, величины $C_p(T)$ практически восстанавливаются до значений, соответствующих необлученным образцам (см. кривые 1'' и 2''). Наблюданное уменьшение C_p облученных резин на основе СКЭПТ и СКФ не является, таким образом, необратимым, а вызвано выделением в них при первом нагреве определенного количества тепла Q , приблизительно равного площадям, ограниченным соответственно кривыми 1', 1'' и 2', 2'' на рис. 3. Интегрирование в пределах от $T \approx 370$ до 473 К приводит к значениям

$Q = -(19 \pm 3)$ кДж/кг (эластомер на основе СКЭПТ) и $Q = -(23 \pm 3)$ кДж/кг (эластомер на основе СКФ). В образцах, хранившихся в течение 6 мес при (298 ± 2) К, абсолютные значения этих тепловых эффектов уменьшаются в 1,5—2 раза.

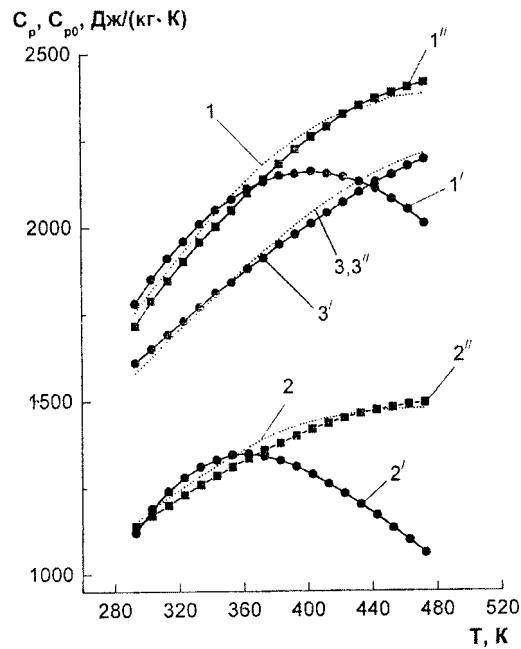
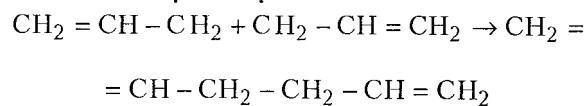


Рис. 3. Зависимость удельной теплоемкости необлученных (C_{p0}) и облученных (C_p) резиновых смесей на основе каучуков СКЭПТ (1, 1', 1''), СКФ (2, 2', 2'') и СКН (3, 3', 3'') от температуры:

1, 2, 3 — $D = 0$; 1', 2', 3' — $D = 1000$ кГр (первый опыт); 1'', 2'', 3'' — $D = 1000$ кГр (повторный опыт)

Одной из вероятных причин тепловыделения, наблюдаемого при прогреве образцов, облученных относительно высокими дозами, является рекомбинация образовавшихся при радиолизе макрорадикалов, стабильных при комнатных температурах. В случае СКЭПТ это, скорее всего, аллильные макрорадикалы, которые гораздо устойчивее алкильных. Оценка теплоты рекомбинации (ΔH_R) на примере реакции



приводит к значению ~ -92 кДж на 1 моль радикалов (этот оценка справедлива и для больших радикалов). Величина ΔH_R для фторалкильных радикалов, очевидно, равна половине энергии связи С — С в перфторуглеродах, взятой с обратным знаком, т. е. в среднем составляет ~ -183 кДж на 1 моль радикалов.

По известным Q и ΔH_R можно рассчитать концентрацию (W) радикалов в резинах и их выход (G_R) в каучуках СКЭПТ и СКФ: $W = Q/\Delta H_R$;

$G_R = 100 Q N_A / (D \Delta H_R X)$, где N_A — число Авогадро, X — массовая доля каучука, доза D выражена в эВ/кг. Однако по приведенным выше значениям Q мы можем найти лишь оценку снизу для истинных W и G_R . Действительно, как видно из рис. 3, разность теплоемкостей исходных и облученных дозой 1000 кГр образцов резин № 1 и 2 растет вплоть до 473 К, т. е. измеренный тепловой эффект Q — лишь часть общего тепловыделения: вероятно, за время прогрева до 473 К не все радикалы успевают рекомбинировать; этот процесс продолжается в ходе охлаждения образцов до $T = 293$ К и последующего хранения. Для определения суммарного теплового эффекта рекомбинации необходимо расширить температурный диапазон исследований. Тем не менее даже минимальные расчетные значения W (0,21 моль/кг в резине № 1 и 0,12 моль/кг — в резине № 2) оказываются очень высокими. Столь значительные концентрации радикалов экспериментально наблюдались лишь при облучении н-гептана ($T = 77$ К, $N = 30$ Гр/с, $D = 8500$ кГр) в работе [3], где получено значение $W = 2,0$ моль/кг, что в расчете на $D = 1000$ кГр (при неизменном выходе G_R) соответствует $W > 0,24$ моль/кг. Причина отсутствия тепловыделения при прогреве облученной резины на основе СКН заключается, по-видимому, в высокой ненасыщенности данного каучука; рекомбинация радикалов в этой резине, скорее всего, полностью завершается к моменту начала ее прогрева.

Таким образом, анализ различий между истинной теплоемкостью полимеров и их "эффективной" теплоемкостью, измеренной в ходе облучения и в режиме постэффекта, позволяет получить дополнительную информацию о характере протекающих в них радиационно-химических процессов. Применительно к техническим приложениям учет изменений теплоемкости,

вызванных радиационным воздействием, позволяет определить истинный уровень максимально возможного разогрева элементов полимерных конструкций, соответствующий заданной поглощенной дозе ионизирующего излучения.

Л и т е р а т у р а

- Баркалов И. М., Кирюхин Д. П.// Химия высоких энергий. 1993. Т. 27. № 1. С. 7.
- Кирюхин Д. П.// Там же. 2001. Т. 35. № 1. С. 3.
- Баркалов И. М., Кирюхин Д. П.// Там же. 1991. Т. 25. № 3. С. 195.
- Бриксман Б. А.// Успехи химии. 1983. Т. 52. Вып. 5. С. 830.
- Радиационная стойкость органических материалов: Справочник/ Под ред. В. К. Милинчука, В. И. Тупикова. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 272 с.
- Карязов С. В., Зеленев Ю. В., Коптелов А. А.// Междунар. науч.-техн. конф. "Современные научноемкие технологии и перспективные материалы текстильной и легкой промышленности (Прогресс—2002)": Сб. матер. — Иваново, 2002. С. 219.
- Карязов С. В., Коптелов А. А.// Доклады Академии наук. 2002. Т. 384. № 1. С. 68.
- Коптелов А. А., Карязов С. В., Шленский О. Ф.// Там же. Т. 382. № 3. С. 353.
- Коптелов А. А., Карязов С. В., Шленский О. Ф.// Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 3. С. 185.
- Вундерлих Б., Баур Г. Теплоемкость линейных полимеров. — М.: Мир, 1972. — 240 с.
- Махлис Ф. А. Радиационная физика и химия полимеров. — М.: Атомиздат, 1972. — 328 с.
- Коптелов А. А.// Приборы и техника эксперимента. 2003. № 3. С. 157.
- Коптелов А. А.// Оборонный комплекс — научно-техническому прогрессу России. 2000. № 4. С. 121.
- Скуратов С. М., Колесов В. П., Воробьев А. Ф. Термохимия. Часть 2. — М.: Изд-во МГУ, 1966. — 436 с.
- Платунов Е. С. Термодифизические измерения в монотонном режиме. — М.: Энергия, 1973. — 186 с.
- Энциклопедия полимеров. Т. 3. — М.: Советская энциклопедия, 1977. — 1150 с.
- Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К.// Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 5. С. 404.

Статья поступила в редакцию 21 сентября 2004 г.

The changes of thermophysical properties of polymer materials under γ -irradiation

Part I. The heat capacity

A. A. Koptelov, S. G. Zhirov, Yu. M. Milekhin

SOYUZ Federal Center of Dual-Use Technologies, Dzerzhinsky city, Moscow region, Russia

Specific heats (C_p) of PMMA, PTFE, PE and some rubbers were measured by different calorimetric methods both immediately in the course of γ -irradiation of samples and after their irradiation. In the course of irradiation the heat capacity of polymer is a function of rate of radiation-induced reactions. Specific heats of polymer samples (PMMA, PTFE, PE) with no radiation history, C_{p0} , differs from C_p (as a rule, $C_p < C_{p0}$ at doses $D \leq 30$ kGy). These differences are due to exothermic reactions in polymers under irradiation (such as "disappearance" of double bonds, crystallization, etc.). It was found that specific heats of rubbers measured after samples irradiation at $T > 373$ K are also less than C_{p0} . It is possible that in this case observed heat evolution is due to macroradicals recombination reaction. The differences of C_p from C_{p0} disappears after samples heating to 473 K. The changes of heat capacity of PTFE after irradiation are immune from the influence of temperature up to 600 K.