

Скачкообразная деформация γ -облученного полиметилметакрилата

© Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский*, А.С. Шведов*

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

* Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова,
Москва, Россия

E-mail: ninapes@mail.ru

(Поступила в Редакцию 22 сентября 2008 г.
В окончательной редакции 24 октября 2008 г.)

Изучались неоднородность скорости и параметры скачков микродеформации в режиме ползучести для полиметилметакрилата, облученного разными дозами γ -излучения ^{60}Co . Скорость ползучести при сжатии полиметилметакрилата измерялась по интерферограмме на приращениях деформации 300 nm. Показано, что периоды L колебаний скорости (скачки деформации) на трех масштабных уровнях зависят от дозы облучения, а также изменяются после длительной выдержки образцов на воздухе. В диапазоне доз от 0 до 330 kGy наблюдается как уменьшение, так и увеличение L , что соответствует нестабильной кинетике радиационно-химических процессов. По скачкам деформации можно оценить степень влияния радиации на разные уровни структуры. Сделан вывод, что радиация оказывает наибольшее влияние на более крупные микроструктурные образования.

Работа выполнена по Госконтракту 02.513.12.0038.

PACS: 61.82.Pv, 62.20.-x, 61.80.Ed

1. Введение

Полимерные материалы используются на практике и часто находятся под действием различных излучений, изменяющих их свойства, в том числе и механические. Влияние γ -радиации на процессы разрушения и деформации наиболее подробно изучено для полиметилметакрилата (PMMA) в стеклообразном состоянии. Спектроскопические исследования выявляют особенности образования радикалов при разных дозах γ -излучения [1–3], которые находят отражение в деформационных и прочностных характеристиках PMMA [1,4–7]. Изменения в молекулярной структуре PMMA при γ -облучении зависят от дозы и, как правило, приводят к повышению хрупкости материала, снижению прочности и долговечности, а при больших дозах — к расколу образцов даже при сжатии, тогда как необлученный PMMA при тех же условиях в режиме ползучести деформируется как пластичное тело. Из спектроскопии следует, что при малых дозах (25–30 kGy) наблюдается максимальная концентрация радикалов, но режим их образования неустойчив [2,3]. При таких же дозах скорость деформации и характерные деформации ε_y , завершающие вязкоупругую стадию ползучести [4,5], имеют большой разброс [5], что указывает на локальную неоднородность радиационных процессов деструкции и сшивания молекул. При облучении PMMA дозой (D) выше 100 kGy наблюдается стационарное значение концентрации радикалов, деформация ε_y резко уменьшается, а при увеличении D изменяется слабо [4]. Подобные результаты доказывают зависимость макрохарактеристик материала от особенностей радиационно-химических реакций. Критические дозы для разных механических характеристик

могут не совпадать, а для одной и той же характеристики могут зависеть от вида напряженного состояния или от термообработки. Например, при растяжении PMMA прочность резко уменьшается при $D > 100$ kGy [1], а при сжатии до $D = 300$ kGy разрушающие напряжения при одинаковой долговечности изменяются слабо, но появляются большие внутренние трещины [4]. Таким образом, изменения в молекулярной структуре под действием γ -излучения отражаются на различных макрохарактеристиках, относящихся к полимеру как к однородному телу.

Гетерогенность структуры, свойственная всем реальным телам, проявляется в скачкообразном развитии деформации, которое наблюдается при измерении скорости на субмикронных приращениях деформации, меньших размера структурных единиц [8–11]. На модельных структурах полимерных композитов [10,11] и металлов [12] с известным размером частиц было установлено появление скачков деформации того же масштаба. Следовательно, по величине скачков (L) можно определить размеры упорядоченных структурных образований на разных стадиях деформации.

Скачкообразная деформация на микроуровнях как общее закономерное явление была обнаружена сравнительно недавно, поэтому в круг исследований необходимо включать различные условия, изменяющие структурные параметры материалов. Изучение параметров скачков позволяет исследовать многоуровневую организацию макродеформации и связь между гетерогенностью структуры и скачками разных уровней.

В настоящей работе изучались изменения периодов колебаний скорости ползучести (скачков деформации) L для PMMA до и после γ -излучения и термообработки,

а также после длительной выдержки на воздухе при комнатной температуре.

2. Образцы и методика

Исследовалась скорость деформации полиметилметакрилата на субмикронном уровне в режиме ползучести при сжатии. Образцы имели длину 6 mm и диаметр 3 mm. После отжига (405 K) и закалки в жидкий азот (77 K) образцы облучались в вакуумных ампулах γ -излучением Co-60 разными дозами D (0–300 kGy). Как закалка, так и облучение делают структуру нестабильной и увеличивают хрупкость РММА. Часть образцов испытывали после многолетнего хранения на воздухе.

Процесс ползучести регистрировался с помощью лазерного интерферометра (длина волны 630 nm), фотодиода и самописца [4–12]. Каждое биение интенсивности света на интерферограмме соответствует приращению деформации на 300 nm, а частота биений пропорциональна скорости деформации. Для построения традиционных кривых ползучести в произвольные моменты времени измерялась общая относительная деформация (рис. 1). Подобные кривые дают представление о времени до разрушения, средней скорости процесса ползучести и деформации в разное время опыта. В некоторых „точках“ начальных стадий ползучести скорость измерялась на последовательных приращениях деформации на 300 nm. Прецизионные измерения скорости и построение зависимости относительной скорости ползучести (creep rate) от приращений деформации выявляют периодические колебания скорости (рис. 2) в процессе ползучести. Периоды колебаний скорости (L) равны высотам скачков деформации: $L = m \cdot 300$ nm, где m — число измерений в периоде. Самые малые скачки ограничены разрешением метода и в данном случае равны 600 nm. Большие скачки деформации орга-

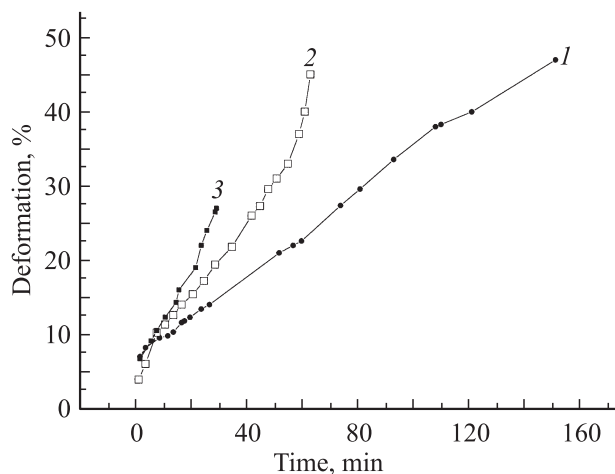


Рис. 1. Примеры зависимости деформации от времени для образцов РММА, облученных разными дозами. D , kGy: 1 — 0, 2 — 100, 3 — 250. $\sigma = 80$ МПа.

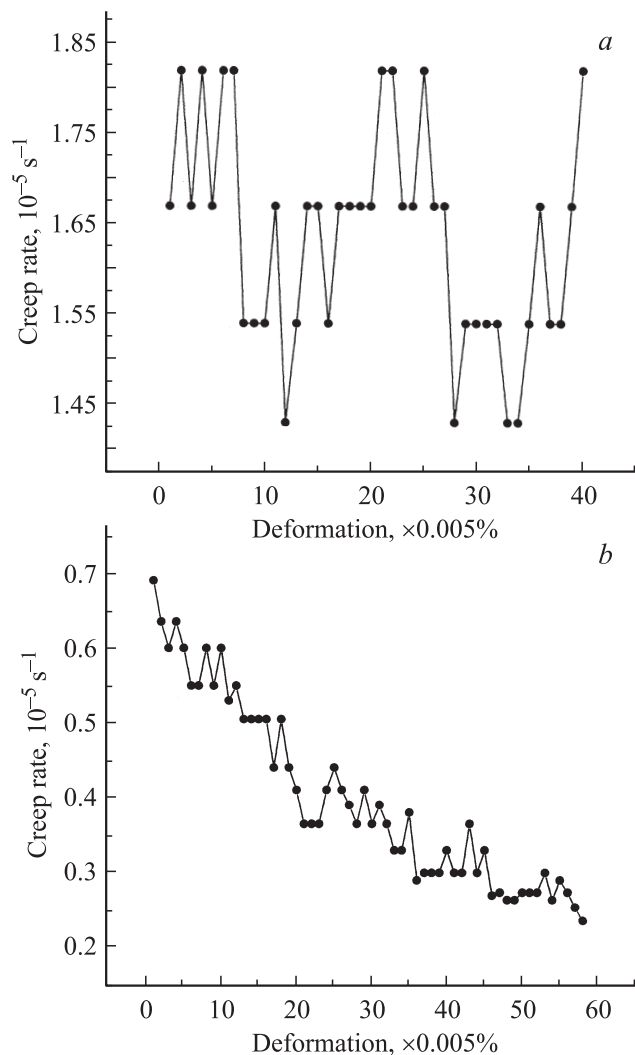


Рис. 2. Зависимость скорости деформации РММА от приращений деформации на 300 nm. $D = 160$ kGy. a — образец после вакуумирования, b — образец после длительного хранения на воздухе.

низованы из более мелких, поэтому периоды колебаний скорости определены как простые L_{\min} ; состоящие из простых L_m и L_{\max} , состоящие из L_{\min} и L_m . В тексте, в таблице и на графиках приводятся средние значения L из 5–7 колебаний скорости.

3. Результаты и обсуждение

Процессы деформации и разрушения в нагруженных телах идут одновременно, но природа их различна. К разрушению относятся акты разрыва молекулярных цепей в полимерах, образование микротрещин, возникновение макротрещины, приводящей к разделению образца на части. Наиболее полно разрушение можно реализовать при растяжении высокоориентированных или сшитых полимеров, у которых конформационные и сдвиговые процессы подавлены. Но даже и в этом случае локаль-

ные сдвиги играют большую релаксационную роль в процессе разрушения. Для изучения собственно деформации необходимо свести к минимуму процесс трещинообразования, поэтому кинетику деформации в [8–11] изучали на аморфных полимерах при температуре вблизи 300 К, когда молекулярная подвижность еще велика, и при сжатии, т.е. при отсутствии растягивающих напряжений. Процесс деформации в полимерах состоит в изменении конформации цепей и в сдвиговых актах участков молекул с преодолением слабых нехимических межмолекулярных взаимодействий. В пластичном состоянии полимер при одноосном сжатии постепенно укорачивается, изменяя скорость ползучести на разных стадиях, и сплющивается без разрушения. Так ведет себя и высокомолекулярный аморфный полиметилметакрилат. Но γ -облучение, как показали опыты, делает РММА хрупким, склонным к образованию крупных трещин даже при сжатии при дозах выше 100 кГу [4]. Трещинообразование не приводит в данном случае к немедленному разрушению (рис. 1), скорость ползучести повышается, и материал сохраняет формальные признаки пластичности, но разрушается на отдельные части, как хрупкий. Указанные особенности хрупкого РММА могут сказаться на форме интерферометрических колебаний и осложнить оценку параметров скачков деформации, поэтому измерения скорости сделаны в начальных стадиях ползучести, до разрушения исходной структуры в точке перегиба ε_y кривых ползучести [4,5].

Данные о механических свойствах облученного РММА, полученные в ряде работ, относятся к макроскопическим характеристикам, не связанным с гетерогенностью микроструктуры. Увеличить разрешение метода и приблизиться к размерам структурных неоднородностей можно, измеряя скорость на приращениях деформации, соизмеримых с масштабом неоднородностей данного уровня.

В [8–12] деформация рассматривается как многоуровневый скачкообразный процесс самоорганизации структуры, связанный с ее гетерогенностью. Показано, что параметры скачков отражают размеры типичных упорядоченных образований и неоднородность потенциальных полей, преодолеваемых в деформационных актах. Рассмотрим данные о скачках деформации на трех уровнях для образцов после разных доз облучения, а также применимость выводов, полученных для пластичных материалов.

На рис. 1 приведены традиционные кривые ползучести в виде зависимости относительной деформации от времени под действием постоянного механического напряжения. На подобных кривых макроуровня микроскачки деформации не видны, но средняя скорость нарастания общей деформации и время до разрушения резко изменяются при повышении дозы облучения. Измерение параметров скачков дает возможность оценить степень влияния радиационных реакций на разные уровни структуры, находящейся в непрерывном движении. Предпо-

лагается, что измерения в начальной стадии ползучести отражают структуру, наиболее близкую к исходной.

Скачки по определению являются актами с переменной скоростью, поэтому высота скачков деформации равна периодам колебаний скорости, которая с высокой точностью измеряется по частоте биений на интерферограмме. В настоящей работе наименьшие скачки деформации равны 600 нм.

На рис. 2, *a, b* приведены примеры зависимости скорости ползучести от последовательных приращений деформации на 300 нм, по которым легко определить период каждого колебания. Построения относятся к небольшим интервалам деформации („точкам“) на кривых ползучести и отражают реальные, немонотонные перемещения в неоднородной структуре материалов.

Принципиально графики для разных образцов не различаются, демонстрируя многоуровневый характер скачков (периодов колебаний скорости ползучести). Но из рис. 2, *a, b* видно разное число наименьших периодов, образующих большие, а также уменьшение в величине сложных периодов после многолетнего влияния атмосферы (рис. 2, *b*). Сложная неустойчивая структура облученных материалов вызывает значительный разброс значений L , поэтому различие параметров под действием внешних факторов в пределах 10–15% учитывать не следует. Для сравнения параметры скачков L усредняли по 5–7 значениям в разных опытах.

На рис. 3, 4 и в таблице показаны изменения в значениях L разных уровней в зависимости от дозы облучения и после выдержки образцов тех же партий на воздухе в течение 8 лет. Наименьшее изменение от облучения и влияния атмосферной влаги происходит на уровне простых, малых скачков L_{\min} (рис. 3), но здесь может сказаться предельное разрешение метода — 600 нм (скачки 600 нм могут состоять из более мелких). Наибольшее изменение наблюдается для параметра L_{\max} (рис. 4), причем минимальное значение L_{\max} и ход кривых повторяются при измерениях в разные годы. Доза 160 кГу относится к интервалу доз, которые вызывают резкие изменения прочности, и, вероятно, здесь происходит смена механизмов в радикальных реакциях. Средние скачки L_m и малые L_{\min} не повторяют зависимости L_{\max} .

В области от 0 до 50 кГу радикальные реакции неустойчивы и в изменении параметра L разных масштабов нет определенности. Из рис. 3 видно изменение L_{\min} при $D = 50$ кГу (кривая 1), а после выдержки на воздухе значения L_{\min} восстановились до исходного уровня ($D = 0$). На обеих кривых 1 и 2 (рис. 3) заметен небольшой подъем L_{\min} при 160 кГу. На кривой 3 (рис. 3) значение L_m имеет явный максимум при 160 кГу. Выдержка образцов на воздухе (кривая 4 на рис. 3) оказывает различное влияние на параметр L_m при разных дозах, и зависимость L_m от радиации слабо выражена. В относительном положении кривых 1, 2 и 3, 4 наблюдается явное сходство: особенность при 160 кГу и одинаковое влияние воздушной среды, но эффекты для

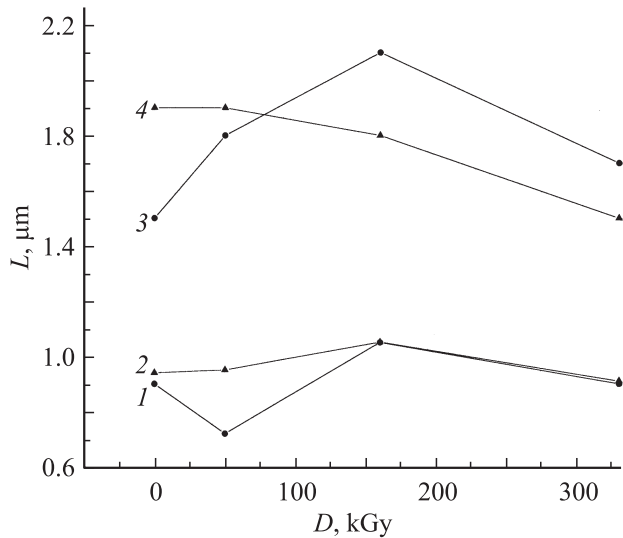


Рис. 3. Изменение величины скачков деформации в зависимости от дозы облучения РММА. 1, 2 — L_{\min} , 3, 4 — L_m . 1, 3 — после вакуумирования, 2, 4 — после хранения на воздухе.

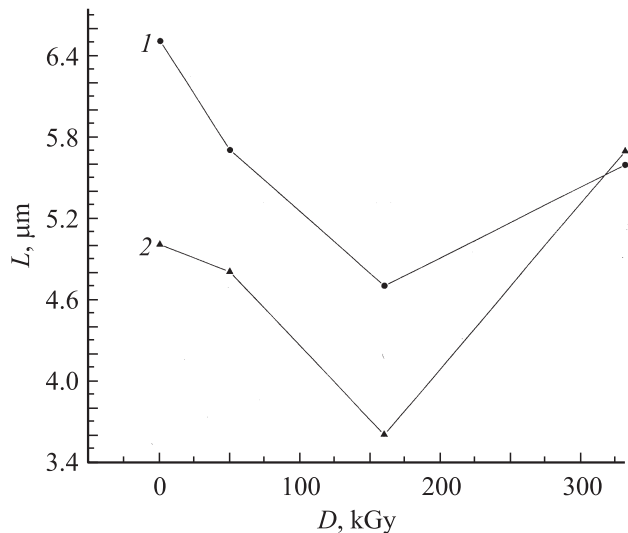


Рис. 4. То же, что на рис. 3, для L_{\max} . 1 — после вакуумирования, 2 — после хранения на воздухе.

скачков L_m значительно выше. Доза 300 кГу относится к большому, при которых устанавливается стационарное значение концентрации макрорадикалов. При этой же дозе значения L на рис. 3 и 4 не изменились после длительной выдержки образцов на воздухе.

Таким образом, наиболее убедителен результат для L_{\max} , так как ход кривых, полученных в разные годы, повторяется. Наибольшие изменения в значениях L также соответствуют L_{\max} . Общим результатом можно считать в основном неизменность параметров L разных масштабов после влияния атмосферы для образцов, облученных дозой 300 кГу, а также особенности на зависимостях $L(D)$ при 160 кГу. Значительные изменения в L_{\max} можно объяснить тем, что радиация и влага

оказывают наибольшее действие на поверхность крупных неоднородностей (условно — макроглобул L_{\max}) из-за их сложного строения и возможности разделения на составляющие. Предположение о распаде крупных образований на более мелкие соответствует резкому уменьшению L_{\max} в интервале доз 0–160 кГу. При разделии крупных образований число средних и мелких, а также их средний размер могут увеличиться, чем можно объяснить максимумы на кривых 2 и 3 (рис. 3). Аналогичное предположение о распаде макроглобул было сделано в [13] относительно причины уменьшения значения L при деформировании эпоксидной смолы в магнитном поле.

В таблице приведены значения скачков для разных условий, а также второй параметр скачков (h), равный среднему значению отношений максимальных скоростей к минимальным в больших периодах колебаний скорости. По физическому смыслу h коррелирует с неоднородностью межмолекулярных взаимодействий, преодолеваемых в сдвиговых актах [8,9], которые зависят от химического строения молекул и не могут значительно изменяться при облучении. Из таблицы видно, что можно заметить лишь незначительное повышение h с увеличением дозы радиации и выдержки образцов на воздухе, что может быть вызвано, например, более плотными укладками молекул. Из сравнения данных для отожженного и закаленного в азоте РММА (см. таблицу) следует, что закалка изменяет только средний уровень скачков. Возможно, что структурные образования среднего уровня составляют основную долю укладок в исходном материале, поэтому реакция на закалку проявилась в параметре L_m .

Параметры скачков деформации РММА при разных дозах γ -облучения и после длительной выдержки образцов на воздухе

D , кГу	Год	L , μm			h
		L_{\min}	L_m	L_{\max}	
Отожженный образец					
0	1993	0.95	2.55	6.6	1.25
Образцы после закалки в азоте					
0	1993	0.9	1.5	6.5	1.3
0	2001	0.94	1.9	5	1.3–1.4
50	1993	0.72	1.8	5.7	1.3–1.5
50	2001	0.95	1.9	5–4.6	1.3–1.6
160	1993	1.05	2.1	4.6	1.3
160	2001	1.05	1.8	3.6	1.3–1.4
330	1993	0.9	1.7	5.7	1.3–1.6
330	2001	0.9	1.5	5.7	1.4–1.6

Примечание. 1993 г. — измерения после вакуумирования, 2001 г. — после хранения на воздухе. Данные относятся к начальным, вязкоупругим стадиям деформации, где роль трещин минимальна. Напряжения равны 70 МПа.

Следовательно, анализ параметров скачков деформации может дать сведения о наиболее опасной для исходной структуры дозе и о тенденции в изменении размеров упорядоченных образований. Основную роль в изменении макросвойств материала, как можно предположить, играет наибольший микроуровень структуры.

Список литературы

- [1] А.Н. Неверов, Ю.В. Жердев. В сб.: Радиационная химия полимеров / Под ред. В.Л. Карпова. Наука, М. (1966). С. 356; А.Н. Неверов. Там же. С. 363.
- [2] А.С. Смолянский, А.П. Соколов, В.Б. Тарабан, Г.С. Жданов, Э.Р. Клишпонт, В.К. Милинчук. Высокомолекуляр. соединения А **33**, *12*, 2555 (1991).
- [3] В.И. Борисенко, Г.С. Жданов. Химия высоких энергий **27**, *5*, 69 (1993).
- [4] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, В.Ю. Суrowова. Высокомолекуляр. соединения Б **34**, *12*, 3 (1992).
- [5] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, В.Ю. Суrowова. ФТТ **35**, *9*, 2465 (1993).
- [6] А.В. Рылов, А.С. Смолянский, Н.Н. Песчанская. В сб.: Материалы школы-семинара „Энергетика и прогресс“. Обнинск (2001). С. 92.
- [7] Н.Н. Песчанская, А.С. Смолянский, А.В. Рылов. ФТТ **44**, *9*, 1711 (2002).
- [8] Н.Н. Песчанская. Высокомолекуляр. соединения А **31**, *6*, 1181 (1989).
- [9] Н.Н. Песчанская. ФТТ **35**, *11*, 3019 (1993).
- [10] Н.Н. Песчанская, П.Н. Якушев, В.А. Бернштейн, М. Keating, T. Krizan. ФТТ **47**, *5*, 920 (2005).
- [11] Н.Н. Песчанская, Ю. Христова. ФТТ **48**, *10*, 1786 (2006).
- [12] Н.Н. Песчанская, В.В. Шпейзман, А.Б. Синани, Б.И. Смирнов. ФТТ **46**, *11*, 1991 (2004).
- [13] Н.Н. Песчанская, А.Б. Синани. ФТТ **50**, *1*, 177 (2008).