

УДК 541(64+24+15):539.199

ВЛИЯНИЕ γ -ОБЛУЧЕНИЯ НА α -РЕЛАКСАЦИЮ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА РАЗНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ¹

© 1998 г. В. А. Ломовской

Институт физической химии Российской академии наук
117915 Москва, Ленинский пр., 31

Поступила в редакцию 01.10.97 г.
Принята в печать 20.04.98 г.

Методами динамического механического воздействия на ПММА различной ММ ($M_w > 10^4$) исследованы спектры внутреннего трения и влияние на эти спектры различных доз γ -облучения. Воздействие γ -облучения на ПММА в интервале доз облучения 10^3 – 10^5 рад приводит к триплетному расщеплению α -пика потерь в спектре внутреннего трения на пики потерь различной интенсивности. Расщепление наблюдается со стороны как низкотемпературной ветви основного пика α -релаксации (α'' -переход), так и высокотемпературной ветви (α' -переход). В зависимости от дозы облучения и молекулярной массы ПММА происходит разное перераспределение интенсивности потерь между α - α' - и α'' -пиками. Обнаруженные явления связаны с проявлением в результате радиолиза новых полярных групп и с незначительными конформационными изменениями в цепях макромолекул.

ВВЕДЕНИЕ

Как следует из работ [1, 2], исследования физико-механических характеристик ПММА, как макромолекулярного объекта, проводили в основном при больших дозах облучения $D > 5$ кГр. При $D > 100$ кГр в ПММА наблюдаются интенсивные структурные перестройки, приводящие к снижению прочностных характеристик материала [1]. Исследование кинетики ползучести и деформации при сжатии ПММА, облученного дозой $D > 100$ кГр показало, что значение предельной деформации, которой соответствует разрушение исходной системы межмолекулярных взаимодействий, уменьшается, т.е. в облученном материале раньше начинается необратимое разрушение исходной структуры [2, 3]. Исследование влияния γ -облучения с $D = 500$ кГр на релаксационные свойства ПММА показало, что число максимумов на спектрах скоростей малых неупругих деформаций [4, 5] одинаково для облученного и необлученного ПММА. При этом у облученного образца температура α -релаксации снижается до значения $T = 90^\circ\text{C}$, а у необлученного $T_\alpha = 110^\circ\text{C}$. Температурное положение мелкомасштабных процессов релаксации, расположенных ниже по температурной оси, изменяется в сторону боль-

ших значений при облучении образца ПММА [3]. К сожалению, данных о величине ММ и ММР полиметилметакрилата в работах [1–5] не приводится.

Выполненные ранее исследования спектров внутреннего трения необлученного ПММА ($M_w = 5 \times 10^6$) [6] выявили несколько релаксационных максимумов потерь энергии внешнего воздействия (рис. 1а).

Полученные спектры внутреннего трения $\lambda - f(T)$ для необлученных образцов ПММА с $M_w = 9.099 \times 10^4$ (рис. 1б) и 6.252×10^5 (рис. 1в) также обнаруживают присутствие крупномасштабного α -перехода и еще нескольких более низкотемпературных релаксационных переходов, микроскопическая природа которых пока остается дискуссионной. Наиболее интенсивным из всех обнаруженных релаксационных переходов, является α -переход (рис. 1). Микроскопическая природа α -релаксации представляется как отклик сегментальной структурной подсистемы ПММА на внешнее силовое периодическое воздействие. Природа других релаксационных переходов еще недостаточно подробно изучена, поэтому в настоящей работе рассматривается влияние различных доз γ -облучения только на α -релаксацию в ПММА различной ММ.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 97-03-33272).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали ПММА, полученный методом радикальной полимеризации. Образцы с $M_w = 9.099 \times 10^4$ и 6.252×10^5 предварительно отжигали в течение 60 мин при температуре $T = T_c - 10$ К, где T_c – температура структурного стеклования, получаемая теплофизическими методами при скорости охлаждения $w = 2$ град/мин.

Исследуемые образцы имели форму пластин размером $60 \times 5 \times 0.5$ мм. Облучение осуществляли в атмосферных условиях при 293 К с помощью источника γ -излучения ^{60}Co . Общие дозы облучения составили 10^3 , 10^4 , 10^5 и 10^6 рад.

Спектры внутреннего трения исследовали методом свободнозатухающих крутильных колебаний $\varepsilon = \varepsilon_0 \cos \omega t$ с частотой $v = 1-3$ Гц. Для количественной характеристики диссипации энергии деформирования использован логарифмический декремент затухания λ . Каждое измерение λ проводил в изотермическом режиме ($T_i = \text{const}$), нагревание осуществляли в атмосферных условиях со скоростью 2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При воздействии на ПММА любой ММ дозами γ -облучения в интервале $10^3 < D < 10^6$ рад обнаруживается новое для этого материала явление, заключающееся в расщеплении основного пика α -релаксации в спектре внутреннего трения на три составляющих различной интенсивности (рис. 2). Это, собственно, основной α -переход, α'' -переход, проявляющийся на низкотемпературной ветви основного α -перехода и α' -переход, проявляющийся на высокотемпературной ветви основного α -перехода. Полученное расщепление свидетельствует о наличии в структуре цепи макромолекулы трех квазинезависимых релаксирующих подсистем.

Следует отметить, что одинаковые дозы γ -облучения по-разному влияют на поведение трех составляющих пиков α -релаксации в разных по ММ образцах ПММА. Общим, однако, является то, что интенсивность основного типа убывает как для ПММА с $M_w = 9.099 \times 10^4$ (рис. 3а, кривая 1), так и для ПММА с $M_w = 6.252 \times 10^5$ (рис. 3б, кривая 1), но характер и степень снижения интенсивности пика для них различны. Различно в этих образцах и перераспределение интенсивностей α -, α'' - и α' -переходов в спектре внутреннего трения.

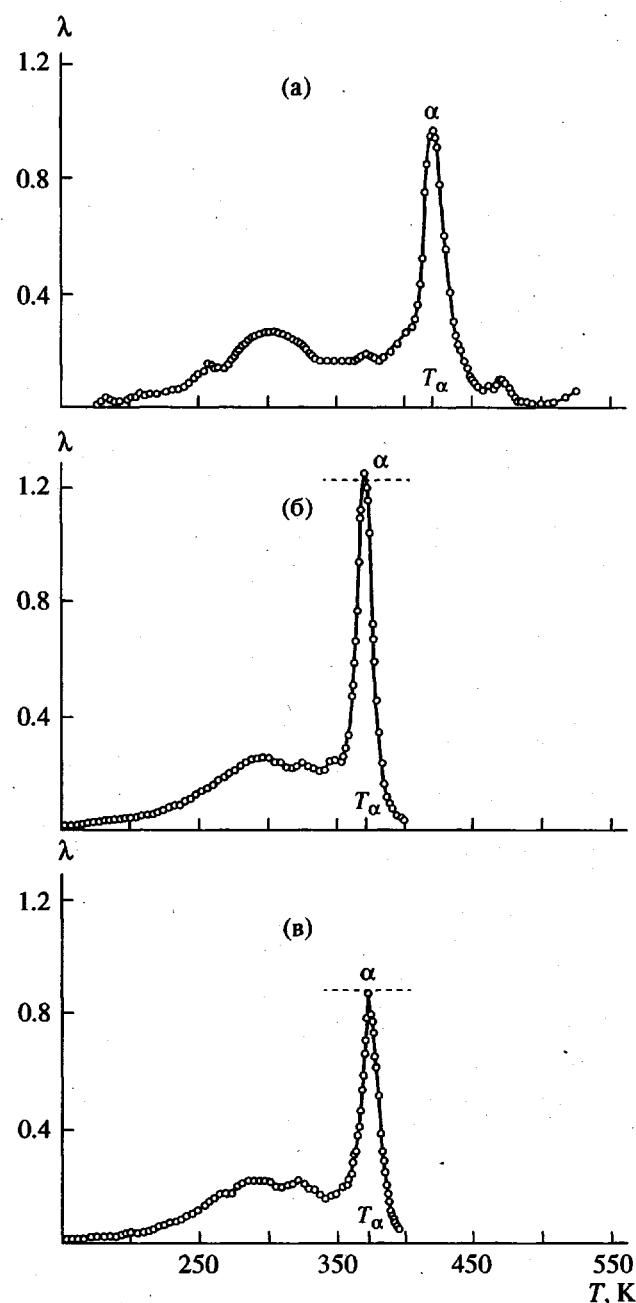


Рис. 1. Спектры внутреннего трения $\lambda-f(T)$ для ПММА с $M_w = 5 \times 10^6$ (а), 9.099×10^4 (б) и 6.252×10^5 (в). λ – логарифмический декремент затухания.

В исходном ПММА с $M_w = 9.099 \times 10^4$ в спектре внутреннего трения наблюдается неявное присутствие α' -перехода и отсутствие α'' -пика потерь (рис. 2а). Повышение дозы γ -облучения до $\sim 10^2$ рад приводит к возникновению α'' -пика потерь на низкотемпературной ветви основного α -пика и увеличению его интенсивности. При этом наблюдается одновременное снижение интенсивностей как α -, так и α' -переходов (рис. 3а).

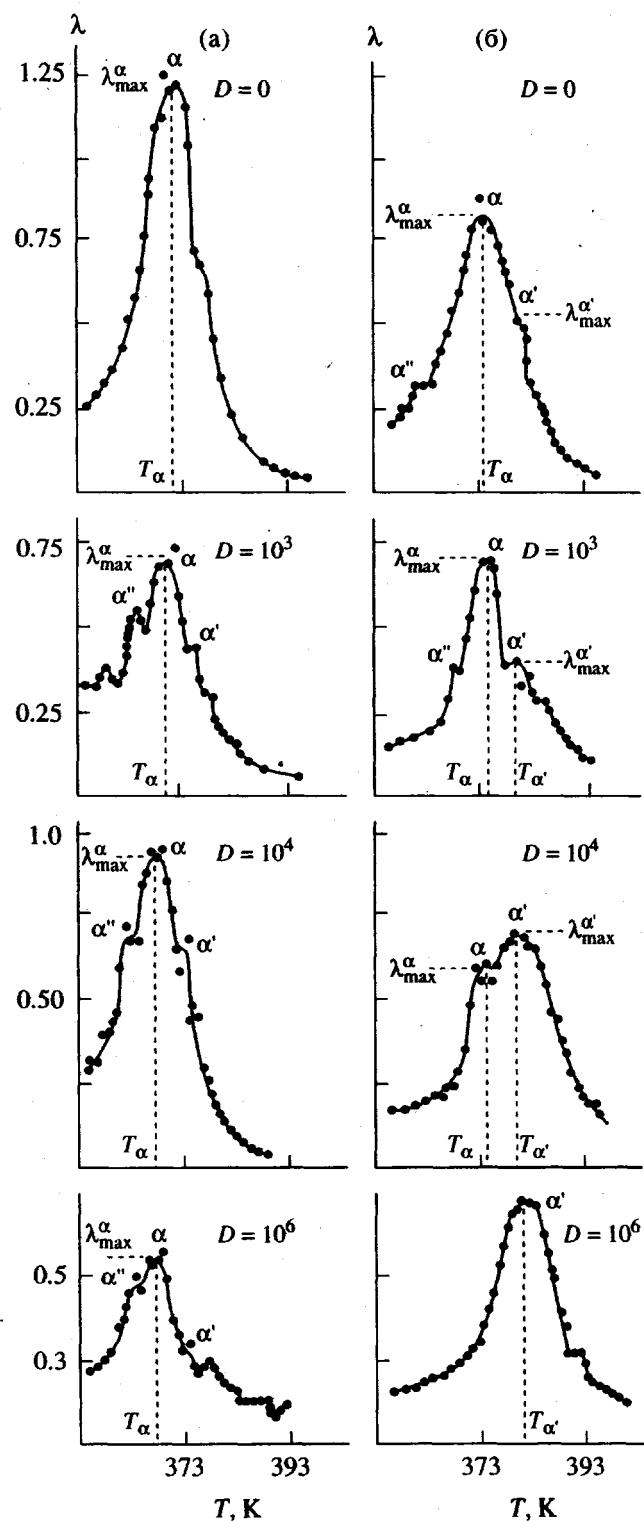


Рис. 2. Влияние дозы γ -облучения на спектры $\lambda-f(T)$ ПММА с $M_w = 9.099 \times 10^4$ (а) и 6.252×10^5 (б).

В интервале доз 10^2 – 10^3 рад продолжается уменьшение интенсивности α -перехода, но интенсивность α' -перехода начинает возрастать, достигая экстремума при дозе 10^4 рад. Следует от-

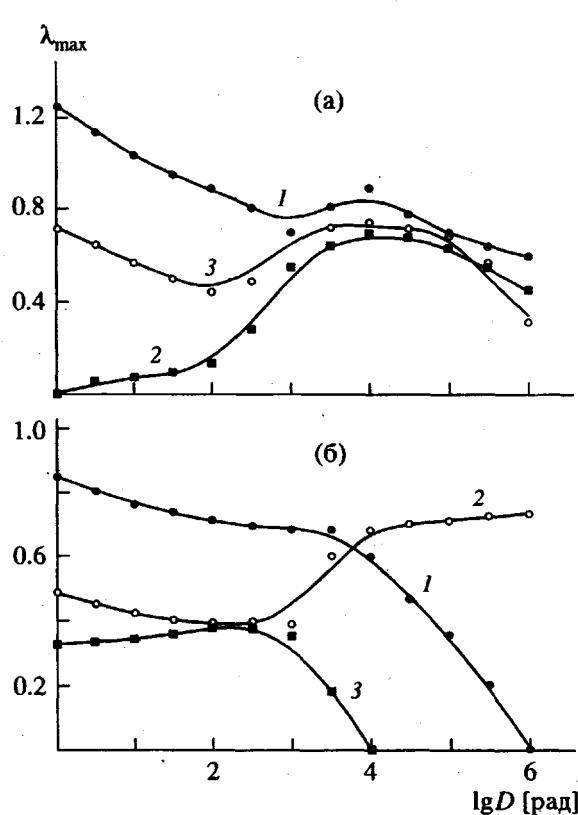


Рис. 3. Зависимость интенсивности потерь λ_{\max} для основного α (1) и сателлитных α' (2) и α'' (3) пиков релаксации в зависимости от дозы γ -облучения для ПММА с $M_w = 9.099 \times 10^4$ (а) и 6.252×10^5 (б).

метить, что и интенсивность α -перехода после дозы 10^3 рад начинает увеличиваться и также достигает экстремума при дозе 10^4 рад. Дальнейшее повышение дозы облучения до 10^6 рад ведет к снижению интенсивности всех составляющих пиков потерь α -релаксации (рис. 3а).

Совершенно иначе ведут себя составляющие α -релаксации для ПММА с $M_w = 6.252 \times 10^5$. До дозы 10^2 рад наблюдается снижение интенсивности основного α - и сателлитного α' -пиков потерь (рис. 3б), кривые 1 и 2). При дозе 10^2 – 10^3 рад наблюдается резкое падение интенсивности α - и α'' -пиков потерь с одновременным увеличением интенсивности высокотемпературного сателлитного α' -пика. Происходит перераспределение интенсивностей всех составляющих пиков потерь с трансформацией по условной схеме $\alpha + \alpha'' \rightarrow \alpha'$, т.е. в спектре внутреннего трения при дозах более 10^6 наблюдается один α' -пик потерь, интенсивность которого чуть меньше, чем интенсивность исходного основного α -пика (рис. 3б).

Прежде чем рассматривать возможные механизмы и структурные особенности подсистем, подвижность которых обуславливает расщепление основного α -процесса, исследуем зависимость температуры структурного стеклования T_c и температуры механической α -релаксации T_α от M_w необлученного ПММА. На рис. 4 приведены все имеющиеся данные, касающиеся наших экспериментов по динамической механической релаксации [6, 7], данные, рассчитанные нами из экспериментов по температуропроводности ПММА [8] и температурной зависимости модуля упругости ПММА [9]. Из зависимости $T_c-f(M_w)$ (рис. 4) следует, что изменение ММ исследуемых нами образцов с $M_w > 10^4$ не должно заметно отразиться на T_c , а следовательно и на T_α α -релаксации в спектре внутреннего трения. Эта ситуация имеет место в случае необлученных образцов ПММА, т.е. для температур T_α основного (интегрального) пика потерь, не дифференцированного в результате γ -облучения.

Из экспериментальных результатов наших исследований следует, что в результате облучения происходит расщепление основного типа α -потерь (рис. 2). Перераспределения интенсивностей основного и салютитных пиков показывают, что в результате трансформации пиков, температура наиболее интенсивного пика потерь в спектре внутреннего трения изменяется незначительно и в общем случае приведенная зависимость $T_\alpha-f(M_w)$ сохраняется и для ПММА с $M_w > 10^4$, подвергнутых γ -облучению дозами до 10^6 рад. Такое поведение ПММА свидетельствует о том, что модуль упругости (сдвига) независимо от того, какая из структурных подсистем превалирует в потерях α -релаксации – основная или одна из салютитных, не должен значительно изменяться.

Из феноменологических представлений теории вязкоупругости следует, что пик потерь в спектре внутреннего трения описывается моделью стандартного линейного тела [10]. При этом

$$\lambda = 2\lambda_{\max}[\omega\tau/(1 + \omega^2\tau^2)], \quad (1)$$

где максимальное значение пика потерь на спектре внутреннего трения:

$$\lambda_{\max} = (\pi/2)\Delta G = (\pi/2)[(G_n - G_p)/G_p] \quad (2)$$

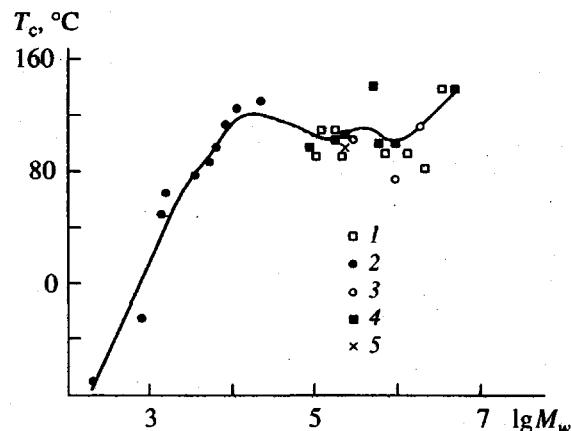


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования T_c для ПММА различной молекулярной массы: 1 – по данным механической релаксации ($v = 1-5$ Гц); 2 – рассчитано по данным температуропроводности из работы [8]; 3 – рассчитано по температурной зависимости модуля упругости из работы [9]; 4 – данные структурной релаксации из работы [11]; 5 – по данным термомеханических исследований [12].

В уравнениях (1) и (2) λ – логарифмический декремент затухания; $\omega = 2\pi v$ – угловая частота; τ – время релаксации; $\Delta G = (G_n - G_p)/G_p$ – дефект модуля сдвига; G_n и G_p – нерелаксированное и релаксированное значения модуля сдвига соответственно.

Таким образом, уменьшение интенсивности пика потерь λ_{\max} в спектре внутреннего трения вызывается уменьшением значения дефекта модуля ΔG . Уменьшение ΔG может быть вызвано двумя причинами: снижение значения G_n или увеличением G_p . Нерелаксированное (мгновенное) значение G_n представляет собой модуль упругости (сдвига) G соответствующей структурной подсистемы. Ранее было установлено, что температура структурного стеклования T_c , а соответственно и температура основного α -перехода незначительно зависит от дозы γ -облучения и уменьшается на ~6 град. при увеличении дозы 10^3-10^6 . Из этого следует, что величина G_n для этого образца в данном диапазоне доз облучения уменьшается. Снижение значения дефекта модуля ΔG в таком случае происходит как за счет уменьшения нерелаксированного значения модуля G_n , так и за счет увеличения

значения релаксированного модуля G_p . Таким образом, с одной стороны, произошло ослабление межцепных взаимодействий в ПММА за счет уменьшения G_h , а с другой стороны (одновременно с этим), уменьшился дефект модуля ΔG (в основном за счет увеличения значения G_p), что является характерным признаком снижения локальных диссипативных потерь, т.е. величины λ_{max} .

Для образца ПММА с $M_w = 6.252 \times 10^5$ температура основного α -процесса релаксации (рис. 2б) практически не меняется в зависимости от дозы γ -облучения в интервале 10^3 – 10^6 рад. Из этого следует, что и величина $G_h = const$ для данного образца в указанном диапазоне доз облучения. Однако интенсивность λ_{max} этой α -составляющей по мере роста дозы облучения снижается весьма значительно (рис. 3, кривая 1). Уменьшение значения дефекта модуля ΔG в данном случае происходит за счет увеличения значения G_p (уравнение (2)). Уменьшение интенсивности релаксационного перехода в спектре внутреннего трения (практически до нуля) с одновременным уменьшением дефекта модуля свидетельствует о вырождении или исчезновении данного механизма потерь, что и наблюдается в спектре (рис. 2б).

Из наших данных следует, что в области температур "размораживания" сегментальной подвижности ПММА имеются три релаксирующие структурные подсистемы, которые в зависимости от дозы γ -облучения изменяют свою интенсивность (рис. 3). Соответственно этому каждая из подсистем будет иметь свой дефект модуля, зависящий от дозы облучения и линейно изменяющийся в зависимости от λ_{max} . Но взаимная трансформация пиков α -потерь в ПММА различной ММ оказывает малое влияние на конечную величину модуля G независимо от того, какая из составляющих α -релаксации является превалирующей.

Трансформация или взаимное преобразование одного пика потерь в спектре внутреннего трения в другой, родственный по происхождению, но отличающийся по физико-механическим характеристикам (интенсивность пика, энергия активации, температурное положение и т.п.), возможна при явлениях разрыва и восстановления разорванной цепи макромолекулы в полимере. Это наблюдается как при механическом разрушении ПММА, так и при γ -облучении, когда происходит разрыв молекулярных цепей с формированием мак-

рорадикалов, и подтверждается сравнением спектров ЭПР макрорадикалов, полученных механическими методами, и спектров макрорадикалов, возникающих в процессе полимеризации [14] или при γ -облучении [15].

Как следует из данных работы [14], в ПММА при разрушении цепи возможно образование трех типов радикалов: радикал 1 с активным центром на оборванной связи атома углерода в цепи; пероксидный радикал 2, возникающий при окислении кислородом атмосферы активного центра радикала первого типа; радикал 3 с активным центром на атоме углерода метиленовой группы. Радикалы третьего типа являются стабильными при $T < 77$ К и при больших температурах настолько активны, что сразу же после возникновения реагируют с кислородом или следами метилметакрилата и превращаются в более стабильные радикалы первого или второго типа. При γ -облучении характерным является образование пероксидных радикалов [15], которые более устойчивы, чем радикалы первого типа, причем последние сами рекомбинируют с течением времени в пероксидные радикалы. Однако следует отметить, что и пероксидные радикалы постепенно рекомбинируют в цепь макромолекулы. Скорость рекомбинации повышается с ростом температуры, и в области T_c они рекомбинируют в цепь практически мгновенно [14].

Согласно нашим экспериментам по внутреннему трению, положение и возникновение в результате γ -облучения радикалов и последующая их рекомбинация в цепь дает возможное объяснение преобразования и трансформации составляющих пиков потерь α -релаксации в ПММА. При этом молекулярная масса ПММА в общем случае может изменяться незначительно, так как происходит восстановление цепей макромолекул и температура перехода изменяется несущественно, что и наблюдается в спектрах внутреннего трения (рис. 2). Однако это восстановление может привести и, судя по нашим экспериментальным данным, приводит к определенным изменениям конформаций в цепи макромолекулы. Аналогичные явления, связанные с конформационными изменениями в цепи макромолекулы в результате γ -облучения, выявлены в спектрах механической релаксации ПЭ различной плотности [16], где эти изменения также связываются с химической модификацией и морфологическими изменениями структуры цепи.

Для ПММА известно, что в зависимости от условий полимеризации полимерные цепи могут иметь различную микроструктуру: изотактическую, синдиотактическую и атактическую. Каждая из этих микроструктур в определенных количествах (пусть даже незначительных) содержится в ПММА, полученном методом радикальной полимеризации, и каждая из этих микроструктур характеризуется своими значениями температуры стеклования. Таким образом, одной из возможных причин триплетного расщепления пика потерь на спектре внутреннего трения для α -релаксации и трансформационного преобразования этих пиков в результате воздействия облучения могут являться структурные изменения, приводящие к изменению соотношения конфигурационных структурных составляющих ПММА. Такие преобразования структуры или конформационные перестройки возможны на стадии возникновения и рекомбинации в цепь макромолекулы радикалов всех перечисленных выше типов; причем конформационные преобразования идут не по всей цепи макромолекулы, а в местах обрыва цепи, возникновения и рекомбинации радикалов.

Эта гипотеза подтверждается данными по дипольно-радикальной поляризации [16], которые показывают, что дипольно-радикальные потери локализуются в объеме, охватывающем несколько мономерных единиц в цепи, а энергия активации конфигурационных перестроек равна 30–40 кДж/моль. Механизмом дипольно-радикальных потерь является переход радикала из одного положения равновесия в другое с преодолением внутрицепного взаимодействия. В неразорванный под действием γ -облучения цепи макромолекулы основной вклад в величину потенциального барьера при вращении бокового радикала вокруг оси, фиксированной относительно оси макромолекулы, вносят стерические взаимодействия. При разрыве цепи макромолекулы под действием γ -облучения и образовании радикалов с активными центрами стерические взаимодействия резко уменьшаются. При этом возможно влияние электростатического поляризационного взаимодействия между дипольными моментами, которое для синдио- и изотактических конформаций дает асимметричную потенциальную функцию с наименьшей высотой барьера порядка 35 кДж/моль [17]. Однако, учитывая высокую реакционную способность образующихся в результате γ -облучения радикалов, потенциальные барьеры могут снизиться до величины порядка 10 кДж/моль, что соответствует вращениям вокруг связей С–С [18] и, возможно, приводит к незначительным конформационным изменениям

в ПММА, отражаясь в спектрах внутреннего трения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Неверов А.Н., Жердев Ю.Е. // Радиационная химия полимеров. М., 1966.
2. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суровова В.Ю. // Физика твердого тела. 1993. Т. 35. № 9. С. 2466.
3. Песчанская Н.Н., Смолянский А.С., Суровова В.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 12. С. 3.
4. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела. 1984. Т. 26. № 4. С. 1202.
5. Песчанская Н.Н., Якушев П.Н. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 7. С. 492.
6. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карадашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1658.
7. Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Ломовская Н.Ю. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 9. С. 1529.
8. Uebereiter K., Naghizadch J. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1972. В. 250. S. 927.
9. Захаров С.К., Медведева Л.И., Арбузова И.А., Кущинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 9. С. 1554.
10. Постников В.С. Внутреннее трение в металлах. М.: Металлургия, 1969.
11. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992.
12. Тагер А.А., Суворова А.И., Голдырев Л.Н., Есафов В.И., Топина Л.П. // Высокомолек. соед. 1962. Т. 4. № 6. С. 809.
13. Сандитов Д.С. // Журн. физ. химии. 1980. Т. 54. № 2. С. 341.
14. Бреслер С.Е., Журков С.Н., Казбеков Э.Н. и др. // Журн. техн. физики. 1959. Т. 29. № 3. С. 358.
15. Цветков Ю.Д., Бубнов Н.Н., Макульский М.А. и др. // Докл. АН СССР. 1958. Т. 122. С. 1053.
16. Готлиб Ю.Я., Даринский А.А. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 10. С. 1737.
17. Борисова Н.П., Волькенштейн М.В. // Журн. структур. химии. 1961. Т. 2. № 4. С. 469.
18. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.

Effect of γ -Irradiation on the α -Relaxation in Poly(methyl methacrylate) of Various Molecular Masses

V. A. Lomovskoi

*Institute of Physical Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 31, Moscow, 117915 Russia*

Abstract—The spectra of internal friction in PMMA samples of various molecular masses ($M_w > 10^4$) and their dependence on the γ -irradiation in the dose range 10^3 – 10^5 rad were studied by the dynamic mechanical techniques. The exposure to α -radiation leads to a triplet splitting of the α -relaxation peak in the internal friction spectrum into several loss peaks of different intensities. The splitting is observed both on the side of a low-temperature branch of the main α -relaxation peak (α'' -transition) and on the side of the high-temperature branch (α' -transition). The losses exhibit redistribution between the α' and α'' peaks, the patterns being different depending on the irradiation dose and the molecular mass of PMMA. These phenomena are related to the appearance of new polar groups as a result of the radiolysis and to some insignificant conformational changes in the macromolecular chains.