

УДК 541.(64+15):539.55

**ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ
НА ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1**

Перепечко И. И., Марьясин Б. Я.

Методом вынужденных резонансных колебаний консольно закрепленного образца исследовано влияние γ -облучения на вязкоупругие свойства полиметилметакрилата и поли-4-метилпентена-1 (ПМП). Показано, что характер изменения динамического модуля упругости при увеличении дозы облучения аморфного полимера в значительной степени зависит от того, в каком физическом состоянии облученного полимера он измывается. Облученный полимер представляет собой бинарную смесь низкомолекулярных продуктов радиолиза и самого полимера. Величина модуля упругости такой смеси определяется модулями отдельных компонентов. Более сложным, чем в ПММА, является влияние γ -облучения на вязкоупругое поведение ПМП. При облучении ПМП происходит перестройка надмолекулярной структуры полимера, которая проявляется в изменении величины динамического модуля упругости и интенсивностиников механических потерь.

Известно, что в полимере, подвергнутом γ -облучению, происходят радиационно-химические превращения, в результате которых изменяется его структура. Естественно поэтому ожидать, что в результате радиационного воздействия будут изменяться также молекулярная подвижность и релаксационные характеристики, которые определяют комплекс важнейших физических свойств полимера. До сих пор влияние γ -облучения на молекулярную подвижность и динамические механические (вязкоупругие) свойства полимеров изучены недостаточно. По сути дела имеется лишь несколько работ, посвященных этой проблеме [1—7], причем изучали в основном такие полимеры, как полиэтилен, полипропилен, ПММА (последний — один из наиболее исследованных с этой точки зрения полимеров). Однако и в облученном ПММА молекулярная подвижность изучалась в сравнительно узком интервале температур либо узком диапазоне поглощенных доз [1, 4]. В связи с этим представляло интерес, используя такой информативный метод, как низкочастотные акустические измерения, попытаться установить, каким образом γ -облучение влияет на молекулярную подвижность и обусловленные ею релаксационные процессы.

Нами было предпринята попытка исследования вязкоупругих свойств ПММА и поли-4-метилпентена-1 (ПМП), подвергнутых γ -облучению. Оба эти полимера находят широкое применение в медицинской промышленности. Изделия из них в процессе эксплуатации стерилизуются γ -облучением. Между тем, первый из этих полимеров исследован недостаточно, а второй не исследовали вообще. Заметим, что по литературным данным и ПММА и ПМП относятся к числу полимеров, преимущественно деструктирующихся при облучении.

Для исследований были выбраны образцы ПММА марки СТ-1 с плотностью $\rho = 1,187 \text{ г/см}^3$ и $M_w \approx 10^6$, определенной из значения вязкости раствора полимера в хлороформе при 20° , и образцы ПМП, стабилизированного смесью ирганокса 1010

и стафора 10 с плотностью $\rho = 0,833 \text{ г/см}^3$ и $M_w = 164\,000$ (в декалине). Оба полимера облучали γ -лучами источником Co^{60} на лабораторной установке МРХ-гамма 25-м. Облучение проводили на воздухе при 20° . Доза облучения изменялась от 0 до 100 Mrad .

Вязкоупругие свойства облученных полимеров изучали методом вынужденных резонансных изгибных колебаний консольно закрепленного образца [8]. Параметры, характеризующие динамические вязкоупругие свойства полимеров: динамический модуль Юнга E' , низкочастотную скорость звука c и тангенс угла механических потерь $\tan \delta$, измеряли на частоте $\sim 250 \text{ Гц}$ в интервале температур от -170 до 230° . В этом интервале температур резонансная частота изменялась: в ПММА от 8 до 290 Гц , в ПМП — от 20 до 370 Гц . Относительная погрешность измерений составляла для $E' \sim 4\%$, $c \sim 2\%$, $\tan \delta \sim 5\%$. Измерение температуры производили с точностью до $0,5^\circ$. Термостатирование по точкам осуществляли во всем интервале температур.

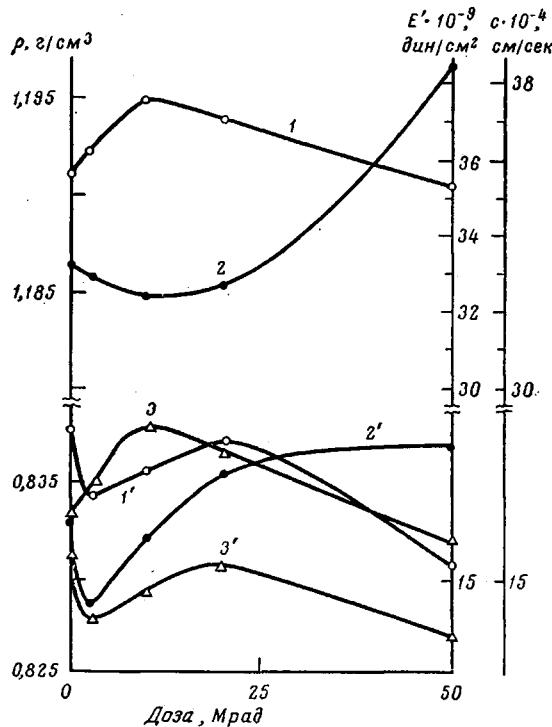


Рис. 1. Зависимости E' (1, 1'), ρ (2, 2') и c (3, 3') облученных ПММА и ПМП, измеренных при комнатной температуре, от дозы облучения

с точностью $0,2^\circ$. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания по стандартной методике, точность измерения составляла $0,0015 \text{ г/см}^3$. Температуры плавления образцов измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе DSC-2 фирмы Perkin — Elmer. Скорость нагрева составляла 40 град/мин .

Результаты измерений при комнатной температуре ρ , c и E' в образцах ПММА, подвергнутых γ -облучению дозами от 0 до 50 Mrad (образцы, облученные дозой 100 Mrad , исследовать не удалось из-за их высокой хрупкости), приведены на рис. 1. Из рисунка видно, что при малых дозах облучения (до 10 Mrad) плотность ПММА уменьшается, а при дальнейшем увеличении дозы облучения — возрастает. Несмотря на то, что скорость звука c и динамический модуль упругости E' изменяются обычно симметрично с плотностью, в данном случае зависимость c и E' от дозы облучения иная. При малых дозах облучения (до 10 Mrad) скорость звука c возрастает с увеличением дозы облучения D , а при дальнейшем увеличении дозы — падает. Падение плотности при малых дозах облучения, по-видимому, связано с деструкцией полимера под влиянием излучения, причем в первую очередь при малых дозах облучения отщепляют-

ся, по-видимому, боковые привески, что приводит к уменьшению плотности полимера. Можно ожидать, что при больших дозах облучения происходит разрыв основной цепи полимера. В этом случае часть фрагментов цепи, образующихся при разрыве основной цепи, вновь рекомбинирует, упаковываясь более плотно, что приводит к возрастанию плотности.

Естественно ожидать, что возникающие в результате радиолиза низкомолекулярные вещества могут оказывать пластифицирующее действие на полимер. Так как ПММА является полярным полимером и при комнатной температуре находится в стеклообразном состоянии, то можно предположить, что низкомолекулярные фракции, образующиеся в процессе облучения, могут оказывать на него «антипластифицирующее» действие. Известно [8], что при введении в полярный полимер полярного пластификатора эффективность межмолекулярного взаимодействия в системе полимер — пластификатор уменьшается, если система находится в высокоэластическом состоянии. Если эту систему охладить до температур, расположенных ниже температуры стеклования T_c системы, то в ряде случаев эффективность межмолекулярного взаимодействия в такой системе возрастает. Таким образом, в одном и том же полимере, содержащем одно и то же количество совместимого с ним полярного пластификатора, величина динамического модуля упругости E' в высокоэластическом состоянии окажется меньше, чем E' непластифицированного полимера. В стеклообразном состоянии — наоборот, E' пластифицированного полимера может оказаться выше, чем величина E' непластифицированного полимера. Физическая сущность этого явления, получившего название «антипластификации», подробно изложена в работе [8]. Одним из проявлений «антипластификации» является также возрастание скорости звука в полимере, находящемся в стеклообразном состоянии, при увеличении концентрации пластификатора. К этому, по-видимому, и приводят облучение ПММА дозами до 10 Мрад. При больших дозах облучения концентрация образующихся низкомолекулярных примесей может стать настолько велика, что они уже не будут совместимы с полимером, а это приведет к уменьшению скорости звука и динамического модуля Юнга.

На рис. 2, а показаны температурные зависимости динамических модулей Юнга облученных образцов, которые подтверждают предположение о пластифицирующем действии низкомолекулярных продуктов радиолиза. Из этого рисунка видно, что при температурах выше 120° образцы, облученные большей дозой, имеют более низкий модуль. При температурах, меньших 120°, наблюдается явление, типичное для «антипластификации». Оно заключается в том, что динамический модуль Юнга образца, облученного дозой 10 Мрад и содержащего определенное количество низкомолекулярных продуктов радиолиза, в широком интервале температур в области стеклообразного состояния выше, чем E' исходного образца. В образцах, получивших большую дозу радиации, E' меньше, чем в исходном ПММА.

Характер изменения динамического модуля упругости при увеличении дозы облучения аморфного полимера в значительной степени зависит от того, в каком физическом состоянии полимера он измеряется. Если измерения проводятся в области высокоэластического состояния, то естественно ожидать, что у образцов, облученных большей дозой, т. е. имеющих большую концентрацию низкомолекулярных продуктов (пластификаторов), динамический модуль упругости будет меньше, чем у исходного ПММА. В стеклообразном состоянии будет наблюдаться обратная картина: E' облученного образца будет выше, чем у исходного. Такая зависимость E' будет наблюдаться вплоть до таких доз облучения, при которых еще сохраняется совместимость низкомолекулярных продуктов распада с полимером. Поскольку наши измерения охватывали широкий интервал температур, включая область плато высокой эластичности, то из наших

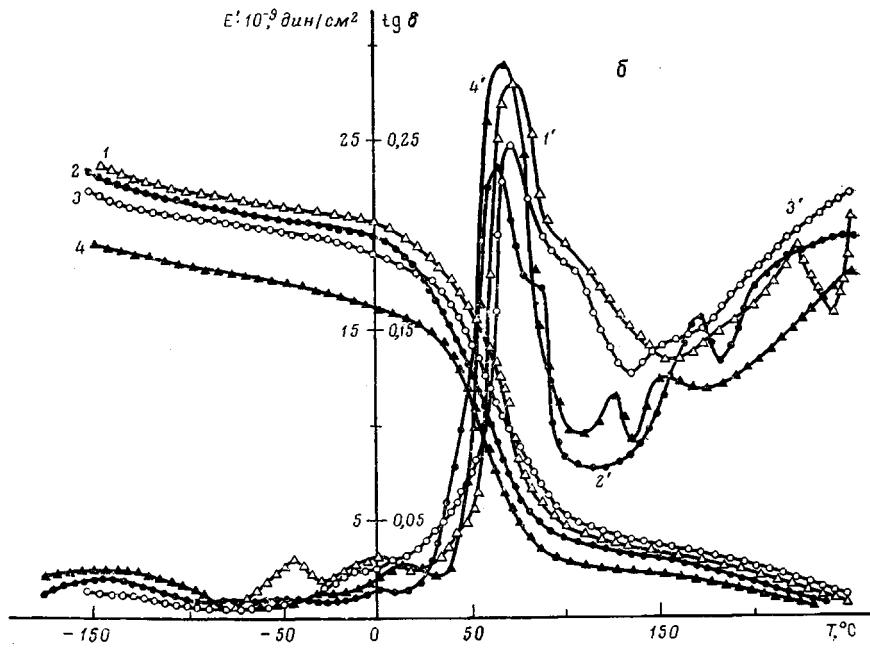
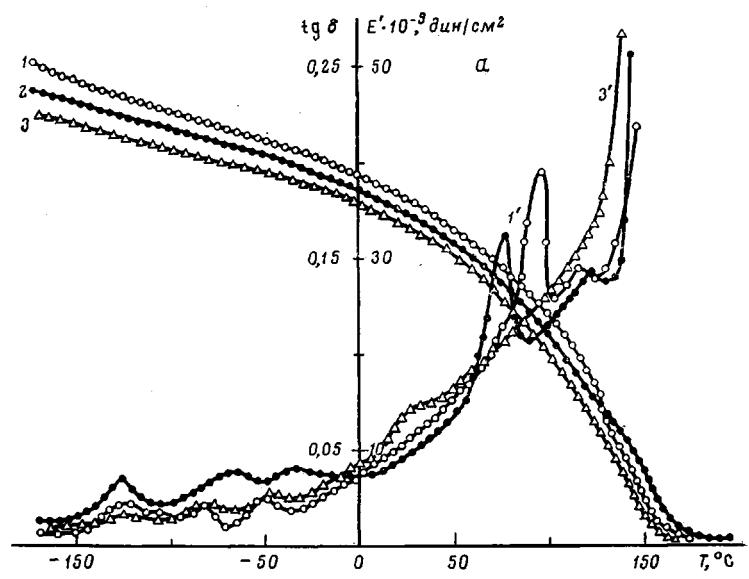


Рис. 2. Зависимость E' (1-4) и $\operatorname{tg} \delta$ (1'-4') от температуры для облученных ПММА (а) и ПМП (б):
 а — 10 (1, 1'), 50 Мрад (3, 3'); б — 20 (1, 1'), 2,5 (3, 3'), 50 Мрад (4, 4'); 2, 2' — исходный (необлученный) образец

экспериментов были рассчитаны значения средней молекулярной массы участка цепи, заключенного между двумя узлами пространственной сетки зацеплений. Известно, что

$$E' = E_0 + \int_0^{\infty} \frac{H(\tau) \omega^2 \tau^2 d\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

В области плато высокоэластичности, когда для всех $\omega\tau_j$, вносящих основной вклад в релаксационный спектр, выполняется условие $\omega\tau_j \ll 1$, $E' \approx E_0$. Экспериментальным критерием выполнимости этого соотношения является существование плато высокоэластичности. Заметим, что в области хорошо развитого высокоэластического состояния все $\tau_j \ll 1$. С другой стороны, в области плато высокоэластичности в наших экспериментах резонансная частота колебаний образца составляла ~ 5 Гц. Таким образом, в области плато высокоэластичности в наших экспериментах действительно выполняется условие $\omega\tau_j \ll 1$.

Согласно кинетической теории высокоэластичности, $E_0 = 3\rho RT/M_c$. Здесь E_0 — равновесный модуль упругости, R — универсальная газовая постоянная. В области плато высокоэластичности при $T=200^\circ$ у необлученных образцов ПММА $M_c=7800$ ($E_0=0,43 \cdot 10^9$ дин/см²). У облученных образцов эти величины составляли: при дозе 10 Мрад $M_c=11\,600$ ($E_0=0,29 \cdot 10^9$ дин/см²), при дозе 50 Мрад $M_c=20\,200$ ($E_0=0,201 \cdot 10^9$ дин/см²). Эти данные как будто свидетельствуют об уменьшении густоты сетки зацеплений в ПММА с ростом дозы облучения. На самом деле такое заключение не может быть бесспорным и однозначным, так как уменьшение величины равновесного модуля, измеренного в области плато высокоэластичности, с увеличением дозы облучения может быть обусловлено увеличением концентрации низкомолекулярных продуктов радиолиза, которые в высокоэластическом состоянии снижают величину модуля.

Характер влияния γ -облучения на молекулярную подвижность в ПММА показан на рис. 2, а (кривые 1'-3'). Из этого рисунка видно, что на температурной зависимости $\text{tg } \delta$ необлученного ПММА имеется 6 пиков механических потерь: три из них расположены при низких температурах и связаны с локальными видами молекулярного движения, а три остальные расположены в высокотемпературной области. Интенсивный β -пик при 77° , по-видимому, обусловлен заторможенным изгибным или вращательным движением основных цепей ПММА (энергия активации этого процесса составляет 37 ккал/моль). Менее интенсивный пик $\text{tg } \delta$, расположенный при 120° , по-видимому, обусловлен «размораживанием» сегментального движения в неупорядоченной матрице полимера. Основной пик механических потерь, обусловленный «размораживанием» сегментального движения в упорядоченных областях аморфной прослойки, по-видимому, расположен при температурах выше 140° (из-за большого затухания удалось измерить только низкотемпературную ветвь этого пика).

В образцах ПММА, облученных дозой 10 Мрад, резко уменьшаются интенсивность и общий фон механических потерь в низкотемпературной области. Поскольку низкотемпературные максимумы обусловлены локальными видами молекулярного движения и связаны с подвижностью боковых цепей, то подавление этих максимумов $\text{tg } \delta$ в облученных образцах свидетельствует о том, что уже при сравнительно малых дозах облучения (10 Мрад) процессы деструкции приводят к отщеплению боковых привесков ПММА. Причем в этих образцах наблюдается возрастание интенсивности β -пика и его смещение в сторону более высоких температур (98°). Такое изменение β -пика связано с увеличением эффективности межмолекулярного взаимодействия в системе полимер — низкомолекулярные продукты радиолиза. При более высокой дозе облучения процессы деструкции протекают более активно, в результате чего происходят разрывы полимерных цепей. Известно [9], что в ПММА упорядоченные области состоят из первичных элементов надмолекулярных структур, образованных складками полимерных цепей. Естественно ожидать, что в первую очередь разрывы будут претерпевать те распрямленные участки цепей, которые соединяют большие фрагменты основных цепей, заключенные между соседними узлами пространственной сетки зацеплений. В таком случае в результате интенсивного облучения полимер будет представлять собой систему, состоящую из более плотноупакованных обла-

стей. В связи с этим в образцах, облученных дозами выше 10 *Mrad*, возрастает плотность и уменьшаются пики механических потерь, типичные для достаточно длинных полимерных цепей, образующих пространственную сетку зацеплений. Этим, по-видимому, и объясняется исчезновение β -пика в образце, облученном дозой 50 *Mrad*.

Более сложным, чем в ПММА, является влияние γ -облучения на вязкоупругие свойства ПМП. На рис. 1 (кривые 1'-3') представлены зависимости c и E' , измеренные при комнатной температуре, от дозы облучения ПМП. Из рисунка видно, что при малой дозе облучения (2,5 *Mrad*) плотность полимера, низкочастотная скорость звука и динамический модуль Юнга уменьшаются, а при увеличении дозы облучения наблюдается рост этих показателей.

При облучении дозой 50 *Mrad* ρ растет, а c и E' уменьшаются.

Своеобразие ПМП заключается в том, что это частично кристаллический полимер с рыхлой упаковкой полимерных цепей в кристалле, вследствие чего плотность полностью аморфного полимера выше плотности нацело закристаллизованного. С этой точки зрения уменьшение плотности при облучении ПМП дозой 2,5 *Mrad* означает повышение степени его кристалличности. Поскольку при комнатной температуре аморфные области ПМП находятся в стеклообразном состоянии, то увеличение степени кристалличности может привести к уменьшению энергии межмолекулярного взаимодействия цепей, находящихся в аморфной прослойке. А это, как видно из рис. 1, приводит к уменьшению скорости звука и динамического модуля Юнга полимера, находящегося в стеклообразном состоянии. При увеличении дозы облучения от 2,5 *Mrad* до 20 *Mrad* c и E' растут, что свидетельствует об аморфизации ПМП, облученного этими дозами.

Уменьшение динамического модуля Юнга с увеличением степени кристалличности становится более заметным при температурах, расположенных ниже T_c аморфной прослойки (рис. 2, б, кривые 1'-4'). При температурах, превышающих T_c аморфной прослойки ПМП, облученного дозой 2,5 *Mrad*, наблюдается прямая зависимость E' от степени кристалличности χ . Раньше такую зависимость E' от χ наблюдали в полиэтилене и полиэтилентерефталате [8]. Интенсивная деструкция полимера, облученного дозой 50 *Mrad*, приводит к уменьшению E' во всем интервале температур.

Влияние γ -облучения на молекулярную подвижность в ПМП представлено в виде зависимости $\text{tg}\delta=f(T)$ (рис. 2, б, кривые 1'-4'). При облучении ПМП дозой 2,5 *Mrad* β -максимум механических потерь, ответственный за «размораживание» сегментальной подвижности в аморфной прослойке, смешается в сторону более высоких температур, что вполне согласуется с теорией Адама — Гиббса [10], согласно которой при увеличении степени кристалличности температура стеклования смешается в сторону более высоких температур. Более интенсивными становятся величины механических потерь в кристаллических областях. Это подтверждает предположение о некотором увеличении степени кристалличности образцов ПМП, облученных дозой 2,5 *Mrad*. Увеличение степени кристалличности приводит к некоторому увеличению температуры плавления: с 240° у исходного ПМП до 245° у облученного дозой 2,5 *Mrad*. При этом происходит также перестройка аморфной прослойки: увеличивается интенсивность и смешается в сторону более высоких температур высокотемпературная часть β -пика, что свидетельствует об увеличении доли плотноупакованных областей аморфной прослойки. Облучение дозой 20 *Mrad* приводит к аморфизации полимера, которая на зависимости $\text{tg}\delta=f(T)$ проявляется в значительном увеличении интенсивности β -пика (у исходного образца $\text{tg}\delta=0,236$, у облученного $\text{tg}\delta=0,282$), уменьшении общего фона механических потерь в высокотемпературных областях и в увеличении молекулярной подвижности при низких температурах. При увеличении дозы облучения до 50 *Mrad* происходит дальнейшая аморфизация полимера. Это

приводит к уменьшению температуры плавления ПМП от 245° до 198° при увеличении дозы облучения от 2,5 до 100 *Mrad*.

Из рассмотренных выше зависимостей плотности, скорости звука и модуля упругости от дозы облучения и температурных зависимостей E' и $\tan \delta$ можно сделать следующие выводы о влиянии γ -облучения на вязкоупругие свойства ПМП. Подавление молекулярной подвижности в низкотемпературной области и исчезновение пика $\tan \delta$ при 0° при облучении ПМП дозой 2,5 *Mrad* связано, по-видимому, с тем, что облучение малыми дозами приводит к отщеплению бокового привеска и, следовательно, к увеличению концентрации низкомолекулярных продуктов в полимере и переходу части полимерных звеньев из неупорядоченных областей аморфной прослойки в упорядоченные и кристаллические области, в результате чего суммарная плотность полимера падает. При увеличении дозы облучения концентрация низкомолекулярных продуктов радиолиза увеличивается настолько, что приводит к аморфизации полимера и увеличению E' в низкотемпературной области. Облучение большими дозами (от 50 *Mrad* и выше) приводит к разрыву основных цепей, процесс деструкции становится интенсивным, при этом увеличивается концентрация низкомолекулярных продуктов распада и уменьшается динамический модуль упругости во всем интервале температур.

Всесоюзный научно-исследовательский
инstitut медицинских полимеров

Поступила в редакцию
26 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Wündrich, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 1293, 1973.
2. L. Timothy, J. A. Sauer, Polymer Preprints, 12, 547, 1971.
3. E. J. Parry, D. Tabor, Polymer, 14, 617, 1973.
4. H. von Sauerbrey, H. Suhr, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 225, 121, 1963.
5. А. И. Курilenко, О. Ф. Татаренко, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., 7, 1422, 1965.
6. В. К. Князев, Н. А. Сидоров, Облученный полистилен в технике, «Химия», 1974, стр. 374.
7. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов, «Химия», 1973, стр. 200.
8. И. И. Перепечко, Акустические методы исследования полимеров, «Химия», 1973, стр. 296.
9. И. И. Перепечко, О. В. Старцев, Акустический журнал, 1976, № 5, 35.
10. G. Adam, H. Gibbs, J. Chem. Phys., 43, 139, 1965.

INFLUENCE OF IONIZING RADIATION UPON VISCO-ELASTIC PROPERTIES OF POLYMETHYLMETHACRYLATE AND POLY-4-METHYL PENTENE-1

Perepetchko I. I., Maryasin B. Ya.

Summary

The influence of γ -radiation upon visco-elastic properties of polymethylmethacrylate and poly-4-methylpentene-1 (P4MPI) has been investigated by the method of the forced resonant oscillations of cantilever fixed specimen. It has been shown, that the variation of the dynamic elasticity modulus when the irradiation dose of amorphous polymer increases, considerably depends on a physical state of the irradiated polymer during the measurement. The irradiated polymer is a binary mixture of radiolysis low-molecular products and polymer itself. The value of elasticity modulus in such a mixture is defined by the modules of different components. More complex than in PMMA is the influence of γ -radiation upon the P4MPI visco-elastic behavior. During the P4MPI irradiation, the restructurization of polymer supermolecular structure takes place, which results in the variation of the dynamic elasticity modulus values and the intensity of peaks of mechanical losses.