

УДК 541(64+15):543.42

ВЛИЯНИЕ УЛЬТРАСЛАБОГО НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТР ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА¹

© 2000 г. В. А. Ломовской, А. Г. Липсон, Н. Ю. Ломовская, И. А. Гагина

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

Поступила в редакцию 14.12.1999 г.
Принята в печать 20.01.2000 г.

Методами динамической механической спектроскопии исследованы спектры внутреннего трения ПММА различной молекулярной массы ($M_w > 10^4$) и влияние на эти спектры ультраслабого нейтронного облучения. Воздействие n -облучения на ПММА приводит к тому, что определенная часть “свободных” групп COOCH_3 и “свободных сегментов” макромолекул переводится в “связанное” надсегментально упорядоченное состояние. Такое структурное образование возникает как в результате диполь-дипольных взаимодействий между полярными сложноэфирными группами (π -процесс), так и в результате межмолекулярных взаимодействий (χ -процесс). Это резко интенсифицирует обобщенный ($\pi + \chi$)-процесс релаксации. Наличие таких локально упорядоченных надсегментальных структур с двойной формой взаимодействия может сопровождаться определенной степенью изменения стереорегулярности ПММА, а также возможным образованием межмолекулярных водородных связей, возникающих вследствие присутствия атмосферной влаги.

ВВЕДЕНИЕ

Ранее было установлено, что в процессе облучения твердых тел ультраслабым потоком термализованных нейтронов с интенсивностью $I_n \leq 10^2 \text{ н/см}^2$ с наблюдается аномальное увеличение захвата нейтронного потока, сопровождающееся измеримой генерацией дефектов в облучаемых кристаллах [1–3]. Регистрируемые под действием ультраслабого потока термализованных нейтронов эффекты нетривиальны, поскольку с энергетической точки зрения их образование, на первый взгляд, неадекватно нейтронному флюенсу, взаимодействующему с образцом. В связи с этим образование дефектов в кристаллах под действием ультраслабого потока термализованных нейтронов можно отнести к проявлению синергетического в своей основе разрушающего энергетический барьер эффекта “сверхмальных доз” [4].

Как было показано [3], природа изменения физико-химических свойств твердых тел при действии ультраслабого потока термализованных

нейтронов заключается в эффективной конверсии энергии составного ядра (образованного при захвате теплового нейтрона) в энергию кристаллической решетки, окружающей данное ядро, в виде фононов. В этой связи велика вероятность того, что при взаимодействии ультраслабого потока термализованных нейтронов с твердыми телами (включая полимеры) будут происходить структурные превращения, связанные со структурными преобразованиями при разрыве химических связей и образовании активных радикалов. Наиболее интересно и непредсказуемо действие ультраслабого потока термализованных нейтронов на полимерные структуры, где можно ожидать значительных конформационных превращений. Это должно привести к определенным изменениям релаксационных процессов в указанных структурах.

Исследования релаксационных явлений в ПММА различной ММ по спектрам внутреннего трения² $\text{tg } \delta - f(T)$ или $\lambda - f(T)$ выявляет несколько

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

² δ – угол сдвига фаз между механическим напряжением, возникающим в системе, и деформацией; λ – логарифмический декремент затухания колебательного процесса; T – температура.

максимумов потерь энергии внешнего воздействия [5, 6]. Наиболее интенсивным из всех обнаруженных на этих спектрах релаксационных переходов является α -переход, представляющий собой отклик сегментальной структурной подсистемы ПММА на внешнее силовое периодическое воздействие. Наряду с α -максимумом на спектре $\lambda-f(T)$ (при постоянной частоте деформирования, т.е. $v = \text{const}$) для ПММА наблюдается еще один хорошо выраженный максимум механических потерь [6, 7]. Этот максимум связывается с вращением эфирной группы COOCN_3 относительно оси, нормальной к оси главной валентности полимерной цепи. Спектры $\lambda-f(T)$ показывают, что γ_3 -переход расположен в области стеклообразного состояния ПММА, т.е. $T_{\gamma_3\text{max}} < T_{\alpha\text{max}}$ ($T_{i\text{max}}$ — температура соответствующего максимума потерь на спектре).

Кроме того, наблюдается еще ряд пиков потерь в области хрупкого стеклообразного состояния ПММА ($T_{xp} = 244$ К по данным [8]) и в области высокоэластического состояния при температурах $T > T_c$ (T_c — температура структурного стеклования). Эти процессы при исследованиях механической релаксации имеют малую интенсивность $\text{tg}\delta_{\text{max}}$ относительно α - и γ_3 -релаксации. Следует отметить, что исследования процессов структурной подвижности элементов, ответственных за проявление пиков потерь на спектрах внутреннего трения другими методами, например методами диэлектрической релаксации, может изменить соотношение интенсивностей потерь энергии внешнего воздействия для этих процессов [9].

К разряду мало изученных процессов механической релаксации относятся процессы, связанные с локальным диполь-дипольным взаимодействием (π -процесс) и надсегментальным упорядочением молекулярных полимерных цепей (χ -процесс). Это вызвано в первую очередь тем, что хотя метод механической релаксации является универсальным, но подсистемы, обладающие дипольными моментами, наиболее интенсивно проявляются при исследованиях методами диэлектрической релаксации. Однако изучение влияния различного типа излучений на физико-механические и физико-химические характеристики ПММА различной ММ показывает, что такие воздействия могут инициировать изменение интенсивностей различных пиков потерь на спектре $\lambda-f(T)$. Это вызывается качественными или количественными изменениями в соотноше-

ниях вклада структурных подсистем в общий процесс диссиляции энергии внешнего воздействия на исследуемую систему. Такое инициирование релаксационных процессов позволяет не только закрыть дискуссионный вопрос об их наличии или отсутствии, но и детально исследовать данные процессы методами механической релаксации.

Цель настоящего исследования — изучение влияния слабых доз нейтронного облучения (n -облучение) на спектры внутреннего трения ПММА различной ММ.

Проведенные ранее исследования физико-механических характеристик ПММА при малых дозах γ -облучения (дозы в диапазоне 10^3 – 10^6 рад) выявили триплетное расщепление α -пика потерь на спектре $\lambda-f(T)$ на пики различной интенсивности [10]. Одна из возможных причин такого расщепления и трансформационного преобразования спектров внутреннего трения в зависимости от дозы γ -облучения предполагает наличие в структуре цепи макромолекулы трех родственных, но квазинезависимых по реакции на внешнее силовое воздействие, релаксационных подсистем сегментальной подвижности. Это изо-, синдио- и атактическая структуры. В зависимости от дозы γ -облучения и в результате конформационных перестроек при рекомбинации образующихся радикалов изменяется соотношение структурных составляющих цепи, что приводит к соответствующим "вырождениям" пиков потерь и изменениям спектров [10–12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образцы аморфного ПММА с M_w от $\sim 9 \times 10^4$ до 5×10^6 , полученные методом радикальной полимеризации. Образцы предварительно подвергали термообработке в течение 60 мин при $T = T_c - 10$ К для релаксации возможных остаточных напряжений, возникших при полимеризации.

Исследуемые образцы имели форму пластин размером $60 \times 5 \times 0.5$ мм.

Облучение образцов ультраслабым потоком термализованных нейtronов осуществляли на воздухе при комнатной температуре. С целью обеспечения термализации и полного отражения нейtronов образцы были окружены слоем ПЭ-блоков "neutrostop" (Co) толщиной 15 см. Для создания поля термализованных нейtronов внутрь установки на расстояние 10 см от образца ПММА вносили Cf-252 источник быстрых нейtronов интенсивностью $I = 1.5 \times 10^3$ н/с в телесный угол 4π . Источник нейtronов, размещенnyй в свинцовом контейнере, в

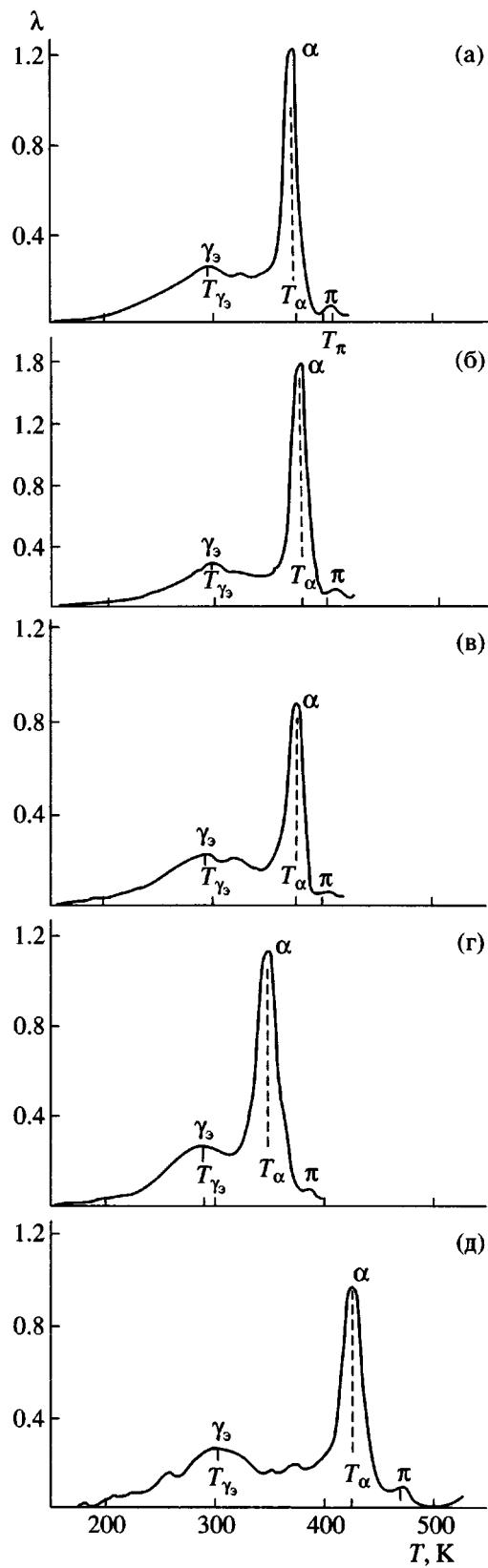


Рис. 1. Спектры внутреннего трения $\lambda-f(T)$ для необлученных образцов ПММА с $M_w \times 10^{-3} \sim 91$ (а), 180 (б), 625 (в), 980 (г) и 5000 (д).

свою очередь был покрыт ПЭ-оболочкой толщиной 5 см. Для определения интенсивности потока термализованных нейтронов внутри установки применяли метод нейтронно-радиационного анализа [2, 3], основанный на детектировании γ -квантов с энергией 2224 кэВ (от реакции $p + n$, протекающей в ПЭ-замедлителе). Согласно данным нейтронно-радиационного анализа, средняя величина ультраслабого потока термализованных нейтронов в процессе облучения образцов ПММА составляла $I_n = 100 \text{ н/см}^2\text{с}$. Время n -облучения 36 ч.

ИК-спектры образцов получали с помощью ИК-фурье-спектрометра "Perkin-Elmer 1720" с использованием метода диффузного отражения.

Спектры внутреннего трения $\lambda-f(T)$ получали методом свободно затухающих крутильных колебаний в режиме амплитудненезависимого внутреннего трения с амплитудой начального отклонения от положения равновесия $\varepsilon_0 = 7.5 \times 10^{-4}$ и 1.5×10^{-3} . Максимальные касательные напряжения σ_{max} , возникающие в сечении образцов, соответствующие этим ε_0 , были равны 7.5×10^5 и 1.5×10^6 Па. Режим деформирования образцов соответствовал условию постоянства объема исследуемых образцов. Для количественной характеристики диссипации энергии деформирования использовали логарифмический декремент затухания λ . Каждое измерение λ проводили в изотермическом режиме ($T_i = \text{const}$). Нагревание осуществляли в атмосферных условиях со скоростью 2 град/мин.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сопоставление исходных спектров внутреннего трения для ПММА с различной ММ (рис. 1) со спектрами соответствующих облученных образцов (рис. 2) показывает, что интенсивность γ_3 процесса релаксации после n -облучения не изменилась для образцов всех ММ; температура γ_3 -перехода на спектре $\lambda-f(T)$ увеличилась для всех образцов ПММА, независимо от M_w ; температура α -процесса релаксации при данных дозах n -облучения для образцов ПММА с $10^4 < M_w < 10^6$ стремится к $T_\alpha \approx 380$ К; интенсивность процесса α -релаксации после n -облучения уменьшается для всех образцов ПММА с различной M_w ; температура π -процесса релаксации для всех образцов

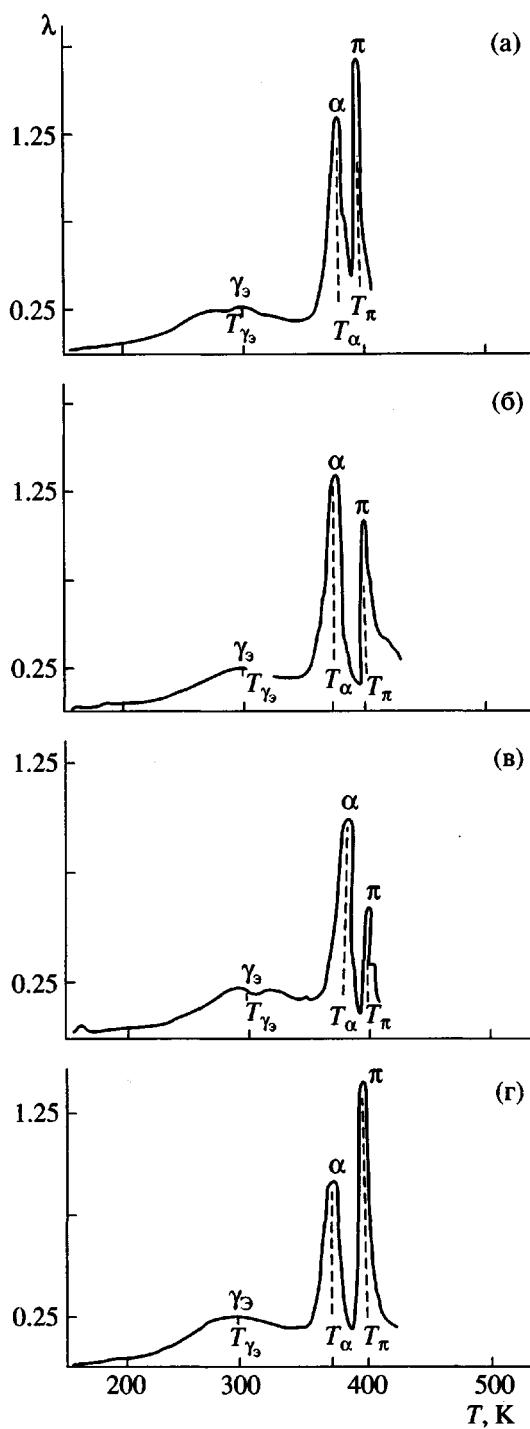


Рис. 2. Спектры внутреннего трения $\lambda-f(T)$ для n -облученных образцов ПММА с $M_w \sim 91$ (а), 180 (б), 625 (в) и 980 (г).

ПММА уменьшилась, а интенсивность резко возросла; интенсивность пика потерь I_π для π -релаксации имеет экстремум ($dI_\pi/dT = 0$) в интервале $M_w \approx 2 \times 10^5 - 7 \times 10^5$ (рис. 3).

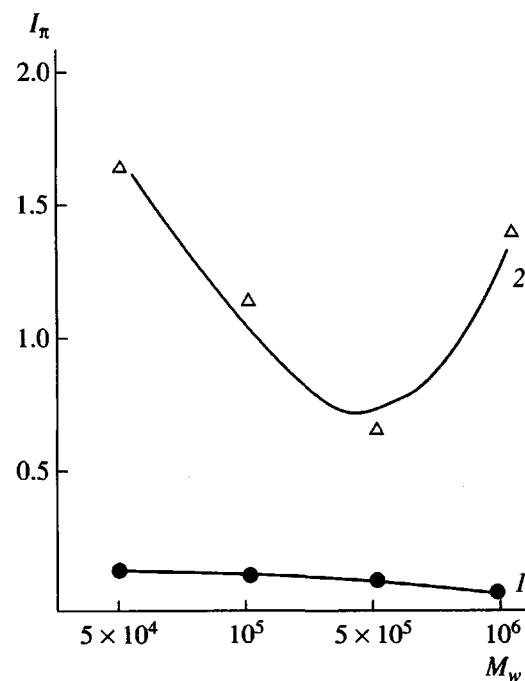


Рис. 3. Зависимость интенсивности π -процесса релаксации от ММ n -облученного ПММА.

В табл. 1 приведены соответствующие результаты количественных изменений перечисленных выше параметров.

Данные по ИК-спектроскопии исходных образцов с $M_w = 6.25 \times 10^5$ обнаруживают присутствие кристаллической фазы, о чем свидетельствует наличие дублета при частотах 1560, 1580 см^{-1} [13]. Различия в ИК-спектрах исходного и облученного образцов касаются в основном областей спектра, где проявляются колебания групп, чувствительных к конформационным преобразованиям структуры цепей макромолекул. Эти различия выражаются либо в незначительных изменениях частот, либо относительными изменениями интенсивности полос. Из данных по ИК-спектрам (рис. 4) необходимо отметить следующее.

Участки спектра в области частоты 1050 см^{-1} , ответственные за колебания углеродного скелета, различаются тем, что у облученного образца отсутствует расщепление пика поглощения.

Полоса в области 842 см^{-1} , где проявляется маятниковое колебание группы CH_2 , у облученного образца имеет пониженную интенсивность и меньшее значение частоты 839 см^{-1} .

Таблица 1. Температуры и интенсивность релаксационных переходов на спектрах $\lambda-f(T)$ для ПММА различных M_w до (числитель) и после n -облучения (знаменатель)

$M_w \times 10^{-3}$	T_{γ_1}	I_{γ_1}	$T_{\alpha}, \text{ К}$	I_{α}	$T_{\pi}, \text{ К}$	I_{π}
91	293/300	0.35/0.25	375/380	1.3/1.3	405/395	0.1/1.65
180	293/300	0.35/0.25	375/375	1.6/1.35	410/395	0.1/1.1
625	293/300	0.35/0.25	375/380	0.9/0.9	405/395	0.08/0.6
980	293/300	0.35/0.25	345/365	1.15/0.9	390/395	0.05/1.4

Имеется различие в интенсивностях и значениях частот в области 1483 см^{-1} , где проявляются колебания $\alpha\text{-CH}_3$ -группы.

Наблюдается различие пика поглощения в области частоты 1730 см^{-1} , где в облученных образцах эта полоса, связанная с валентными колеба-

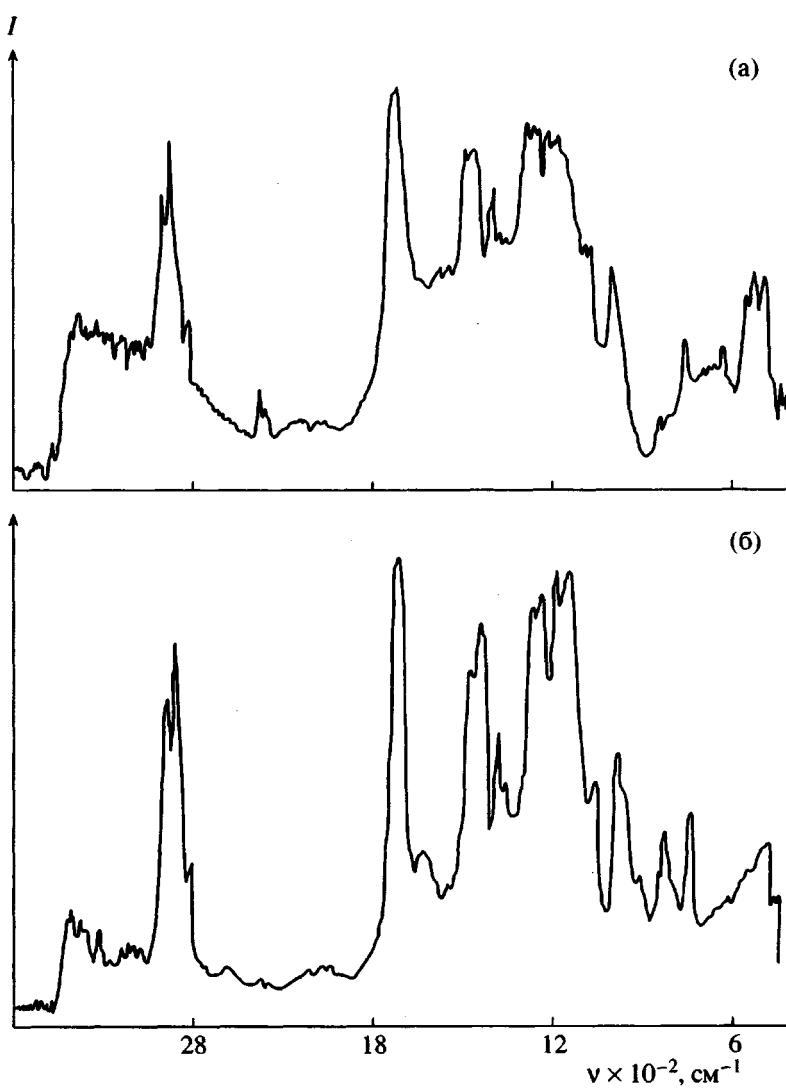


Рис. 4. ИК-спектры необлученного (а) и n -облученного ПММА (б).

Таблица 2. Значения частот колебаний различных групп в ИК-спектрах для образцов ПММА с $M_w = 6.25 \times 10^5$

Значения ν (см ⁻¹) для образцов ПММА				Тип колебаний
необлученный	облученный	изотактический	синдиотактический	
1474	1479	1483	1483	$\delta_a(\alpha\text{-CH}_3)$
1446	1451	1445	1452	$(\delta\text{-CH}_2)$
1387	1387	1388	1388	$\delta_s(\alpha\text{-CH}_3)$
1356	1362	1370	1370	
1267	1264	1295	1270	$\nu_a(C\text{-C-O})$
1241	1247	1260	1240	$\nu(C\text{-O})$
		1252		
1194	1170	1194	1190	$\nu(C\text{-C})$ смешаны с деформационными колебаниями групп CH
1160	1076	1158	1150	
1062		1063	1063	
990		990	996	$\gamma_r(\alpha\text{-CH}_3)$
			951	
—	—		967	
		842	842	$\gamma_r(-CH_2)$ смешаны с $\nu(C\text{-C})$
			825	
—	—	825	828	—

ниями, проявляется при более высоких частотах.

Наблюдается изменение в поглощении в области 3000–3400 см⁻¹.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по ИК-спектрам для n -облученных и исходных образцов ПММА.

Проведенные ранее исследования по влиянию γ -облучения на ПММА [10, 11] показали, что воздействие γ -облучения на ПММА различной ММ ($M_w > 10^4$) в интервале доз до 10^6 рад приводит к отчетливому тройному расщеплению пика потерь на спектре внутреннего трения в области температур проявления α -релаксации. В результате облучения изменяется и перераспределяется интенсивность потерь всех трех наблюдаемых на спектре пиков. Максимально это выражено в диапазоне доз 10^3 – 10^5 рад. Одной из возможных причин тройного расщепления пика потерь на спектре внутреннего трения для α -релаксации и преобразования этих пиков в результате воздействия облучения могут быть структурные изменения, приводящие к изменению соотношения конфигурационных структурных составляющих ПММА. Следует отметить, что в результате трансформации пиков температура наиболее ин-

тенсивного пика потерь на спектре внутреннего трения изменяется незначительно и, в общем случае, зависимость $T_{\alpha} - f(M_w)$ сохраняется и для ПММА с $M_w > 10^4$, подвергнутых γ -облучению дозами до 10^6 рад. Облучение этого типа практически не влияет на γ - и π -процессы релаксации.

Основное различие исходных и γ -облученных от n -облученных образцов ПММА в использованном интервале доз нейтронного облучения состоит в новом для этого материала явлении, а именно, резком возрастании интенсивности процесса релаксации в области высокой эластичности. Это подтверждает наличие в спектрах механических потерь одного из двух, вызывающих дискуссию, релаксационных переходов: или так называемого π -процесса релаксации, или χ -процесса релаксации [5, 14].

Физическая сущность π -процесса релаксации состоит в распаде молекулярной сетки линейного полимера, образованной диполь-дипольными локальными связями между цепями макромолекул или физическими узлами между боковыми полярными группами [15–20]. Физической сущностью χ -процесса релаксации является термофлуктуационный процесс медленной физической релак-

сации, связанной с распадом и восстановлением надсегментальных локально упорядоченных образований [5].

В ПММА π -узлы могут образовываться в результате взаимодействия эфирных групп COOCH_3 [5, 14]. Как следует из работ [5, 14], полярная эфирная группа в ПММА ответственна за проявление на спектре $\lambda-f(T)$ двух релаксационных переходов – γ_3 - и π -переход. Это вызвано тем, что в ПММА не все эфирные группы связаны диполь-дипольными взаимодействиями с образованием физических узлов между цепями. Согласно модельным представлениям теории диэлектрических релаксационных процессов в аморфных полимерах³ [15–21], устанавливающим корреляцию между ДРП и ДЭП, часть групп COOCH_3 может находиться в так называемом свободном, а другая часть – в связанном состоянии. Свободное состояние полярных групп дает на спектрах диэлектрических потерь пики ДРП ниже T_c , а ДЭП – выше T_c . На спектрах внутреннего трения γ_3 -переход наблюдается в стеклообразном состоянии ПММА, а π -переход – в высокоэластическом. Механизмом γ_3 -потерь связан с диссипацией энергии при вращении эфирной группы относительно оси, нормальной к оси полимерной цепи, а для π -потерь характерной является не вращательная, а колебательная степень свободы [14].

Таким образом, имеются две структурные подсистемы, образованные одними и теми же структурными единицами, но имеющими квинезависимую реакцию на внешнее воздействие, вследствие нахождения их в различных локальных условиях взаимодействия с другими окружающими их структурными элементами системы [22].

Экспериментальные данные показывают, что при повышении температуры сначала происходит размораживание вращательной подвижности свободных, а затем в высокоэластическом состоянии – связанных полярных групп. Такая последовательность структурно-кинетических явлений, связанных с подвижностью групп COOCH_3 , не зависит от дозы n -облучения и, как было показано ранее, не зависит от дозы γ -облучения [10]. Распад физических узлов, образованных связанными группами COOCH_3 , соответствует переходу указанных групп в свободное состояние с изменением формы молекулярной подвижности эфирных групп, ранее входивших в физические узлы сетки,

т.е. переходу от колебательной к вращательной структурно-кинетической подвижности. Это подтверждается результатами исследования ДРП диэлектрическими методами, при которых в ПММА дипольно-радикальные потери при высоких частотах внешнего воздействия наблюдали при $T_{\text{ДРП}} = 463 \text{ К}$ (190°C), т. е. в области высокоэластичности ($T_{\text{ДРП}} > T_c$). Процесс π -релаксации в ПММА при любых частотах внешнего воздействия наблюдается при температурах $T_\pi \geq T_\alpha$, где α – процесс отклика сегментов макромолекулы на внешнее воздействие. При этом процесс π -релаксации начинает наблюдаться на спектре $\lambda-f(T)$ в высокотемпературной области проявления α -пика потерь (рис. 1).

Таким образом, подвижность связанных групп COOCH_3 и сегментальная подвижность макромолекул цепи ПММА реализуются в одном и том же диапазоне температур. В этом случае возможна аддитивность диссипации энергии внешнего воздействия для α - и π -процессов, так как высокотемпературная область проявления α -релаксации на спектре $\lambda-f(T)$ при частоте $v \approx 1-10 \text{ Гц}$ полностью перекрывает область проявления π -релаксации (рис. 1). Образование физических узлов между цепями макромолекул ПММА в результате диполь-дипольных взаимодействий между эфирными и α -метильными полярными группами приводит к некоторой локальной упорядоченности структуры, т.е. к образованию новой структурной подсистемы.

Диполь-дипольные локальные взаимодействия между боковыми эфирными группами ПММА могут служить дополнительным фактором, способствующим образованию надсегментальных структур, которые ответственны за реализацию χ -процесса механической релаксации. При этом часть сегментов цепей макромолекул является структурно-связанной. Одновременно с распадом надсегментальных образований наблюдается переход связанных групп COOCH_3 в свободное состояние, т.е. реализация π -процесса релаксации. Поэтому процесс релаксации, интенсифицированный в результате n -облучения, по-видимому, оказывается сложным, состоящим из размораживания структурной подвижности связанных в упорядоченных узлах сегментов и распада диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий. Это $(\pi + \chi)$ -процесс релаксации. Исходя из данных работы [23], связанный сегмент может включать в себя три–четыре метиленовые группы. В этом случае часть свободных сегментов цепи макромолекулы, которая ответственна за проявление на спектре $\lambda-f(T)$ α -релаксации, уменьшается, что должно приводить к понижению интенсивности потерь данного

³ На спектрах внутреннего трения и спектрах диэлектрических потерь процесс механической γ_3 -релаксации соответствует процессу дипольно-радикальных потерь (ДРП), а процесс механической π -релаксации – процессу дипольно-эластических потерь (ДЭП).

процесса на спектре. Как следует из экспериментальных данных (рис. 1, 2 и табл. 1) при n -облучении ПММА это имеет место, независимо от M_w .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Воздействие n -облучения на ПММА приводит к возможному уменьшению числа релаксаторов механической релаксации в α -процессе. Определенная часть свободных групп COOCH_3 и свободных сегментов макромолекул переводится в связанные (надсегментально упорядоченное) состояние. Такое структурное образование возникает в результате как диполь-дипольных взаимодействий между полярными сложноэфирными группами, так и вследствие межмолекулярных ван-дер-ваальсовых взаимодействий, что и приводит к резкой интенсификации релаксации.

Образование таких локально упорядоченных надсегментальных структур с двойной формой взаимодействия сопровождается частичным возможным изменением стереорегулярности ПММА, а также образованием межмолекулярных водородных связей, возникающих вследствие присутствия атмосферной влаги. Именно это наблюдали в работе [23] при исследовании трехмерного структурирования полиметилена, и это обнаруживается по данным полученных ИК-спектров облученных образцов (табл. 2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Липсон А.Г., Саков Д.М., Саунин Е.И. // Письма в ЖЭТФ. 1995. Т. 62. № 10. С. 806.
- Липсон А.Г., Ляхов Б.Ф., Саунин Е.И. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. № 15. С. 42.
- Липсон А.Г., Бардышев И.И., Кузнецов В.А., Ляхов Б.Ф. // Физика твердого тела. 1998. Т. 40. № 2. С. 254.
- Зельдович Я.Б., Бучаченко А.Л., Франкевич Е.Л. // Успехи физических наук 1988. Т. 155. № 1. С. 3.
- Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Овчинников Е.Ю., Карандашова Н.Ю., Тулинова В.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 10. С. 1658.
- Бартенев Г.М. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 1. С. 67.
- Бартенев Г.М., Ломовской В.А., Карандашова Н.Ю. // Высокомолек. соед. Б. 1992. Т. 34. № 9. С. 45.
- Песчанская Н.Н., Степанов В.А. // Физика твердого тела 1965. Т. 7. № 10. С. 2962.
- Михайлов Г.П., Борисова Т.И. // Успехи химии. 1961. Т. 30. № 7. С. 895.
- Ломовской В.А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 10. С. 1618.
- Ломовской В.А., Громов В.В., Саунин Е.И., Ломовская Н.Ю. // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 10. С. 1910.
- Ломовской В.А., Зиновьев В.В., Громов В.В., Саунин Е.И. // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 8. С. 1534.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шнольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1976.
- Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 633.
- Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1962. Т. 4. № 10. С. 2628.
- Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 12. С. 3453.
- Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Механика полимеров. 1967. № 6. С. 1105.
- Шишкин Н.И., Милагин Н.Ф., Габарева А.Д. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 11. С. 2249.
- Сидорович А.В., Кувшинский Е.В. // Высокомолек. соед. 1961. Т. 3. № 11. С. 1698.
- Лайус Л.А., Кувшинский Е.В. // Физика твердого тела. 1963. Т. 5. № 11. С. 3113.
- Готлиб Ю.Я. // Физика твердого тела. 1964. Т. 6. № 10. С. 2938.
- Ломовской В.А. // Неорганич. материалы. 1999. Т. 35. № 3. С. 382.
- Дринберг А.Я., Демченко Н.С. // Журн. прикл. химии. 1952. Т. 25. № 1. С. 57.

Effect of Ultraweak Neutron Irradiation on the Internal Friction in Poly(methyl methacrylate)

V. A. Lomovskoi, A. G. Lipson, N. Yu. Lomovskaya, and I. A. Gagina

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

Abstract—The effect of ultraweak neutron radiation on the spectra of internal friction in PMMA samples of various molecular masses ($M_w > 10^4$) were studied by method of dynamic relaxation spectroscopy. Exposure to a thermal neutron flux results in a partial transformation of the “free” COOCH_3 groups and “free” macromolecular segments into a “bound” state with supersegmental ordering. The new structural state is formed due dipole-dipole interactions between the polar ester groups (π process) and the intermolecular interactions (χ process), which sharply intensify the total ($\pi + \chi$)-relaxation process. The existence of a locally ordered supersegmental structures featuring double interactions may lead to certain changes in the stereoregularity of PMMA and to the formation of intermolecular hydrogen bonds related to the presence of water vapors.