

УДК 541.64:535.37

ПРИРОДА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ, СОПРОВОЖДАЮЩЕЙ
ДЕФОРМИРОВАНИЕ, РАЗРУШЕНИЕ И ТРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ*A. Н. Стрелецкий, П. Ю. Бутягин*

Люминесценция при деформировании и разрушении полимеров обнаружена сравнительно недавно, и к настоящему времени установлены только самые общие закономерности явления [1–5]. Свечение возникает при растяжении, сокращении и разрыве пленок, при различных циклических испытаниях, при диспергировании порошков полимеров и т. д. Во многих случаях высыечение продолжается некоторое время после прекращения действия нагрузки (послесвечение и термолюминесценция). Механизмы возбуждения люминесценции изучены мало. По-видимому, определенный вклад в послесвечение вносит хемилюминесценция, сопровождающая окислительные свободно-радикальные реакции. Однако неизвестно, является ли этот механизм возбуждения единственным.

Для того чтобы расширить сведения о природе люминесценции, мы изучали спектральный состав свечения, а также зависимость интенсивности люминесценции от давления и состава окружающей среды.

Экспериментальная часть

Люминесценцию регистрировали фотоумножителями ФЭУ-13 и ФЭУ-37 (фотометрическая установка типа СНК-7 ИХФ АН СССР [6]). Сигнал усиливали либо электрометрическим усилителем У1-2 с электронным самопишущим потенциометром ЭПП-09, либо пересчетным прибором ПСТ-100. В первом случае постоянная времени достигала нескольких секунд, а во втором — 10^{-6} сек.

Механические напряжения в полимерах — пленках, порошках, блоках и др. — создавали разными методами. Пленки деформировали (одно- и двухосное растяжение) перед фотоумножителем по методике, которая описана в [4].

Порошки полимеров измельчали в стеклянной лабораторной микромельнице. Рабочий сосуд, установленный перед фотоумножителем, был соединен с вакуумной системой. Рабочий диапазон давлений 10^{-3} — 10^3 мм рт. ст.; среда — гелий, кислород, окись азота, водород, аргон. Температура в большинстве опытов комнатная.

Для измерений люминесценции при трении образец закрепляли в круглом зажиме диаметром 150 мм; скорость вращения — 4,5 об/мин; контролю, как правило, кожа.

Свечение при вязком течении измеряли в плоском стеклянном капилляре, стянутом металлической обоймой. Сечение капилляра 2×36 мм, высота — 60 мм, давление на входе до 500 кГ/см². Методика нагружения описана в [7].

Термолюминесценцию в порошках полимеров измеряли в диапазоне температур 100—400° К после измельчения при 80° К. Скорость подъема температуры 15—30 град/мин. Для сравнения в отдельных опытах исходные порошки обрабатывали высокочастотным разрядом (генератор «Тесла», давление 0,1—1 мм рт. ст., температура 80° К).

Объекты исследования — технические пленки или порошки политетрафторэтилена (ФП-4), полиэтилентерефталата (ПЭТФ), полиэтилена (ПЭ), полистирола (ПС), полиметилметакрилата (ПММА), натурального каучука (НК), вулканизированного перекисью дикумила (100 вес. ч. НК, 3 вес. ч. перекиси дикумила), наполненной резины на основе натурального каучука (Р-1). В некоторых случаях для сравнения образцы полимера специально очищали от примесей.

Свечение возникает при всех видах механической обработки полимеров. Характер кривых высыщения при деформировании и разрыве пленок [4], а также при измельчении порошков [2] был рассмотрен ранее.

Люминесценция при течении через капилляр * полибутадиенов с молекулярным

* Опыты проведены в лаборатории Г. В. Виноградова совместно с Е. К. Борисенковой.

весом 204 000 и 186 000 и полизопренов с молекулярным весом 200 000 и 240 000 возникала нерегулярно. Появление вспышек свечения в полибутадиенах чаще всего соответствовало моменту перехода режима течения от внутреннего трения к пристенковому скольжению и «срыву».

Свечение при трении * возникало у всех исследованных полимеров и имело вид совокупности импульсов, сливающихся в общий фон. В некоторых случаях было обнаружено «послесвечение», продолжающееся несколько минут.

Оценки спектрального состава люминесценции. Интенсивность люминесценции, возникающей при механической обработке полимеров, мала для прямого измерения

Таблица 1
Спектральный состав свечения полимеров при различных способах возбуждения

Опыт, №	Метод возбуждения свечения	Полимер	I_{Φ}/I_0 для светофильтров	
			ФС-6 (300—480 мк)	ЖС-16 (460—650 мк)
1	Диспергирование	ПЭТФ	0,6—1,0	0,03—0,15
2		ФП-4	0,6—1,0	0,10—0,35
3		ПЭ	0,6—0,9	0,04—0,10
4		ПС	0,6—0,9	0,03—0,06
5	Трение	ПЭТФ	0,5—0,8	0,01—0,10
6		ФП-4	0,5—0,8	0,03—0,07
7		ПЭ	0,5—0,9	0,01—0,05
8	Деформирование	ПЭТФ, сокращение	0,6—0,9	0,10—0,15
9		Р-1, растяжение	0,5—0,9	0,01—0,12
10		НК, растяжение	0,3—0,5	0,14—0,32
11	Рекомбинация радикалов	ПЭТФ	0,07	0,70
12		ФП-4	0,10	0,67
13		ПЭ	0,05	0,70
14		ПС	0,10	0,66
15		НК	0,07	0,87
16	Рекомбинация зарядов	ПЭТФ	0,25	0,65
17		ФП-4	0,30	0,42
18		ПЭ	0,20	0,53
19		ПС	0,25	0,65

Примечание. Условия измерений: $T = 295$ (№ 1—10); 350—370 (№ 11—15); 150—170 (№ 16, 17); 130—150 (№ 18) и 100—120 (№ 19); давление воздуха, мм рт. ст.: 50 (№ 1); 45 (№ 2); 60 (№ 3) и 760 (№ 4—19).

спектров свечения; поэтому была проведена лишь оценка спектрального состава методом светофильтров. Светофильтры были подобраны так, чтобы разделить область спектральной чувствительности фотоумножителя на две неперекрывающиеся зоны — 300—480 и 460—650 мк.

Результаты измерений спектрального состава люминесценции при деформировании, измельчении и трении полимеров, а также для сравнения при рекомбинации радикалов (хемилюминесценция) и заряженных частиц сведены в табл. 1. Числовые значения характеризуют отношение $I = I_{\Phi}/I_0$, где I_{Φ} — фототок ФЭУ с данным светофильтром, а I_0 — фототок без светофильтра. В том случае, когда источник свечения характеризуется одинаковой интенсивностью во всем диапазоне длин волн, расчетные значения I для светофильтров ФС-6 и ЖС-16 равны 0,37 и 0,26 соответственно.

Свечение при деформировании пленок имеет характер отдельных вспышек в моменты нагружения и разгрузки [4]. В этих опытах интенсивности I_{Φ} и I_0 измеряли многократно, и в табл. 1 указаны пределы разброса значений в серии параллельных опытов.

Рекомбинационное свечение регистрировали методом термолюминесценции. Для получения достаточно высокой концентрации радикалов (10^{17} — 10^{18} г^{-1}) образец по-

* Опыты проведены совместно с Н. Е. Иорданской.

лимера измельчали при 80° К; далее порошок, содержащий свободные радикалы, разогревали перед фотоумножителем до 330—370° К, когда начиналось окисление, сопровождающееся интенсивной рекомбинацией радикалов. Для накопления заряженных частиц исходный порошок полимера несколько секунд обрабатывали высокочастотным разрядом при 80° К и затем разогревали до 100—170° К. В этих условиях рекомбинирует значительная часть зарядов, стабилизированных на поверхности частиц полимера.

Как видно из № 1—10 (табл. 1), в первом приближении спектральный состав люминесценции, регистрируемой во время механической обработки полимеров в общих чертах одинаков при деформировании, измельчении и трении образцов ПЭ, ПЭТФ, ПС, ФП-4, резины и НК. Отношение I_{Φ}/I_0 для области 300—480 мкм колеблется в пределах 0,5—1,0, причем различия между отдельными полимерами малы

и находятся в пределах разброса данных. Только для НК это отношение немного меньше (0,3—0,5) (табл. 1, № 10). В области 460—650 мкм величины I_{Φ}/I_0 малы и, как правило, не превышают 0,1.

Рекомбинационное свечение четко отличается по спектральному составу от «механолюминесценции». При рекомбинации зарядов величина I_{Φ}/I_0 для зоны 300—480 мкм составляет 0,2—0,3, а при рекомбинации радикалов не превышает 0,1, в то время как для зоны 460—650 мкм соответствующие цифры составляют 0,42—0,65 и 0,66—0,87.

Таким образом, спектральный состав люминесценции в пределах точности метода почти не зависит от природы полимера и определяется прежде всего методом возбуждения. Свечение во время механической обработки (деформирование, трение, диспергирование) соответствует синефиолетовой части спектра, свечение при рекомбинации радикалов сильно сдвинуто в длинноволновую область, а свечение при рекомбинации зарядов занимает промежуточное положение.

Роль давления и природы окружающей среды. Влияние давления на люминесценцию, возникающую при механических воздействиях на полимеры, было изучено на примере процесса диспергирования.

На рис. 1 и 2 показана зависимость интенсивности свечения при измельчении от давления различных газов. Каждая точка получена в результате усреднения 3—5 измерений. Разброс в параллельных опытах 10—40%. Интенсивность выражена

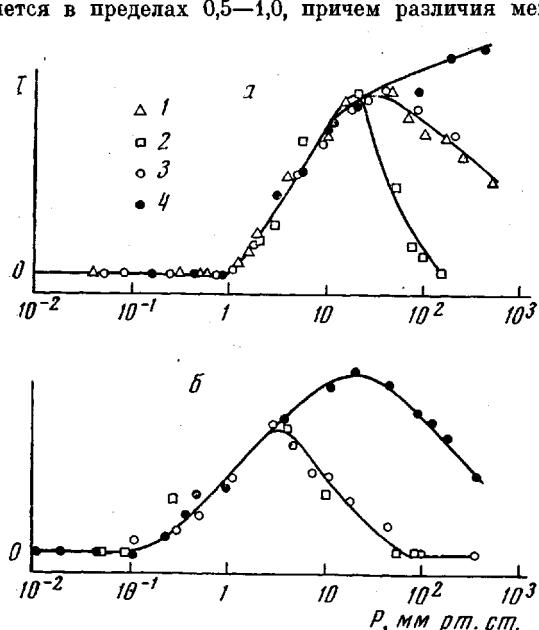


Рис. 1. Зависимость интенсивности свечения при диспергировании ФП-4 (1), ПММА (2), ПЭ (3) и ПС (4) от давления гелия (а) и кислорода (б)

в относительных единицах. За единицу для каждого полимера принята интенсивность при условиях, соответствующих максимальному свечению. Люминесценция различных полимеров в точке максимума сопоставлена в табл. 2.

На рис. 1 приведены результаты серии опытов по измельчению различных полимеров (ФП-4, ПС, ПЭ, ПММА) в кислороде и гелии, а на рис. 2 аналогичные зависимости для ПЭТФ в гелии, водороде, кислороде, оксиазота и аргоне.

Как видно из этих рисунков, характер зависимости интенсивности свечения от давления для всех полимеров и всех газов один и тот же. В вакууме (10^{-1} — 10^{-2} мкм)

Таблица 2
Интенсивность свечения в процессе измельчения

Среда	p , мкм рт. ст.	I · 10 ⁻² , имп/сек			
		ФП-4	ПС	ПЭ	ПММА
Гелий	20	40—50	15—18	2—3	0,5—0,6
Кислород	2	10—15	5—7	0,6—0,8	0,15—0,25

в относительных единицах. За единицу для каждого полимера принята интенсивность при условиях, соответствующих максимальному свечению. Люминесценция различных полимеров в точке максимума сопоставлена в табл. 2.

На рис. 1 приведены результаты серии опытов по измельчению различных полимеров (ФП-4, ПС, ПЭ, ПММА) в кислороде и гелии, а на рис. 2 аналогичные зависимости для ПЭТФ в гелии, водороде, кислороде, оксиазота и аргоне.

Как видно из этих рисунков, характер зависимости интенсивности свечения от давления для всех полимеров и всех газов один и тот же. В вакууме (10^{-1} — 10^{-2} мкм)

свечение лишь в несколько раз превышает порог чувствительности ФЭУ. Начиная с некоторого давления, характерного для данного газа, наблюдается «зажигание» свечения и в сравнительно узком диапазоне давлений интенсивность возрастает в 10–1000 раз. При дальнейшем увеличении давления интенсивность свечения, как правило, уменьшается.

Давление, при котором происходит «зажигание» свечения в данном газе, одно и то же для всех полимеров и не зависит от интенсивности измельчения (рис. 3).

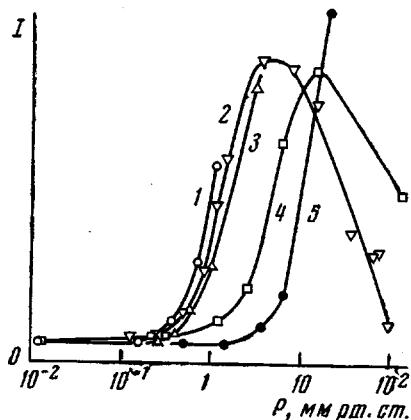


Рис. 2

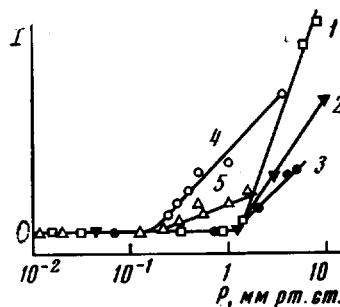


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость интенсивности свечения при диспергировании ПЭТФ от давления Ar (1); N₂O (2); O₂ (3); H₂ (4); He (5)

Рис. 3. Зависимость интенсивности свечения при диспергировании ПС от давления гелия (1–3) и кислорода (4, 5). Амплитуда колебаний микромельницы 6,7 (1); 5,1 (2, 4) и 3,0 мм (3, 5)

Положение кривой зависимости интенсивности свечения от давления определяется природой газа. В гелии «зажигание» происходит при давлении 1 мм рт. ст., максимум высыпчивания расположен при давлении 20–50 мм рт. ст., в кислороде и окиси азота соответствующие давления составляют 0,1–0,3 и 5–10 мм рт. ст., в водороде кривая занимает промежуточное положение *.

Таблица 3

Сопоставление давления зажигания люминесценции полимеров в разных газах с положением минимума на кривой Пашена

Газ	Область давлений зажигания свечения, мм рт. ст.	Положение минимума кривой Пашена, мм рт. ст. ·мм	Литература
Гелий	1–2	40	[8]
Водород	0,5–1,0	14	[8]
Кислород	0,1–0,3	4	[8]
Окись азота	0,1–0,3	4–5	[9]
Аргон	0,1–0,2	—	—

Наряду со свечением в процессе диспергирования вспышки люминесценции были обнаружены и при впуске газов (кислород, гелий, окись азота, воздух) в рабочий сосуд с полимером, измельченным в вакууме (10^{-3} мм). Свечение при этом обычно состоит из серии вспышек, которые наблюдаются в течение длительного времени после впуска газа (рис. 4).

* Полученные данные согласуются с результатами работы [2], где приведены зависимости интенсивности свечения в процессе диспергирования от давления кислорода. Однако в этой работе измерения выполнены в более узком диапазоне давлений, не включающем десятые и сотые доли мм рт. ст.

Ниже указаны светосуммы (число импульсов, зарегистрированных прибором ПСТ-100) после впуска гелия в рабочий сосуд с порошком фторопласта.

$p, \text{мм рт. ст.}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-1}$	3	25	270
Интенсивность, $\text{имп}/10 \text{ сек}$	5	7	4800	5100	9000

При увеличении давления гелия выше 1 мм рт. ст. число импульсов резко увеличивается (ср. с рис. 1, а).

Измельчение в вакууме является необходимым условием для возникновения свечения при впуске газа. При контакте газа с исходным образцом или при повторном напуске люминесценция практически не наблюдается. Однако, если при повторном впуске увеличить давление газа, то вспышка света возникает вновь.

Обсуждение результатов

Возбуждение люминесценции в видимой части спектра при деформировании, разрушении и трении полимеров в принципе возможно в результате различных процессов. Это могут быть разряды в газе, рекомбинация свободных радикалов, рекомбинация заряженных частиц, прямое возбуждение при рассеивании упругой энергии и т. д.

Основной вклад в возбуждение люминесценции, по-видимому, вносят газоразрядные явления. Этот вывод вытекает прежде всего из вида зависимости интенсивности свечения от давления газа и факта существования порога «зажигания» свечения. Пороговое давление не зависит от природы полимера и определяется свойствами окружающей среды.

В табл. 3 сопоставлены пороговые давления «зажигания» свечения в гелии, водороде, окиси азота, кислороде и аргоне с положением минимума на кривых Пашена для этих же газов. Как видно из табл. 3, при переходе от одного газа к другому пороговое давление изменяется в той же последовательности, что и положение минимума. Таким образом, характеристики люминесценции при механической обработке определяются прежде всего свойствами газа.

Предположением о возникновении разряда можно объяснить также появление вспышек свечения при контакте различных газов с порошками полимеров после диспергирования в вакууме.

Оценки спектрального состава люминесценции приводят к тому же заключению. Рис. 5, на котором спектр разряда на воздухе сравнивается со спектрами различных видов люминесценции в полимерах (фото-, хеми-, и радиотермолюминесценция) построен, в основном, по лит. данным. Две кривые в верхнем ряду рис. 5 соответствуют спектральным характеристикам ФЭУ-13 со светофильтрами ФС-6 и ЖС-16. Вертикальная пунктирная линия делит видимую часть спектра на две области. Свечение при деформировании, измельчении и трении полимеров (табл. 1) соответствует области 1 (300–470 мкм). В этом же области длин волн (рис. 5, б, по данным [10]), находится спектр газового разряда на воздухе.

Рис. 4. Свечение при контакте кислорода с образцом ПЭ, измельченным в вакууме. Давление кислорода 70 мм рт. ст.

1 (300–470 мкм). В этом же области длин волн (рис. 5, б, по данным [10]), находится спектр газового разряда на воздухе.

Спектры радиотермолюминесценции (рис. 5, в, по данным [11]), фотoluminesценции (рис. 5, г, измерения на установке Гачковского [12]) и хемилюминесценции (рис. 5, д, е, по данным [13] и [14]) сдвинуты в длине-

новолновую часть спектра; всюду значительная часть площади под кривой поглощения попадает в область 2 (470–650 мк), причем в спектре радиотермолюминесценции эта часть меньше. Данные табл. 1 хорошо согласуются с этими различиями в спектрах: при рекомбинации радикалов вклад длинноволновой составляющей (460–650 мк) заметно больше, чем при рекомбинации заряженных частиц.

Таким образом, сопоставление спектрального состава люминесценции в полимерах при различных способах ее возбуждения еще раз подтверж-

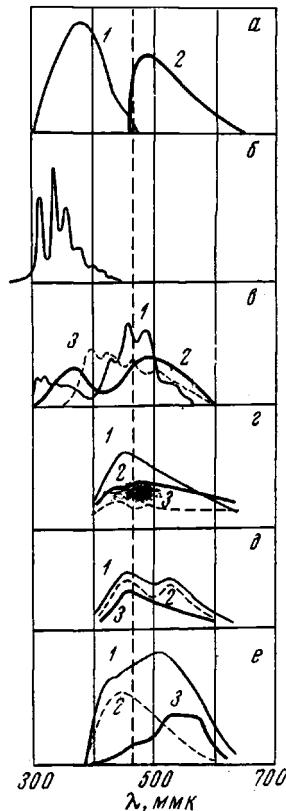


Рис. 5. Кривые спектральной чувствительности ФЭУ-13 со светофильтрами (а) и спектры люминесценции при различных видах возбуждения (б–е)

а — 1 — со светофильтром ФС-6, 2 — тоже с ЖС-16; б — триболюминесценция LiF на воздухе, связанная с газовым разрядом [10]; в — радиотермолюминесценция [11]; 1 — ПС, 2 — ПЭ, 3 — ФП-4; г — фотолюминесценция: 1 — ПС, 2 — ПЭ, 3 — ФП-4; д — хемилилюминесценция при инициированном окислении [13]: 1 — ПС, 2 — поликарбонат и 3 — ПММА; е — хемилилюминесценция при термическом окислении [14]: 1 — полипропилен 238°; 2 — то же 251°; 3 — поликарбонат

дает вывод о том, что основной вклад в свечение при разрушении порошков полимеров, деформировании пленок и при трении образцов вносят газоразрядные явления.

Свечение в результате рекомбинации радикалов и заряженных частиц, по-видимому, слабее и вклад его обнаруживается при исследовании после-свечения и термолюминесценции.

Возникновение газового разряда при диспергировании, трении и деформировании полимеров указывает на заметную роль механо-эмиссионных явлений, связанных с зарождением поверхностей [15], эмиссией электронов [16, 17] и т. д.

Выходы

1. Произведена оценка спектрального состава люминесценции при деформировании, диспергировании и трении полимеров и при рекомбинации радикалов и заряженных частиц в тех же образцах. Установлено, что свечение при механической обработке полимеров расположено, в основном, в сине-фиолетовой области спектра при $\lambda \leq 460-480$ мк и отличается по спектральному составу от свечения при рекомбинации радикалов и заряженных частиц.

2. Изучена зависимость интенсивности люминесценции в процессе диспергирования от давления и природы окружающей среды. Обнаружено

существование порогового давления «зажигания» свечения, зависящего от природы газа. Пороговое давление зажигания люминесценции при переходе от одного газа к другому сдвигается в той же последовательности, что и положение минимума на кривой Пашена.

3. Природа люминесценции, возникающей при диспергировании, трении и деформировании полимеров связана в основном с газоразрядными явлениями.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
17 VI 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, **140**, 145, 1961.
2. М. У. Кислюк, П. Ю. Бутягин, Высомолек. соед., **B9**, 612, 1967.
3. Г. А. Патрикеев, В. С. Ерофеев, П. Ю. Бутягин, А. Д. Шуляк, Сб. Надежность и долговечность полимерных материалов и изделий из них, МДНТП, 1969, стр. 217.
4. П. Ю. Бутягин, В. С. Ерофеев, И. Н. Мусаелян, Г. А. Патрикеев, А. Н. Стрелецкий, А. Д. Шуляк, Высокомолек. соед., **A12**, 290, 1970.
5. А. Д. Шуляк, П. Ю. Бутягин, В. С. Ерофеев, Г. А. Патрикеев, А. Н. Стрелецкий, В. Д. Мильграм, II Всесоюзный симпозиум по механизации и механохимии твердых тел, Фрунзе, 1969.
6. В. Я. Шляпинтох, О. Н. Карпухин, Л. М. Постников, И. В. Захаров, А. А. Вичутинский, В. Ф. Цепалов. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов, изд-во «Наука», 1966.
7. Г. В. Виноградов, Н. В. Прозоровская, Пласт. массы, 1964, № 5, 50.
8. Д. Мик, Д. Крэгс, Электрический пробой в газе, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 119.
9. Н. А. Капцов, Электрические явления в газах и вакууме. Гостехиздат, 1947.
10. К. Меуг, Д. Обгикат, М. Россберг, Kristall und Tech., 5, 181, 1970.
11. А. Charlesby, R. H. Partidge, Proc. Roy. Soc., A283, 312, 1965.
12. В. Ф. Гачковский. Ж. структ. химии, 8, 69, 1967.
13. В. М. Анисимов, Д. Филлипс, О. Н. Карпухин, В. Я. Шляпинтох, Изв. АН СССР, серия химич., 1970, 1529.
14. R. E. Barker, J. N. Deane, P. M. Rentepis, J. Polymer Sci., A3, 2033, 1965.
15. В. Е. Гуль, Г. А. Лущейкин, Д. А. Догадкин, Докл. АН СССР, **149**, 302, 1963.
16. А. М. Поляков, Ю. Ф. Курдубов, Н. К. Барамбайм, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, **175**, 72, 1967.
17. А. М. Поляков, Н. А. Кротова, Докл. АН СССР, **151**, 130, 1963.

NATURE OF LUMINESCENCE OBSERVED DURING DEFORMATION, BREAKING AND FRICTION OF POLYMERS

A. N. Strelets'kii, P. Yu. Butyagin

Summary

The luminescence arising during mechanical treatment of polymers has been studied. The luminescence during dispersion, friction and deformation of polymers is observed in the blue-violet part of the spectrum and in its spectral composition differs from that due to recombination of radicals and charges. The kind of the dependence of the luminescence intensity during dispersion on the pressure of helium, hydrogen, oxygen, nitric oxide, argon is the same for all gases and does not depend on the polymer nature. A relationship has been established between the luminescence parameters and the properties of gases. In its nature the luminescence arising during mechanical treatment is associated with gas-discharge processes.