

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

А.Д. Насонов

Установлено [1,2], что модификация сетчатых полимеров под действием γ -облучения может существенно улучшить их эксплуатационные свойства. Однако акустические свойства таких полимеров изучены мало, а сведения о влиянии радиации на степень поперечного сшивания весьма противоречивы.

Целью данной работы было выяснить, каким образом γ -облучение влияет на структуру, акустические свойства и релаксационные процессы сетчатых полимеров.

В качестве объектов для исследования были использованы сополимеры ненасыщенных полиэфиров на основе малеинового ангидрида и окиси пропилена со стиролом (соотношение полиэфира к стиролу - 70:30, степень изомеризации равнялась нулю, то есть в полиэфире отсутствовали транс-изомеры). Отвержденные сополимеры были подвергнуты γ -облучению (Co^{60}) дозами 0,15 и 0,25 МГр при комнатной температуре. Выбор сравнительно небольших доз (0,15-0,25 МГр) был обусловлен тем, что основные процессы сшивки в такого рода полимерах идут при небольших дозах [3].

Вязкоупругие свойства сополимеров - динамический модуль сдвига G и тангенс угла механических потерь $tg\delta$ - изучались методом свободных крутильных колебаний на полуавтоматическом обратном крутильном маятнике [4]. Но этим данным рассчитывалась низкочастотная скорость сдвиговых

волн $C_t = \sqrt{\frac{G'}{\rho}}$ (ρ - плотность полимера).

Измерения были проведены в интервале температур $77 \div 423^\circ\text{K}$, частота колебаний при этом изменялась примерно от 1,45 до 0,16 Гц. Относительная погрешность при измерении динамического модуля сдвига была не более 4%, а для $tg\delta$ не превышала 8%. Для исследования отбирались по четыре образца с каждой степенью облучения. В пределах указанных выше погрешностей

экспериментальные данные хорошо воспроизводились. Все исследованные образцы представляли собой прямоугольные полоски, которые имели размеры $100 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$.

Так как проведенные нами измерения охватывали область хорошо развитого высокоэластического состояния (плато высокоэластичности), то это позволило нам из акустических измерений рассчитать степень поперечного сшивания (ν).

Оказалось, что при увеличении дозы облучения степень поперечного сшивания существенно увеличивается. Например, необлученный сополимер ненасыщенного полиэфира имел $\nu = 13 \cdot 10^{-4}$ моль/см³, в то время как образец, получивший дозу облучения 0,15 МГр, имел $\nu = 19,2 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. у образца, облученного дозой 0,25 МГр, $\nu = 22 \cdot 10^{-4}$ моль/см³. Таким образом, γ -облучение приводило к радиационной сшивке исходного сополимера.

Было установлено, что облученные сополимеры, имевшие различную степень поперечного сшивания, обнаруживают "аномальную" зависимость скорости звука от ν в области стеклообразного состояния (см. рисунок 1).

Так ниже 253°K скорость звука в необлученном сополимере оказалась выше, чем в таком же сополимере, получившем дозу 0,25 МГр. несмотря на то, что последний имел в два раза большую степень поперечного сшивания. Выше 253°K наблюдается нормальная зависимость скорости звука от ν (при увеличении ν скорость звука возрастает). Эти результаты хорошо согласуются с высказанными ранее [5] предположениями о том, что "аномальная" зависимость скорости звука от степени поперечного сшивания должна наблюдаться для большинства сетчатых полимеров. Это явление вызвано тем, что частые поперечные мостики препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры, что приводит к уменьшению эффективности межмолеку-

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА АКУСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СЕТЧАТЫХ ПОЛИМЕРОВ

лярного взаимодействия в стеклообразном состоянии.

Из рисунка 2 видно, что увеличение степени поперечного сшивания в результате радиационной сшивки уменьшает интенсивность главного релаксационного максимума

наблюдаемого на температурной зависимости $tg\delta$ в области перехода из стеклообразного в высокоэластическое состояние (см. таблицу 1).

Таблица 1

Доза облучения, МГр	ρ г/см ³	$\nu \cdot 10^4$ моль/см ³	T_c °К	T_{max} °К	$tg\delta_{max}$
Исходная	1,174	13	254	313	1,4
0,15	1,184	19,2	280	323	0,9
0,25	1,182	22	313	338	0,8

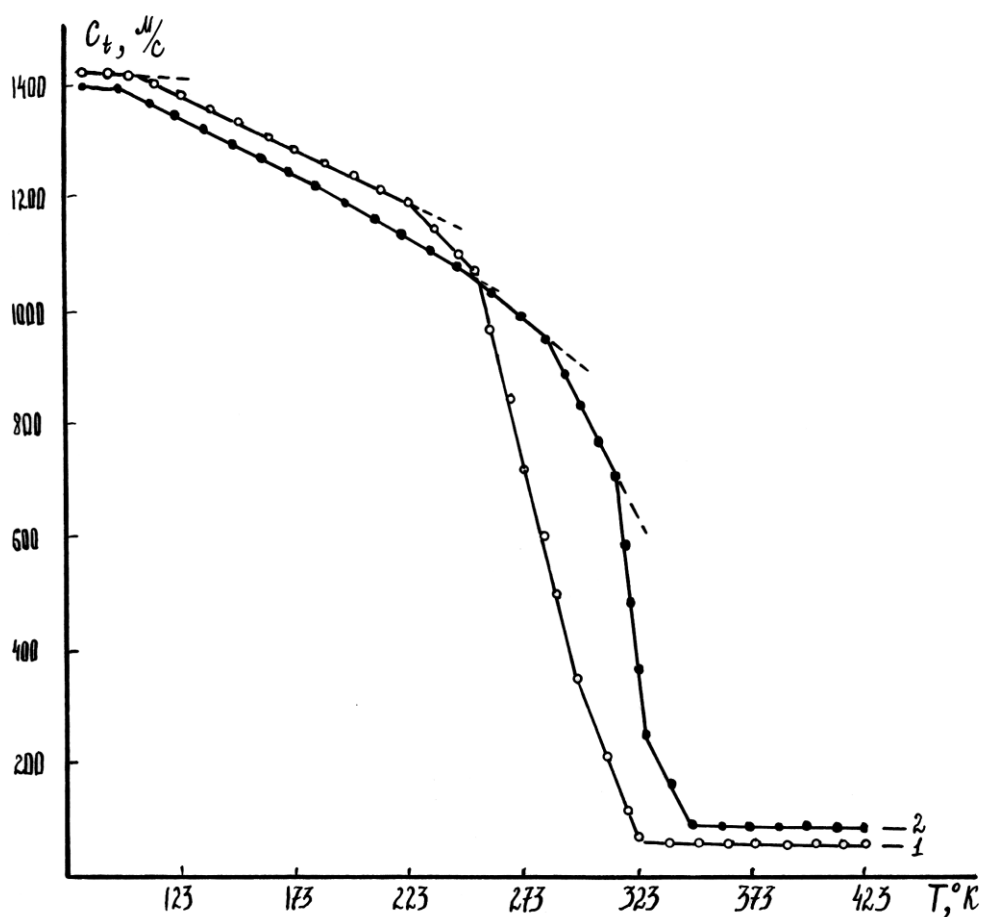


Рисунок 1 – Температурная зависимость низкочастотной скорости сдвиговых волн при γ -облучении 1 – исх.; 2 – облученный дозой 0,25 МГр

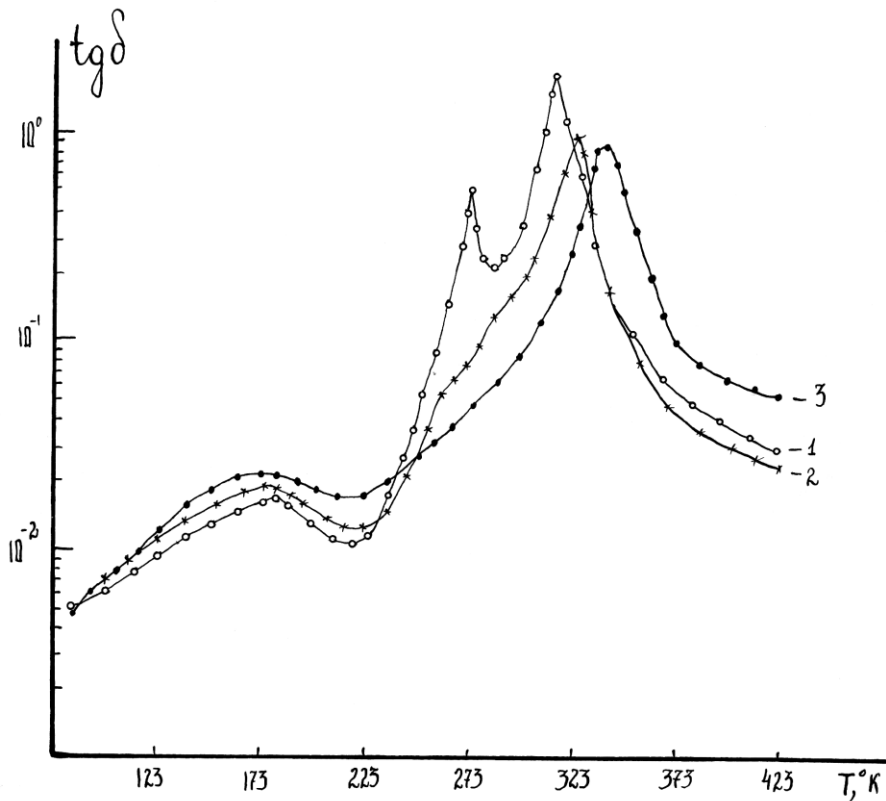


Рисунок 2 – Зависимость $tg\delta = f(T)$ для различных доз γ -излучения 1 – исходный; 2 – 0,15 МГр; 3 – 0,25 МГр

В образце, получившем дозу 0,25 МГр, температура главного релаксационного максимума (T_{max}) смещается в сторону высоких температур (см. рисунок 2 и таблицу 1). Заметим, что изложенные выше факты типичны для ряда многих сетчатых полимеров при увеличении ν .

Било установлено, что у всех исследованных полимеров на температурной зависимости скорости звука (рисунок 1) наблюдаются по крайней мере два температурных перехода в главной релаксационной области. Известно [2], что скорость звука в полимерах линейно зависит от температуры и лишь при изменении характера молекулярного движения изменяется температурный коэффициент скорости звука $\frac{\Delta C_t}{\Delta T}$. Двойной температурный переход, обнаруженный нами на температурной зависимости скорости звука, по-видимому, обусловлен двумя уровнями надмолекулярной организации, ко-

торая реализуется в исследованных нами сетчатых аморфных полимерах. Более низкотемпературный излом, который в необлученном образце наблюдается при $T=231^\circ\text{K}$, обусловлен размораживанием сегментального движения в неупорядоченных областях. Более высокотемпературный излом на графике $C_t = f(t)$, который у необлученного образца наблюдается при $T=254^\circ\text{K}$, видимо, обусловлен размораживанием сегментального движения в более упорядоченных областях. Двойной температурный переход в области стеклования проявляется и на температурной зависимости тангенса угла механических потерь (рисунок 2). Это особенно хорошо видно у образца, получившего дозу 0,15 МГр.

Интересной особенностью исследованных нами полимеров является то, что в области стеклообразного состояния механические потери возрастают при увеличении степени поперечного сшивания, вызванного радиацией. В то же время, хорошо известно, ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК №2 (ч. 2) 2005

что максимумы тангенса угла механических потерь, наблюдаемые в области стеклообразного состояния, обусловлены размораживанием молекулярной подвижности локального типа. Таким образом из графиков, приведенных на рисунке 2, следует, что молекулярная подвижность и обусловленные ею механические потери в образцах, подвергнутых радиационной сшивке, возрастают. Этот результат хорошо согласуется с "аномальным" влиянием степени поперечного сшивания на скорость сдвиговых волн ниже T_c (рисунок 1) и подтверждает высказанное ранее предположение о том, что частые поперечные сшивки уменьшают эффективность межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии.

В целом проведенное исследование позволило оценить влияние γ -облучения на структуру и акустические свойства сетчатых полимеров. Полученные данные могут быть использованы для прогнозирования работоспособности ненасыщенных полиэфиров в широком интервале температур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Л.Н. Седов, З.В. Михайлова. Ненасыщенные полиэферы, Химия, М., 1977 г.
2. И.И. Перепечко. Акустические методы исследования полимеров, Химия, М., 1973 г.
3. Ю.С. Деев, З.Г. Загородская, Л.Н. Седов, Д.М. Филиппенко, Е.А. Хромова. Радиационное отверждение ненасыщенных полиэфиров. Пласт.массы, 1976, №7, 35-36.
4. И.И. Перепечко, О.В. Старцев. Исследование молекулярного движения и релаксационных процессов в полисульфоне и поликарбонате методом сводных крутильных колебаний. Акуст.ж. 1974, 20, 5, 755-760.
5. А.Д. Насонов, И.И. Перепечко. Аномальное влияние степени поперечного сшивания на акустические свойства сетчатых полимеров. Доклады IX Всесоюзной акустической конференции, 1977, 111-113.

Барнаульский государственный педагогический университет