

УДК 539.37:537.531

©1993

О ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ПОСЛЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ γ -ИЗЛУЧЕНИЯ Co^{60}

Н.Н.Песчанская, А.С.Смолянский, В.Ю.Сурова

Исследованы скорость ползучести и деформация, соответствующая пределу вынужденной эластичности, при сжатии полиметилметакрилата (ПММА), предварительно облученного разными дозами γ -излучения. Показано, что малые дозы радиации, при которых наблюдаются особенности в образовании макрорадикалов при 300 К, вызывают состояние ПММА с наиболее нестабильными деформационными характеристиками. Из сравнения влияний больших (> 100 кГр) и малых (5–50 кГр) доз γ -излучения на механические свойства ПММА сделан вывод о том, что значения критических доз облучения для разных характеристик могут значительно отличаться.

Интенсивные структурные перестройки в полиметилметакрилате (ПММА) под действием γ -излучения, вызывающие резкое снижение прочности, происходят, как показано в [1], при дозах $D > 100 - 150$ кГр. В [2] исследовали влияние доз 50, 100, 150–500 кГр. Было отмечено появление склонности к разрушению при сжатии ПММА, облученного дозой $D > 100$ кГр, но значение критической дозы оказалось разным для разных параметров кинетики деформации и разрушения. Надо полагать, что критические дозы связаны также и с разрешением методики и с точностью измерений характеристик.

Подробные спектроскопические исследования, проведенные авторами [3], показали, что γ -излучение от 5 до 50 кГр вызывает аномалии в процессе радикалообразования в ПММА. Предполагая возможное слабое влияние изменений в структуре под действием малых доз на механические свойства, в данной работе мы изучали ползучесть ПММА, облученного малыми дозами, применив прецизионную методику измерения скорости ползучести [4].

1. Образцы и методика

Мы исследовали ПММА, облученный в вакуумных ампулах при 300 К дозами 5, 10, 15–55 кГр. Образцы перед опытом извлекали из ампул и деформировали на воздухе при 300 К в течение ~ 1 ч под действием постоянного напряжения при сжатии. Часть образцов испытывали после хранения на воздухе. Образцы имели форму цилиндров высотой 6 мм и диаметром 3 мм. Процесс ползучести регистрировали с помощью интерферометра, фотоэлектрической схемы и самописца [4]. Интерферометрическая форма записи позволяет определять скорость на малых приращениях (0.005%) деформации и более тщательно анализировать кин-

тику ползучести [5], в частности с погрешностью $\sim 1\%$ находить минимум скорости, соответствующий характерной деформации ε_n [6]. Общую деформацию измеряли с точностью до 0.1%.

Поскольку слабооблученные образцы не разрушаются под действием сжимающих напряжений [2], будем считать показателем изменения прочностных свойств величину ε_b , соответствующую резкому разрушению исходной системы межмолекулярных взаимодействий [7] и началу пластической (вынужденно-эластической) деформации, т.е. разрушению исходной структуры. Для данного материала и определенных условий величина ε_b имеет стабильное значение. Мы рассматривали также зависимость скорости ползучести $\dot{\varepsilon}$ в точке ε_b от дозы облучения. Данные механических измерений сравнивали с результатами спектроскопических исследований [3].

2. Результаты и обсуждение

Из спектроскопических и механических исследований известно следующее.

1. Смена кинетического режима образования радикалов в ПММА происходит уже при малых дозах облучения ($D \simeq 30$ кГр) [1]. Определенных данных о механических характеристиках ПММА после малых доз радиации не установлено. Изучение влияния больших доз γ -радиации на ПММА показало, что для прочности при растяжении [1] критической является доза 100 кГр. При дозах $D > 100$ кГр появляются трещины под нагрузкой при сжатии и образец может быть разрушен, уменьшается также значение ε_b [2].

2. В недавних исследованиях [3] обнаружено, что при $D < 50$ кГр кинетика радикалообразования имеет особенности, связанные с вторичными реакциями между макрорадикалами и газообразными продуктами деструкции полимерных цепей. Максимальная концентрация макрорадикалов наблюдается при 25–35 кГр, а при больших дозах устанавливается стационарное значение концентрации. Малым дозам облучения соответствует неустойчивая молекулярная структура, что проявляется, например, в том, что число радикалов значительно уменьшается после хранения образцов на воздухе (~ 3 мес).

Ниже приводятся характеристики ползучести ПММА, измеренные для малоизученного диапазона малых доз γ -излучения с помощью чувствительной методики.

На рис. 1 показаны типичные для полимеров изменения скорости ползучести по мере роста деформации. Построение кривых $\dot{\varepsilon}-\varepsilon$ позволяет достаточно точно определить характерную точку ε_b как минимум скорости $\dot{\varepsilon}$. Для данной серии образцов, одной и той же температуры и одинаковых напряжений значение ε_b обычно повторяется с разбросом 0.1–0.2%.

Абсолютная величина скорости при прочих равных условиях также может служить сравнительной характеристикой. Из данной работы [2] можно сделать вывод, что скорость ползучести явно возрастает с увеличением дозы (выше 100 кГр) при деформациях $\varepsilon > \varepsilon_b$, где сказывается развитие крупных трещин. Начальный участок деформации ($\varepsilon < \varepsilon_b$) характеризует преимущественно деформационный процесс, и здесь $\dot{\varepsilon}$ изменяется слабее, но подробно изменения в скорости не изучались.

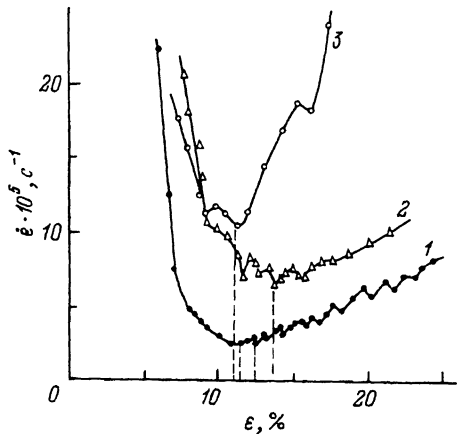


Рис. 1. Зависимости скорости ползучести от общей деформации для ПММА, облученного разными дозами γ -излучения. 1 — 10, 2 — 25, 3 — 55 кГр. $\sigma = 80$ МПа, 20° С. Штриховыми линиями указаны деформации, соответствующие минимумам скорости ϵ_B .

На рис. 2 приведена зависимость скорости ползучести, относящейся к точке ϵ_B , от доз облучения ПММА в области их малых значений. Из рис. 2 следует, что влияние облучения на скорость деформации начинает сказываться при $D > 10$ кГр, причем до 25 кГр значение $\dot{\epsilon}$ растет пропорционально значению D , а выше 25 кГр наблюдаются небольшие колебания скорости около почти одного среднего уровня.

Увеличение скорости ползучести означает обычно увеличение подвижности кинетических единиц деформации из-за повышения интенсивности молекулярного движения (вследствие уменьшения межмолекулярного взаимодействия, «разрыхления» структуры, деструкции молекул). Наоборот, снижение молекулярной подвижности (сшивание, образование сильных физических межмолекулярных связей) обычно уменьшает скорость ползучести, связанную с истинной деформацией. Здесь мы рассматриваем скорость в начальной стадии ползучести, где при сжатии еще не образуются трещины, приводящие к разрушению, тем более при малых (до 100 кГр) дозах. Следовательно, можно предполагать, что от

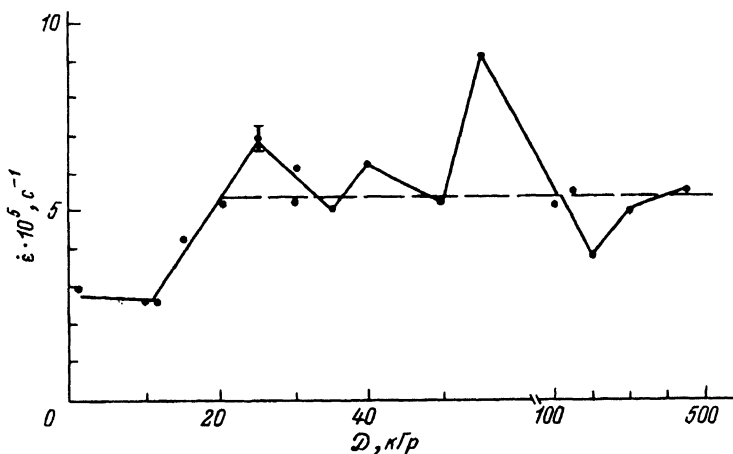


Рис. 2. Изменение скорости ползучести в точке ϵ_B в зависимости от дозы облучения ПММА (D).

10 до 25 кГр γ -излучение разупорядочивает структуру и облегчает подвижность участков молекул полимера.

При более высоких дозах вступает в действие механизм, тормозящий рост подвижности (например, радиационное сшивание), и закономерный рост скорости деформации прекращается. Разброс скорости указывает на локальную неоднородность процессов в структуре облученного ПММА. Как следует из рис. 2, средний уровень скорости для точки ϵ_b остается примерно постоянным вплоть до самых больших доз (~ 500 кГр), когда ПММА в процессе ползучести выше ϵ_b пронизывается внутренними трещинами и раскалывается как хрупкое тело [2]. Разброс скорости при больших дозах несколько уменьшается, что соответствует стабилизации структуры [1].

Таким образом, скорость деформации начальной стадии ползучести заметно и плавно изменяется лишь при малых дозах ($D = 15 \div 25$), а начиная с 25 кГр и до 500 кГр среднее значение скорости остается примерно постоянным; значительным при $D = 25 \div 55$ кГр становится разброс скорости.

Следовательно, дозу 10 кГр на зависимости $\dot{\epsilon} - D$ (рис. 2) можно считать критической, имея в виду начало увеличения скорости начальной стадии деформации, а дозу 25 кГр — критической для стабилизации среднего уровня и проявления значительного разброса скорости в точке ϵ_b .

Образцы, находившиеся на воздухе в течение ~ 1 мес, показали на аналогичной зависимости те же критические дозы (10 и 25 кГр), но разброс при 30–50 кГр увеличился в сторону более высоких значений скорости, что может быть связано с влиянием атмосферной влаги и указывает на необратимость структурных изменений, влияющих на деформацию, в слабооблученном ПММА.

Рассмотрим теперь, как влияет облучение полимера малыми дозами на значение ϵ_b . Из работы [2] известно, что изменение текстуры ПММА ($D > 100$ кГр), которое увеличивает способность ПММА к трещинообразованию и приводит к спаду разрушающих напряжений при растяжении [1], при сжатии проявляется как резкое уменьшение обратимой деформации ϵ_b от 12% при $D = 0, 50, 100$ кГр до 7–8% при $D = 150 \div 500$ кГр. Отметим, что разброс значений ϵ_b для необлученного ПММА в одной серии образцов составляет примерно $\pm 0.1 - 0.2\%$, а для образца, облученного дозами $D > 100$ кГр, когда структура стабилизируется [1,3], значение ϵ_b колеблется относительно усредненной кривой $\epsilon_b - D$ в пределах $\pm 0.5\%$.

Рис. 3 демонстрирует неожиданно большой разброс деформации ϵ_b в области малых доз, причем наибольшая вариация ϵ_b наблюдается вблизи 25–30 кГр. Величина ϵ_b при слабом облучении оказывается нестабильной и обнаруживает отклонения в сторону не только низких, но и более высоких значений, чем при $D = 0$, что указывает на возможность как разупрочнения, так и упрочнения под действием облучения при небольшом различии в дозах D . Для наглядности на рис. 3 показано изменение абсолютных отклонений ϵ_b по мере роста дозы облучения от штриховых линий $\epsilon_b - D$, соответствующих стабильным значениям ϵ_b при $D = 0$ и $D > 300$ кГр.

Очевидно, что критическая доза, указанная в [1,2] для радикальных реакций, совпадает с дозой, вызывающей разброс скорости ползучести и максимальный разброс значений ϵ_b ($D \approx 25$ кГр). Нестабильность в структуре, обусловленная началом процесса образования радикалов и

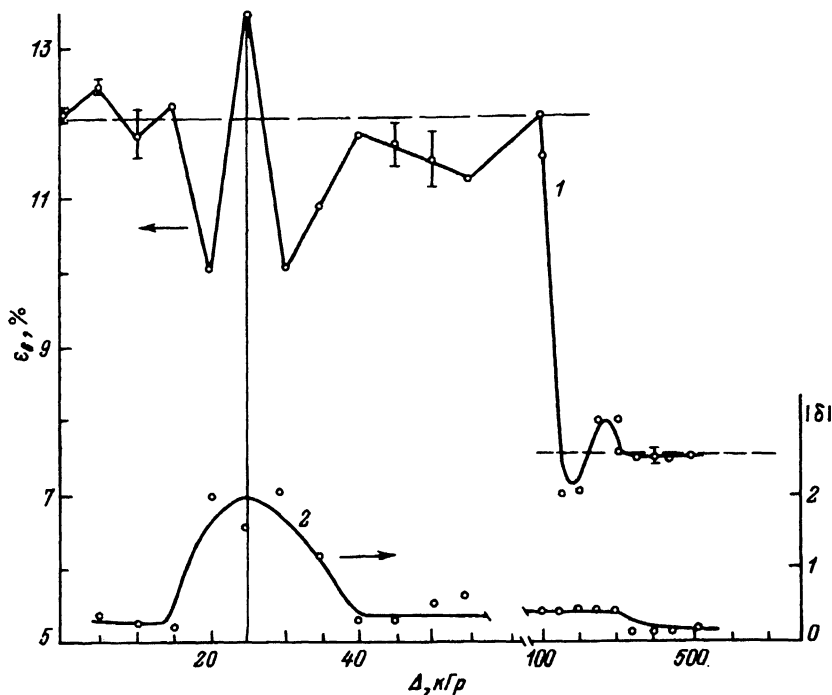


Рис. 3. Разброс значений деформаций ϵ_D для образцов, облученных малыми дозами. 1 — $\epsilon_D - D$; 2 — абсолютные отклонения $|\delta|$ значений ϵ_D от уровней для исходной структуры и для больших доз.

их реакций, характерная для малых доз [3], отражается, вероятно, и в нестабильности деформационных характеристик. Разброс в измерениях может отражать, кроме того, локальность как структурных изменений, так и деформационных сдвиговых актов.

Итак, изменения молекулярной структуры, происходящие под действием γ -радиации, отражаются на механических характеристиках. Критические дозы могут не совпадать для различных деформационных и прочностных величин, а их обнаружение зависит от разрешения методик. Например, доза $D > 100$ кГр резко изменяет прочность, а доза $D \geq 25$ кГр влияет на вторичный показатель — разброс деформационных величин.

Учитывая большую роль молекулярной подвижности в структурных изменениях и в формировании механических свойств полимеров [5], можно предполагать, что одни и те же дозы радиации будут по-разному влиять на структуру и свойства в разных температурных релаксационных областях.

Критическая доза, как это следует из вышеизложенного, не является для данного полимера абсолютной величиной, а зависит от изучаемой характеристики. Результаты еще раз убеждают в высокой чувствительности деформационных измерений и отражают зависимость механических свойств от изменений в молекулярной структуре.

Список литературы

- [1] Неверов А.Н., Жердѣв Ю.В. // Сб. «Радиационная химия полимеров». М., 1966. С. 356; Неверов А.Н. // Там же. С. 363.
- [2] Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суrowова В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 3.
- [3] Смолянский А.С., Соколов А.П., Тарабан В.Б., Жданов Г.С., Клишпонт Э.Р., Милинчук В.К. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 12. С. 2555.
- [4] Песчанская Н.Н., Пугачев Г.С., Якушев П.Н. // Механика полимеров. 1977. № 2. С. 357.
- [5] Степанов В.А., Песчанская Н.Н., Шпейзман В.В. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л., 1984. 245 с.
- [6] Песчанская Н.Н., Суrowова В.Ю., Якушев П.Н. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 7. С. 2111.
- [7] Берштейн В.А., Егоров В.М., Рыжов В.А., Синани А.Б., Степанов В.А. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1611.

Физико-технический институт им. А.Ф.Иоффе
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
7 апреля 1993 г.