

# Деформация полиметилметакрилата после воздействия радиации и магнитного поля

© Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский\*, А.В. Рылов\*

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

\* Филиал научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова,  
249033 Обнинск, Калужская обл., Россия

E-mail: yak@pav.ioffe.rssi.ru

(Поступила в Редакцию 27 сентября 2001 г.  
В окончательной редакции 7 декабря 2001 г.)

Показано, что длительное воздействие постоянного магнитного поля значительно увеличивает скорость ползучести при сжатии образцов из полиметилметакрилата, облученного  $\gamma$ -излучением дозами до 100 кГу. При более высоких дозах облучения влияние магнитного поля на скорость деформации незначительно.

В настоящее время полимеры в технических устройствах могут подвергаться одновременному воздействию полей разной природы. Одним из актуальных и наименее изученных является вопрос о механических свойствах облученных полимеров. В ряде работ [1,2] рассматриваются радиационно-химические процессы в полимерах, происходящие под действием облучения и световых, магнитных, температурных полей. Сделан вывод, что под действием магнитного поля радиационно-химические превращения, как правило, усиливаются. Предполагается, что изменения в скорости протекания радикальных реакций могут вызвать изменения прочностных свойств полимеров. В [3,4] экспериментально показано, что постоянное магнитное поле (ПМП) может значительно повлиять на деформационные свойства полимеров, но причиной изменений скорости ползучести в магнитном поле, как предполагается, является усреднение локальных магнитных полей. Доказано также и влияние разных доз облучения на прочность и деформационные характеристики полиметилметакрилата (РММА) [5,6].

В данной работе рассматриваются изменения в деформации РММА, облученного разными дозами  $\gamma$ -излучения после длительного действия ПМП. Показано, что степень влияния ПМП на скорость ползучести зависит от дозы облучения полимера.

## 1. Образцы и методика

РММА исследовался в режиме одноосного сжатия под действием постоянного напряжения 80 МПа при 300 К. Образцы имели высоту 6 мм и диаметр сечения 3 мм. До механических испытаний образцы помещались в ПМП напряженностью 1600 Ое на 1,5 месяца, затем вакуумировались в ампулах и облучались разными дозами с помощью источника  $\gamma$ -излучения Со-60 мощностью 0,4 Gy/s. Контрольная партия образцов не находилась в магнитном поле. Образцы нагружались после вскрытия ампул, и измерялась их деформация, развивающаяся во времени под действием постоянного напряжения.

Погрешность в измерении общей деформации составляла 0,05%. Сравнивались кривые ползучести образцов, обработанных и не обработанных магнитным полем.

## 2. Результаты и обсуждение

На рис. 1–3 показаны кривые ползучести контрольных образцов и образцов, обработанных магнитным полем, при одинаковых дозах облучения. При малых дозах ПМП обычно увеличивает скорость деформации (кривые 2), но при дозах более 107 кГу наблюдалось приближение к контрольной кривой.

Раздельное влияние ПМП и  $\gamma$ -излучения рассматривалось в [3–6]. Было показано, что ускорение ползучести при увеличении дозы связано не только с пластическими сдвигами, но и с развитием крупных полых трещин, чего обычно не бывает при сжатии необлученных образцов из РММА. Резкое уменьшение предела текучести наблюдалось для доз выше 100 кГу, а увеличение разброса в значениях предела текучести имело место

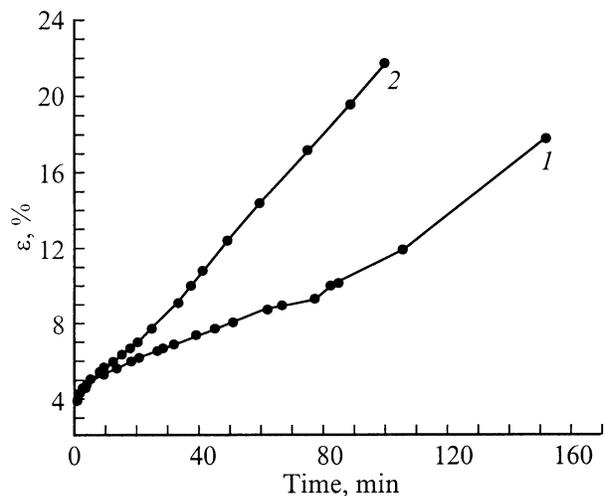
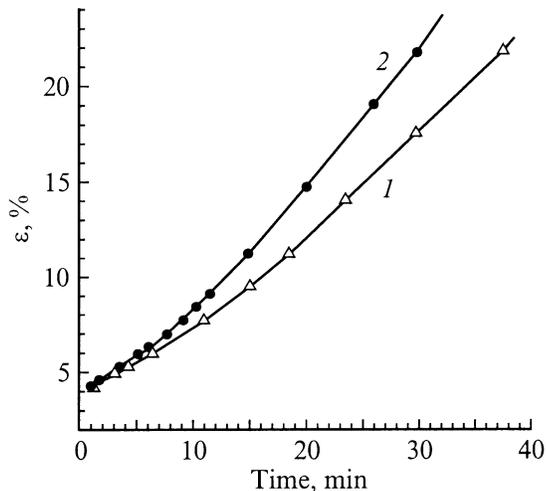
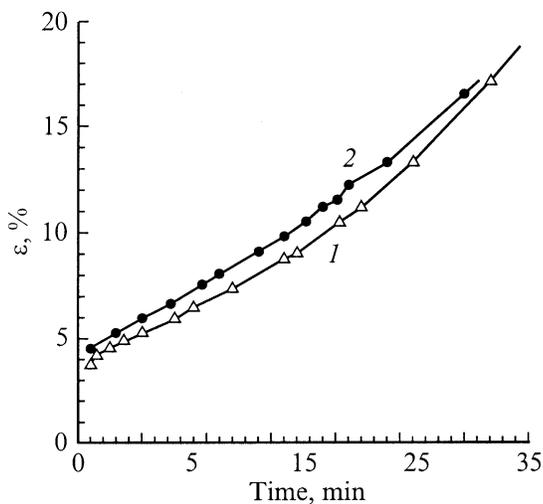


Рис. 1. Кривые ползучести РММА, доза 10,5 кГу.  $H$ , Ое: 1 — 0, 2 — 1600.



**Рис. 2.** Кривые ползучести РММА, доза 156 кГу.  $H, O_e$ : 1 — 0, 2 — 1600.



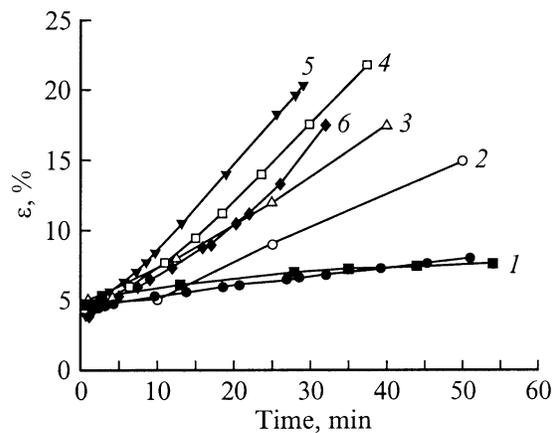
**Рис. 3.** Кривые ползучести РММА, доза 350 кГу.  $H, O_e$ : 1 — 0, 2 — 1600.

при дозах около 25 кГу. Эти эффекты можно объяснить различиями в радикальных реакциях при разных дозах облучения. Магнитное поле также увеличивает скорость ползучести РММА (деформацию за одно и то же время) после длительного времени воздействия — не менее нескольких суток при 300 К [3,4]. Влияние ПМП объяснялось разупорядочиванием структуры (возбуждением макромолекул), характерным для ранних стадий ориентации [3,4].

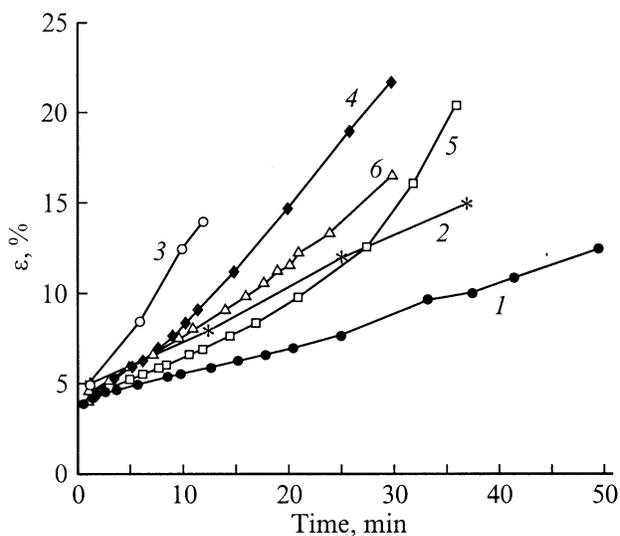
Сравним влияние облучения и совместного действия  $\gamma$ -излучения и ПМП на образцы из РММА, обработанные по описанной выше методике. Поскольку РММА после облучения может быть настолько хрупким, что раскалывается при сжатии, в данной работе ползучесть наблюдалась до небольших деформаций, при которых нет макроскопического разрушения.

На рис. 4, 5 приведены кривые ползучести для двух серий образцов. Из рис. 4 видно, что деформация за одно и то же время увеличивается по мере роста дозы облучения РММА, но при дозах 205 и 350 кГу наблюдается замедление средней скорости деформации. То же самое происходит и с РММА, находившимся в магнитном поле (рис. 5), но замедление процесса начинается при меньших дозах и более явно выражено.

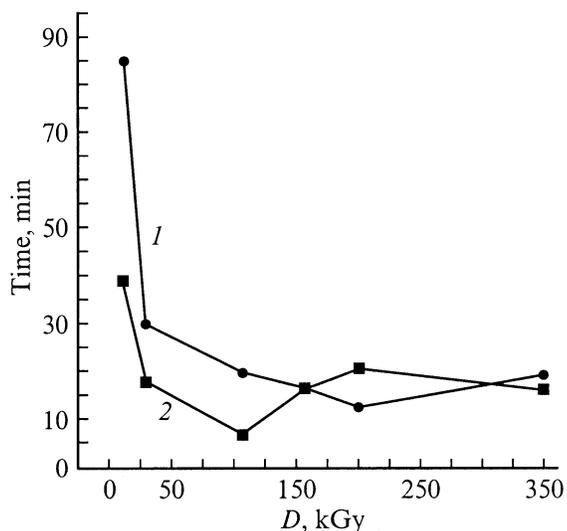
На рис. 6 сравниваются времена достижения одинаковой деформации для образцов, облученных разными дозами, и таких же образцов, обработанных магнитным полем (чем меньше время  $t$ , тем больше скорость деформации). Из рис. 6 следует, что наибольшее расхождение двух кривых наблюдается при дозах 10.5 и 107 кГу. Аналогичный результат был получен и при



**Рис. 4.** Кривые ползучести РММА при различных дозах облучения.  $D, kGy$ : 1 — 10.5, 2 — 29.2, 3 — 107, 4 — 156, 5 — 205, 6 — 350. Кривые 1 относятся к двум разным образцам.



**Рис. 5.** Кривые ползучести РММА, выдержанного в магнитном поле.  $D, kGy$ : 1 — 10.5, 2 — 29.2, 3 — 107, 4 — 156, 5 — 205, 6 — 350.



**Рис. 6.** Зависимости времени достижения деформации 10% от дозы облучения для РММА.  $H, Oe$ : 1 — 0, 2 — 1600.

других деформациях в пределах от 5 до 15%. Большие деформации не рассматривались вследствие искажения процесса истинной деформации процессом роста полых трещин. Таким образом, длительное действие ПМП напряженностью 1600 Oe при 300 K наиболее явно влияет на скорость ползучести РММА, облученного дозами  $\gamma$ -излучения до 107 kGy.

Поскольку в образцах, облученных дозой выше 107 kGy, начинается интенсивное образование полых трещин, подавляющих процесс истинной деформации, можно утверждать, что магнитное поле действует именно на сдвиговые акты, связанные с межмолекулярным взаимодействием. Как следует из рис. 6, наибольшее влияние магнитного поля наблюдается для образцов, облученных дозами 10.5 и 107 kGy. В [6] было отмечено, что 10.5 kGy — доза, выше которой начинает изменяться скорость ползучести в результате облучения, т.е. влияние ПМП при указанной дозе еще не осложнено радиационными процессами. Предполагалось, что дозы около 25 kGy уменьшают подвижность молекул, вызывая, например, реакцию радиационного сшивания, поэтому влияние ПМП в этой области доз уменьшается. В [1] при 25 kGy также наблюдалась особенность в виде максимума концентрации радикалов. Как отмечалось ранее, выше дозы 107 kGy влияние ПМП на деформацию подавляется фиктивной деформацией, вызванной ростом трещин, поэтому скорости ползучести (времена на рис. 6) двух типов образцов сближаются. Несомненно, что даже для одного и того же полимера критические дозы могут изменяться в зависимости от условий облучения, термообработки образцов, напряженности и времени действия ПМП, а также от температуры, при которой измеряются деформационные характеристики.

Относительно механизма влияния ПМП на ползучесть можно лишь строить предположения. Диамагнетизм

присущ всем телам, но детальный его механизм в разных веществах предполагается различным. Для сложных молекул диамагнетизм обусловлен не только прецессией электронов в атомах, но и поляризацией электронных облаков во внешнем магнитном поле и появлением орбитального магнитного момента, ориентированного параллельно ПМП [7]. В теории рассчитываются коэффициенты магнитной восприимчивости для отдельных атомов и молекул.

Поскольку деформация связана с преодолением барьеров межмолекулярных нехимических взаимодействий и обусловлена степенью подвижности молекул [8], ясно, что ПМП влияет на межмолекулярные связи и подвижность участков полимерных цепей. В [3] было показано влияние ПМП на необлученный РММА, которое проявляется в увеличении скорости ползучести и в уменьшении немонотонности скорости. Предполагалось, что ПМП снижает сильные взаимодействия (физические узлы) между соседними молекулами, что и приводит к увеличению молекулярной подвижности и ускорению сдвиговых процессов под действием механических напряжений. Известно также, что в ПМП молекулы полимера ориентируются; в вязких растворах, как показывают расчеты [9], возможна полная ориентация молекулы. В твердых полимерах [4–6] также наблюдается ориентация при длительных выдержках в магнитном поле, но вследствие больших времен релаксации молекул можно предполагать ориентацию отдельных участков макромолекулы. Следовательно, ориентационное действие ПМП на полимер аналогично действию механического поля, что соответствует снижению потенциального барьера сдвиговых актов и ускорению процесса деформации, наблюдаемого экспериментально.

В литературе анализируются изменения в радиационно-химических реакциях, происходящих под действием ПМП в облученных полимерах. Так, в [2] отмечено, что ПМП увеличивает концентрацию парамагнитных центров и стабилизирующихся заряженных частиц при облучении полимеров и в основном усиливает радиационно-химические превращения. Магнитное поле может также способствовать уменьшению скорости рекомбинации радикальных пар. Не исключается, что изменения в химических реакциях под действием ПМП могут повлиять на прочностные свойства полимеров. Действительно, деформация и разрушение могут рассматриваться как химические процессы, и в таком случае увеличение скорости деформации (уменьшение времени на рис. 6) соответствует данным [2].

В настоящее время недостаточно данных для однозначной трактовки механизма влияния ПМП на механические свойства, но факт изменения деформационных характеристик и некоторые закономерности установлены [3,4]. Результаты настоящей работы подтверждают и дополняют сведения о воздействии ПМП на свойства диамагнитных материалов. Показано, что степень влияния магнитного поля на скорость деформации РММА зависит от дозы радиации.

## Список литературы

- [1] А.С. Смолянский, Л.А. Знаменская, С.С. Жданов, Э.Р. Клишпонт, В.К. Милинчук. Химия высоких энергий **27**, 5, 56 (1993).
- [2] В.И. Борисенко, Г.С. Жданов. Химия высоких энергий **27**, 5, 69 (1993).
- [3] Н.Н. Песчанская, В.Ю. Суровова, П.Н. Якушев. ФТТ **34**, 7, 2111 (1992).
- [4] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев. ФТТ **39**, 9, 1690 (1997).
- [5] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, В.Ю. Суровова. Высокмолекуляр. соединения **Б34**, 12, 3 (1992).
- [6] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, В.Ю. Суровова. ФТТ **35**, 9, 2465 (1993).
- [7] Я.Г. Дорфман. Диамагнетизм и химическая связь. М. (1961). 231 с.
- [8] В.А. Степанов, Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман. Прочность и релаксационные явления в твердых телах. Л. (1984). 245 с.
- [9] Ю.П. Родин. Механика композит. материалов **3**, 490 (1991).