

УДК 678.652:539.123.04

Исследование структуры и свойств прозрачных меламинаформальдегидных полимеров в условиях радиационного старения

В.В. Лебедев¹, В.Л. Авраменко¹, В.А. Киселёв²

¹Национальный Технический Университет «Харьковский политехнический Институт»
21, ул. Фрунзе, Харьков, 61002, Украина

²Национальный научный центр Харьковского физико-технического института
1, ул. Академическая, Харьков, 61108, Украина

Проведены исследования по определению радиационной стойкости прозрачных к видимому свету и свету собственной люминесценции меламинаформальдегидных полимеров для сцинтилляционной техники. В качестве показателей оценки радиационной стойкости использовали: светопропускание, интенсивность люминесценции, потерю массы и ударную вязкость образцов полимеров. Также были исследованы структурные изменения морфологии, которые происходят в меламинаформальдегидных полимерах под действием ионизирующего излучения.

Развитие атомной энергетики, исследование космического пространства, применение радиоактивных изотопов в химии, биологии и медицине требуют точных методов регистрации ионизирующих излучений. Одним из наиболее перспективных методов является сцинтилляционный, который заключается в трансформации энергии ионизирующего излучения в материале детектора (сцинтиллятора) в световую.

Наряду с неорганическими кристаллами, широко применяются пластмассовые сцинтилляторы, включающие в себя полимерную основу и различные органические флуоресцирующие добавки. Использование полимеров в качестве основы пластмассовых сцинтилляторов определяется их высокой прозрачностью к видимому свету и свету собственной люминесценции, а также способностью к преобразованию энергии электронного возбуждения в световую, что обуславливается наличием в элементарном звене полимера сопряженных связей. В качестве полимерной основы пластмассовых сцинтилляторов в настоящее время широко применяются такие полимеры как полистирол и его производные, полиметилметакрилат, поливинилкарбазол и др.

Важной эксплуатационной характеристикой пластмассовых сцинтилляторов является радиационная стойкость – способность материала сохранять свои свойства в условиях нахождения в поле ионизирующего излучения. Радиационная деструкция происходит на протяжении всего времени эксплуатации пластмассовых сцинтилляторов. Она приводит к разрушению как полимерной основы, так и сцинтилляционных добавок. При радиационном разрушении

полимерной основы в пластмассовых сцинтилляторах образуются свободные радикалы, в результате чего сцинтилляторы окрашиваются в желтовато-коричневый цвет. Свободные радикалы, которые образовались, препятствуют радиационному переносу энергии в объеме пластмассовых сцинтилляторов и вызывают уменьшение прозрачности к свету собственной люминесценции [1].

Изучению влияния жесткого ионизирующего излучения на полимерные материалы посвящено много работ [2–5]. В основном исследовали воздействие непрерывного γ -излучения на полимерные материалы.

В данной работе была определена радиационная стойкость прозрачных к видимому свету и свету собственной люминесценции меламинаформальдегидных полимеров, предложенных для использования в сцинтилляционной технике [6, 7].

Облучение образцов полимеров ускоренными электронами проводилось на установке «Алмаз-2» ННЦ ХФТИ. Пучок электронов, получаемый с помощью резонансного линейного ускорителя электронов, имел следующие параметры: энергия 4,5 МэВ, ток в импульсе 0,5 А, длительность импульса 2 мкс, частота посылок 3 с⁻¹, диаметр 1,5 см. Поглощенная доза, при полном поглощении электронов пучка образцом, определялась исходя из того, что энергия пучка составляла 4 Дж.

В качестве объектов исследования использовались структурированные прозрачные к видимому свету и свету собственной люминесценции меламинаформальдегидные полимеры, модифицированные различными гидроксилсодержащими соединениями (пропанол,

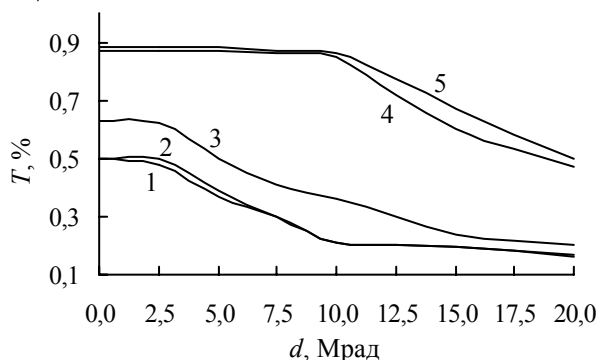


Рис. 1. Зависимость светопропускания исходного меламинаформальдегидного полимера (1) и модифицированных: пропанолом (2), бутанолом (3), глицерином (4) и пентаэритритом (5) от поглощенной дозы. Обозначения кривых аналогичны на рис. 2–4

бутанол, глицерин и пентаэритрит). Образцы полимеров для облучения получали в виде кассеты из трех пластин (15·10 мм) толщиной 4 мм каждая так, чтобы общая толщина кассеты была не менее 10 мм.

Показателями оценки радиационной стойкости согласно ГОСТ 25645.331-91 [8] служили: светопропускание, интенсивность люминесценции, потеря массы и механическая прочность пластин полимера толщиной 4 мм из вышеуказанной кассеты для облучения. Для определения первых двух показателей использовали методы УФ- и люминесцентной спектроскопии. Спектры собственного поглощения в области 190–600 нм регистрировались спектрофотометром Hitachi U3210. Спектры испускания люминесценции получали на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi F4010. Потерю массы определяли взвешиванием образцов на аналитических весах, а механическую прочность оценивали по ударной вязкости a согласно ГОСТ 4647-80.

Структурные изменения в меламинаформальдегидных полимерах исследовались методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа. ИК-спектры снимали на спектрофотометре Specord 75 IR. Рентгенограммы снимали на дифрактометре ДРОН-2.

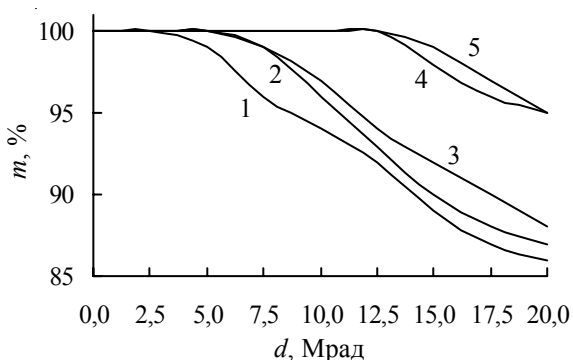


Рис. 3. Зависимость изменения массы меламинаформальдегидных полимеров от поглощенной дозы

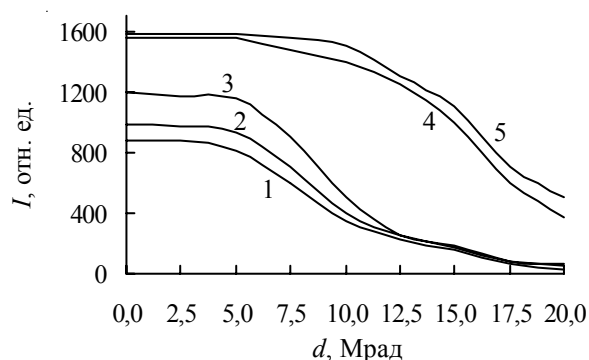


Рис. 2. Зависимость интенсивности люминесценции меламинаформальдегидных полимеров от поглощенной дозы

На рис. 1–4 представлены графики зависимости изменения светопропускания (T), интенсивности люминесценции (I), массы (m) и ударной вязкости (a) исследуемых полимеров от поглощенной дозы.

Из рис. 1 видно, что радиационная стойкость повышается в ряду исходный полимер < полимер, модифицированный пропанолом < бутанолом < глицерином < пентаэритритом. Так, предельная доза облучения (d) для исходного меламинаформальдегидного полимера и полимера, модифицированного пропанолом и бутанолом, составляет 2,5 Мрад. При достижении дозы облучения 5 Мрад в данных полимерах падает светопропускание и снижается масса. При дальнейшем облучении до 10 Мрад, параллельно со светопропусканием и массой, начинают снижаться механические свойства и интенсивность люминесценции полимеров. Выше уровня облучения 10 Мрад, в исходном меламинаформальдегидном полимере и полимерах, модифицированных пропанолом и бутанолом, начинают происходить процессы деструкции: пожелтение, появление микротрещин и неоднородностей, что в свою очередь приводит к практическому исчезновению люминесценции и светопропускания, потере массы и ударной вязкости полимеров.

Предельная доза для полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, составляет

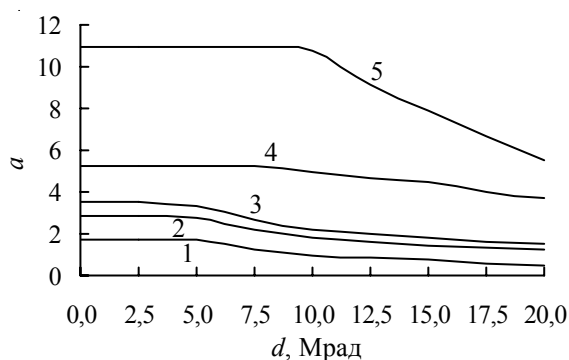


Рис. 4. Зависимость ударной вязкости меламинаформальдегидных полимеров от поглощенной дозы

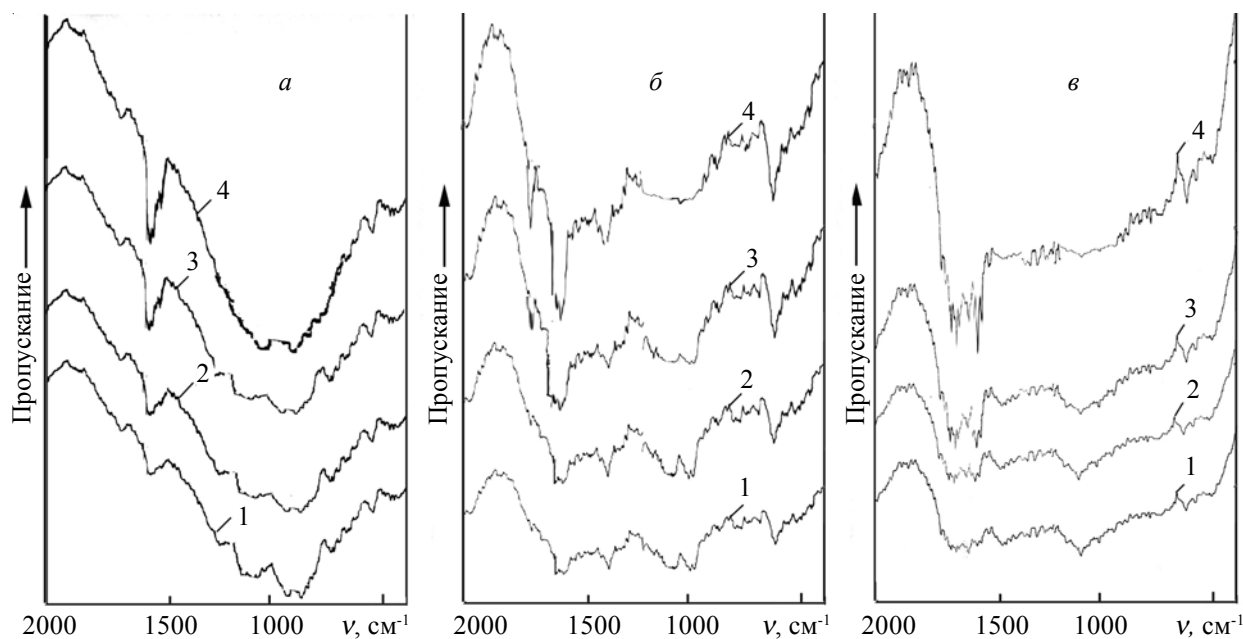


Рис. 5. ИК-спектры исходного меламиноформальдегидного полимера (*а*) и полимеров, модифицированных пропанолом (*б*) и бутанолом (*в*) при дозе облучения: 5 (2), 10 (3), 15 Мрад (4) и без облучения (1). Дозы облучения аналогичны на рис. 6–8

10,0–12,5 Мрад. При превышении вышеуказанного уровня в данных полимерах вначале снижается интенсивность люминесценции и ударная вязкость (на 30 и 10 % соответственно при дозе 15 Мрад), а затем светопропускание и масса (на 20 и 2 % соответственно при дозе 15 Мрад). В диапазоне дозы облучения в 15–20 Мрад в полимерах, модифицированных глицерином и пентаэритритом, начинают ярко проявляться процессы деструкции (микротрещины и желтоватая окраска), что, в свою очередь, приводит к снижению интенсивности люминесценции (в 3 раза), светопропускания до 60 %, массы и ударной вязкости до 5 %.

Для исследования влияния ионизирующего излучения на строение и структуру меламиноформальдегидных полимеров были сняты ИК-спектры и рентгенограммы образцов на различных стадиях облучения.

Анализ полученных ИК-спектров показал, что наибольшие изменения наблюдались в области 500–2000 см^{-1} (рис. 5 и 6).

В качестве наиболее характерных и важных полос поглощения в области 500–2000 см^{-1} , нами были выбраны 1000–1100 см^{-1} (диметиленэфирные мостиковые группы), 1560 см^{-1} (триазиновое кольцо) и 1650 см^{-1} (карбонильная группа).

Из приведенных ИК-спектров исходного меламиноформальдегидного полимера и полимеров, модифицированных пропанолом и бутанолом, видно, что до превышения дозы в 10 Мрад в их строении не происходит каких-либо значительных изменений. Выше уровня 10 Мрад постепенно исчезают полосы, соответствующие диметиленэфирным мостикам,

и появляются полосы, отвечающие триазиновому кольцу и свободному формальдегиду. Данная тенденция, по-нашему мнению, хорошо согласуется с наблюдаемыми процессами деструкции в полимерах (пожелтение, появление микротрещин и неоднородностей) при дозе облучения выше 10 Мрад, так как именно с разрывом диметиленэфирных мостиковых соединений и выделением свободного формальдегида связывают начальную стадию деструкции меламиноформальдегидных полимеров [9].

Подобная закономерность наблюдается и при изучении ИК-спектров меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, с той разницей, что вышеуказанные

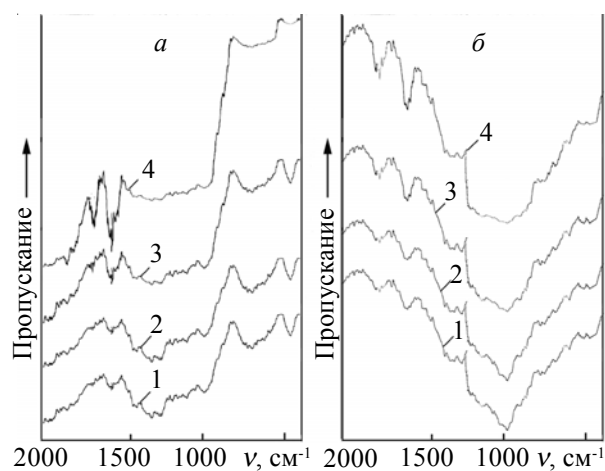


Рис. 6. ИК-спектры меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином (*а*) и пентаэритритом (*б*) при различной дозе облучения

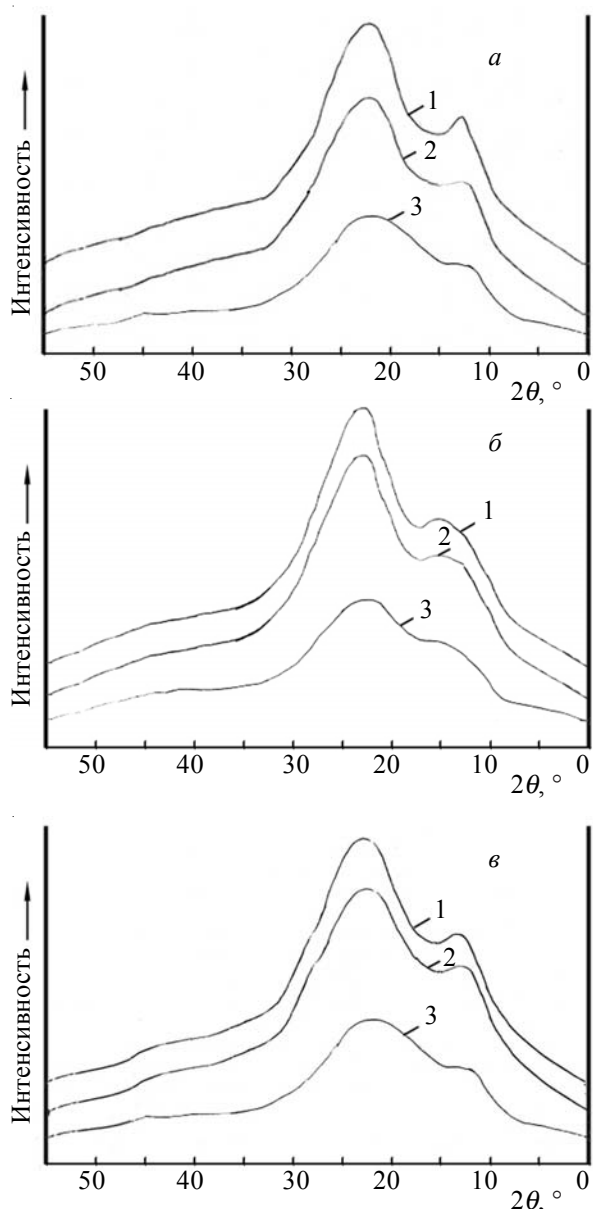


Рис. 7. Рентгенограммы исходного меламиноформальдегидного полимера (а) и полимеров, модифицированных пропанолом (б) и бутанолом (в) при различной дозе облучения

изменения полос поглощения и процессы деструкции имеют место при превышении дозы облучения 15 Мрад.

Результаты рентгенографических исследований изменения структуры меламиноформальдегидных полимеров под действием ионизирующего излучения представлены на рис. 7, 8.

Необходимо отметить, что на рентгенограммах всех исходных (необлученных) меламиноформальдегидных полимеров наблюдается два дифракционных максимума: первый – небольшой на $12,5\text{--}13,0^\circ$ и второй – большой ярко выраженный на $22\text{--}23^\circ$. Для того, чтобы определить к каким участкам структуры

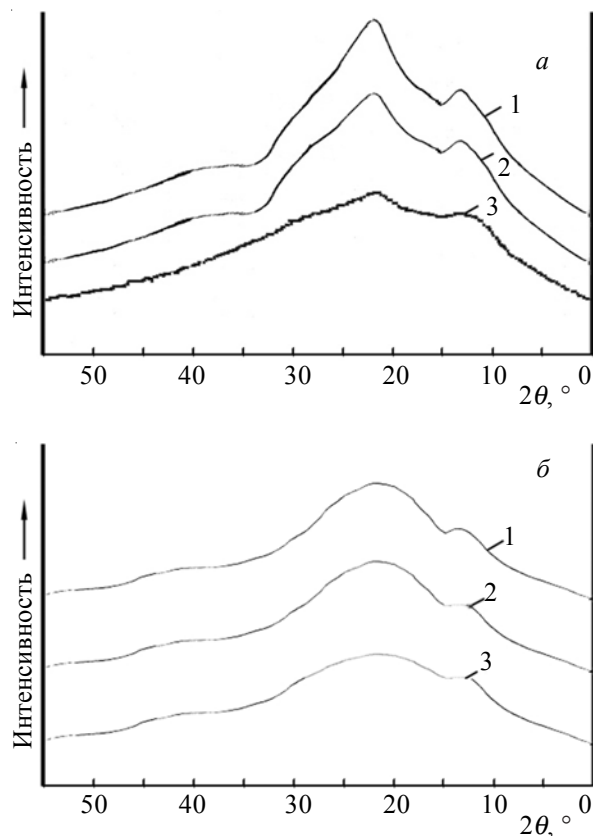


Рис. 8. Рентгенограммы меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином (а) и пентаэритритом (б) при различной дозе облучения

полимера эти максимумы относятся, были проведены расчеты по определению межатомных расстояний для различных атомных группировок, характерных для меламиноформальдегидных полимеров. На основании этих расчетов был сделан вывод о том, что первый максимум на $12,5\text{--}13,0^\circ$ с межатомным расстоянием $0,680\text{--}0,710$ нм относится к диметиленэфирным мостикам (расчетное межатомное расстояние $0,695\text{--}0,720$ нм), а второй максимум на $22\text{--}23^\circ$ с межатомным расстоянием $0,380\text{--}0,403$ нм соответствует триазиновому кольцу (расчетное межатомное расстояние $0,356\text{--}0,420$ нм).

Изучение полученных рентгенограмм показало, что изменения в структуре исходного меламиноформальдегидного полимера и полимеров, модифицированных пропанолом и бутанолом, наблюдаются при превышении дозы облучения 10 Мрад, которая, как было отмечено выше, соответствует началу процесса деструкции в этих полимерах. На рентгенограммах полимеров деструкция проявляется в постепенном размывании как ярко выраженного максимума, соответствующего триазиновым кольцам, так и небольшого максимума, отвечающего диметиленэфирным мостикам. Данный факт обусловлен тем, что деструктивный разрыв диметиленэфирных групп вызывает

нарушение не только их собственной упорядоченности, но и упорядоченности расположения триазиновых колец относительно друг друга.

Для меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, размывание дифракционных максимумов наблюдается при дозе облучения выше 15 Мрад, что, как было отмечено ранее, соответствует порогу начала деструкции для этих полимеров.

Таким образом, на основании проведенных исследований определена радиационная стойкость меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных различными гидроксилсодержащими модификаторами. Для исходного меламиноформальдегидного полимера и полимеров, модифицированных пропанолом и бутанолом, предельная доза облучения составляет 5 Мрад, а меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом,

– 10 Мрад. При превышении вышеуказанных предельных доз облучения в полимерах постепенно снижаются светопропускание, интенсивность люминесценции, масса и ударная вязкость.

Также, на основании спектроскопических и рентгеноструктурных исследований состава и структуры облучаемых полимеров, показано, что при превышении дозы облучения 10 Мрад в исходном меламиноформальдегидном полимере и полимерах, модифицированных пропанолом и бутанолом, начинает происходить деструкция (пожелтение, появление микротрещин и неоднородностей), связанная с разрывом диметиленэфирных групп, выделением свободного формальдегида и нарушением общей упорядоченности структуры полимера. Для меламиноформальдегидных полимеров, модифицированных глицерином и пентаэритритом, доза облучения, соответствующая началу деструкции, составляет 15 Мрад.

Литература

1. *Гриньов Б.В., Сахно Т.В., Сенчишин В.Г.* Оптично прозорі та флуоресціюючі полімери. – Харків: Інститут Монокристалів, 2003. – 576 с.
2. *Безуглый В.Д., Нагорная Л. Д.* // Атомн. энергия. – 1964. – 17, № 1. – С. 67–71.
3. *Senchishin V.G., Khlapova N.P., Borisenko A.Yu.* // Function Materials. – 1998. – 5, № 1. – P.113–117.
4. *Омельченко С.И., Пономаренко О.Г., Альшиц И.М. и др.* // Синтез и физико-химия полимеров. – 1977. – № 20. – С. 69–74.
5. *Пянков Г.Н., Мелешевич А.П., Ярмилко А.М. и др.* Радиационная модификация полимерных материалов. – К.: Техніка, 1969. – 232 с.
6. *Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г.* // Вісн. Нац. техн. ун-ту «ХПІ». – 2005. – № 25. – С.3–6.
7. *Авраменко В.Л., Лебедев В.В., Сенчишин В.Г., Тицька В.Д.* // Хім. промисловість України. – 2006. – № 4. – С. 5–7.
8. ГОСТ 25645.3331-91 ССБТ Материалы полимерные. Требования к оценке радиационной стойкости. – Введен 01.07.1992 г.
9. *Виршица З., Бжезиньский Я.* Аминопласты. – М.: Химия, 1973. – 344 с.

Поступила в редакцию 18 октября 2007 г.

Дослідження структури та властивостей прозорих мелаїноформальдегідних полімерів в умовах радіаційного старіння

В.В. Лебедев¹, В.Л. Авраменко¹, В.А. Кисельов²

¹Національний Технічний Університет «Харківський політехнічний Інститут»

21, вул. Фрунзе, Харків, 61002, Україна

²Національний науковий центр Харківського фізико-технічного інституту

1, вул. Академічна, Харків, 61108, Україна

Проведені дослідження з визначення радіаційної стійкості прозорих до видимого світла і світла власної люмінесценції мелаїноформальдегідних полімерів для сцинтиляційної техніки. Як показники оцінки радіаційної стійкості використовували: світлопропускання, інтенсивність люмінесценції, втрату маси і ударну в'язкість зразків полімерів. Також були досліджені структурні зміни морфології, які відбуваються в мелаїноформальдегідних полімерах під дією іонізуючого випромінювання.

Research of structure and properties of transparent melamine-formaldehyde polymers in the conditions of radiation aging

V.V. Lebedev¹, V.L. Avramenko¹, V.A. Kiselev²

¹National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute»

21, Frunze str., Kharkiv, 61002, Ukraine

²National scientific center of the Kharkiv physicotekhnical institute

1, Academicheskaya str., Kharkiv, 61108, Ukraine

A research of determination of radiation firmness of transparent to visible light and light of own luminescence melamine-formaldehyde polymers for a scintillation technique is explored in this article. As the indexes of estimation of radiation firmness used: light admission, intensity of luminescence, loss of mass and shock viscosity of standards of the explored polymers. The structural changes of morphology, which take place in melamine-formaldehyde polymers under action of ionizing radiation, were also explored.