

УДК 541.64:539(3+124)

## ВЛИЯНИЕ ХОЛОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА НА ЕГО ДЕСТРУКЦИЮ ПРИ ОБРАБОТКЕ ЭЛЕКТРОНАМИ

Кочервинский В. В., Глухов В. А., Леонтьев В. П.

Деструкция ПТФЭ в процессах обработки и холодной вытяжки проекает главным образом в дефектных областях. Процесс холодной вытяжки сопровождается образованием избыточного свободного объема в виде микротрещин микронного размера. Одновременно при этом ухудшается структурная стойкость пленок ПТФЭ. Высказано предположение, что отмеченная корреляция – следствие появления перенапряженных связей под действием тепловых флуктуаций плотности, роль которых возрастает при увеличении свободного объема.

Физико-химические процессы в полимерах, входящих в состав радиотехнических устройств, требуют уточнения целого ряда деталей по причине сложности морфологии частично-кристаллических полимеров, к числу которых относится и ПТФЭ.

Исследования проводили на промышленных пленках фторопласта марок Ф 4ЭО, Ф 4КО и Ф 4ЭН толщиной от 5 до 100 мкм. Холодную одноосовую вытяжку при комнатной температуре осуществляли на пленках, которые предварительно были ориентированы в процессе их получения (пленки марок Ф 4ЭО и Ф 4КО). Скорость вытяжки 2 мм/с. Степень вытяжки характеризовали задаваемой деформацией без существенной выдержки при ней. После разгрузки происходила некоторая усадка. Изменения структуры материала при обработке оценивали акустическим методом по продольной скорости звука  $C_l$  [1, 2]. Рентгеновскую дифракцию изучали с помощью установки УРС-60М с регистрацией на фотопленку. Измерения плотности осуществляли методом гидростатического взвешивания. Спектры в ИК-области снимали на спектрометрах типа ИКС-29 и УР-10 с поляризаторами ИПП-12. Оптическую плотность в области длин волн 350–1100 нм для исследованных пленок снимали на спектрофотометре марки СФ-26. Исследования надмолекулярной структуры осуществляли с помощью метода малоуглового рассеяния поляризованного света. Источником служил лазер ЛГ-75 с длиной волны 632,8 нм. Обработку осуществляли потоком электронов с энергией 3,5 МэВ и плотностью тока  $2,2 \cdot 10^{-6} \text{ А}/\text{см}^2$ .

На рис. 1 показано относительное изменение  $C_l$  при обработке. Рост скорости звука при увеличении продолжительности обработки в работах [1, 2] связывали с увеличением степени кристалличности. То же отмечали и в других работах [3, 4]. В нашем случае обсуждается вопрос о роли исходной морфологии, а также холодной вытяжки в увеличении степени кристалличности при обработке. Здесь следует обратить внимание на разницу в структурной стойкости исходных ориентированных пленок толщиной 60 и 100 мкм. Видно, что в последней изменения степени кристалличности менее значительны, чем в первой. Анализ картин рентгеновской и световой дифракции показывает, что в исходном состоянии текстура и морфология указанных пленок заметно различаются.

Как видно из рис. 2, а, (см. вкл. к стр. 696) пленка толщиной 60 мкм одноосноориентирована с достаточно широким распределением кристаллитов по ориентации, что, по-видимому, характерно для ориентированных пленок ПТФЭ [5]. Надмолекулярная структура, ответственная за эффекты светорассеяния, как и в ранее исследованной пленке [6], реализуется в виде анизотропных стержней с направлением основной поляризуемости вдоль или поперек их длиной оси. Пленка толщиной 100 мкм, как видно из рис. 3, а, (см. вкл. к стр. 696) характеризуется более сложным типом текстуры, где наряду с ориентацией оси с кристаллитов вдоль направления

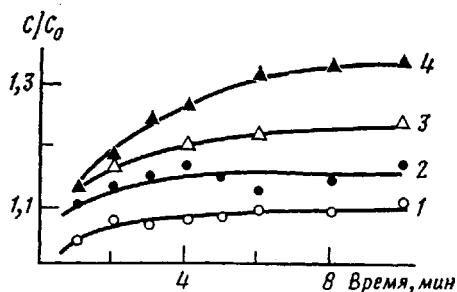


Рис. 1. Относительные изменения продольной скорости звука  $C_1$  в зависимости от длительности обработки исходной пленки толщиной 100 (1) и 60 мкм (3) и пленок толщиной 100 мкм, деформированных до 50 (2) и 94% (4)

вытяжки отмечается еще и их некоторая ориентация в поперечном направлении. Резкая азимутальная зависимость индикаторы светорассеяния при параллельных поляризаторе и анализаторе  $V_v$  указывает на высокую корреляцию в расположении направления основной поляризуемости (ось макромолекулы).

По измеренным значениям плотности (2168 кг/м<sup>3</sup> для пленки толщиной 100 мкм и 2209 кг/м<sup>3</sup> для пленки 60 мкм) и значениям плотности для кристаллической и аморфной фаз были подсчитаны степени кристалличности обеих пленок. Они составляют соответственно 45 и 62%; несмотря на более высокую объемную долю аморфной фазы, где в основном протекают реакции разрыва цепи [1–4], для пленки 100 мкм наблюдается более высокая структурная стойкость (рис. 1). Из этого следует, что объемная доля аморфной фазы ПТФЭ не является определяющим фактором для процесса разрыва химических связей при обработке. Характер морфологии может иметь большое значение в процессах делокализации энергии частиц высокой энергии [1], и, по-видимому, морфология пленки 100 мкм является предпочтительной для протекания таких процессов.

Далее ставили задачу проследить влияние холодной вытяжки предварительно ориентированных пленок на их структурную стойкость. Вытяжку осуществляли в направлении исходной ориентации. Из рис. 1 видно, что для обоих типов пленок вытяжка снижает их структурную стойкость, причем тем в большей степени, чем больше задаваемая деформация. Сходное понижение структурной стойкости наблюдали и при вытяжке неориентированных пленок, только для этого требовались большие деформации (~200–300%). Для выяснения причин такого поведения ниже рассматривается характер структурных изменений, произошедших в ПТФЭ при холодной вытяжке.

На рис. 4 представлен ИК-спектр в поляризованном свете исходной ориентированной пленки толщиной 10 мкм. Видно, что полоса в области 520 см<sup>-1</sup>, как и предполагали ранее [2, 7, 8], является сложной: есть слабо дихроичная полоса 512 см<sup>-1</sup> и параллельная полоса 532 см<sup>-1</sup>, причем последняя характеризует неупорядоченную часть кристаллической фазы (складки, дефекты упаковки) [8]. С этих позиций представляет интерес сравнить ИК-спектры в указанной области исходной и обработанной пленок. На рис. 5 представлены такие данные. Видно, что после обработки высокочастотная асимметрия полосы в области 520 см<sup>-1</sup> ослабляется. В работе [9] также оценивали влияние обработки на форму той же линии поглощения. Было обнаружено, что с увеличением дозы обработки поглощение в области 520 см<sup>-1</sup> в отличие от нашего растет. «Противоречие» можно объяснить двумя факторами: во-первых, использовали более высокие дозы обработки, во-вторых, исходные (перед обработкой) образцы характеризовались очень высокой степенью кристалличности (по рентгену 95%), что сопровождалось одновременно заметным сужением полосы 520 см<sup>-1</sup> (~20 см<sup>-1</sup> на половине высоты). В нашем случае степень кристалличности (по плотности) для пленки 100 мкм 45%, а ширина линии 520 см<sup>-1</sup> на половине высоты (для пленки 5 мкм) составляет ~60 см<sup>-1</sup>. Это означает, что в нашем случае обработка пленки со значительно большей долей неупорядоченных областей и сравнение с данными работы [9] в этом случае не правомерно. Можно только добавить, что из работы [9] следует вывод о том, что при большей степени кристалличности обработка

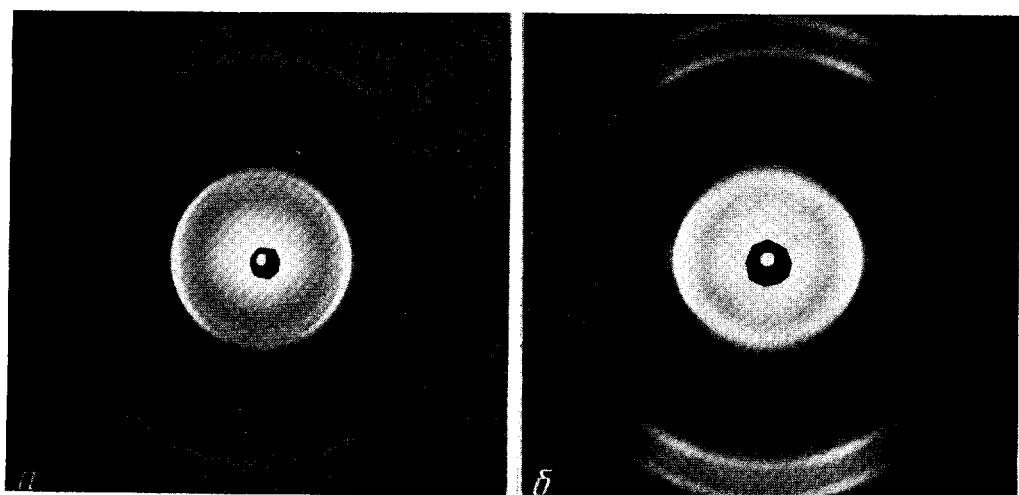


Рис. 2. Рентгеновские дифрактограммы исходной (а) и деформированной до 150% (б) пленок толщиной 60 мкм

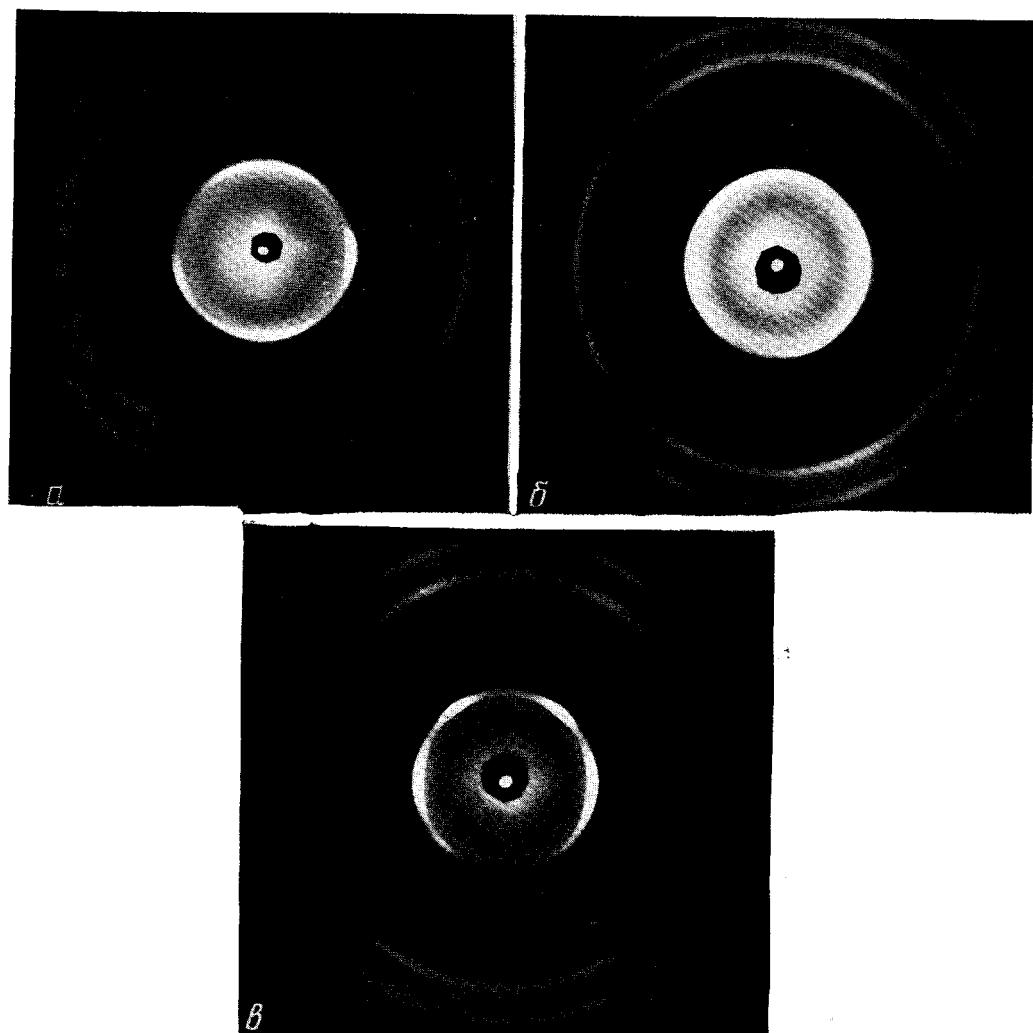


Рис. 3. Рентгеновские дифрактограммы исходной (а) и деформированных до 50 (б) и 94% (в) пленок толщиной 100 мкм

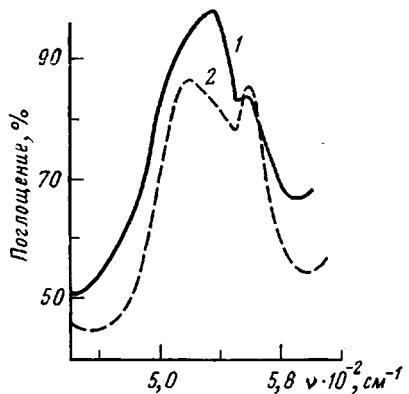


Рис. 4

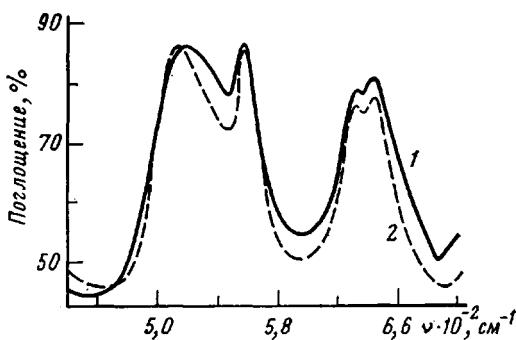


Рис. 5

Рис. 4. ИК-спектр в поляризованном свете исходной ориентированной пленки толщиной 10 мкм. Вектор  $E$  параллелен (1) или перпендикулярен направлению исходной вытяжки (2)

Рис. 5. ИК-спектр исходной (1) и обработанной (2) в течение 16 мин пленки ПТФЭ толщиной 10 мкм. Направление вектора  $E$  перпендикулярно оси вытяжки

большими дозами может приводить к аморфизации полимера, о чем судили также по увеличению поглощения в области полосы аморфной фазы  $780 \text{ cm}^{-1}$ .

С позиций указанного выше отнесения полученные результаты, очевидно, означают, что при обработке снижается концентрация дефектных областей кристаллитов. Об этом же говорит и некоторое сужение других полос кристаллической фазы:  $556$ ,  $627$  и  $640 \text{ cm}^{-1}$ . В условиях сильно выраженной способности к образованию энергетически неэквивалентных конформеров [10–12] такие участки располагаются в дефектных областях кристаллов. Следует ожидать [1, 2], что появляются при обработке разрывы цепей как в аморфной фазе, так и в области дефектов кристаллитов, которые обладают повышенной энергией. Образование при обработке [13] участков новой кристаллической фазы с более низкой температурой плавления по сравнению с температурой основного перехода можно связать с процессами разрыва цепей в аморфной фазе, где увеличение при этом их конформационной энтропии может приводить к появлению областей новой кристаллической фазы.

Более подробно рассмотрим процессы, происходящие при холодной вытяжке предварительно ориентированных пленок. Во-первых, отмечено, что дихроичное отношение ряда отмеченных кристаллических полос при этом увеличивается, что указывает на дополнительную ориентацию кристаллитов по направлению холодной вытяжки. Об этом же можно судить и по азимутальному сужению основного рефлекса (100) в области экватора в пленках обоих типов (рис. 2 б; 3, б, в). Для пленки толщиной 100 мкм с более сложным типом текстуры холодная вытяжка сопровождается появлением полос сброса, отмечаемых по виду фоторентгенограмм (рис. 3, б, в) и наблюдавшихся ранее, например, в ПВДФ [14]. Из данных рис. 6, где сопоставлены поляризованные спектры исходной и холоднотянутой пленки видно, что описанные при вытяжке процессы сопровождаются, как и при обработке, снижением числа дефектных областей кристаллов. Снижение высокочастотной асимметрии в области  $\sim 530 \text{ cm}^{-1}$  при холодной вытяжке несколько ниже чем при обработке, но тенденция остается одной и той же.

Таким образом, можно определенно говорить, что при холодной вытяжке предварительно ориентированных пленок ПТФЭ идет процесс доориентации кристаллитов (с возможным образованием полос сброса), который требует разрыва при этом части цепей, находящихся в состоянии более высокой колебательно-вращательной энергии. Это не противоречит общим представлениям механохимии полимеров. В нашем случае отмеченные разрывы будут реализоваться по причине деформации пленок при

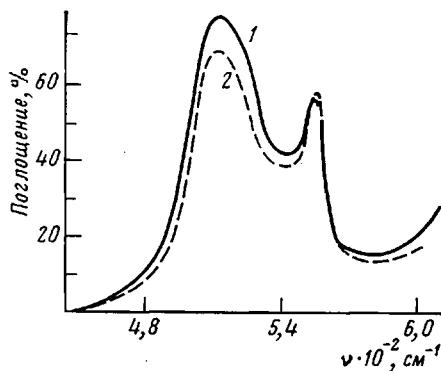


Рис. 6

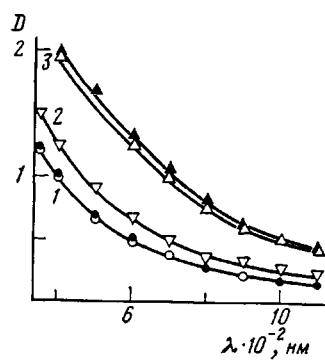


Рис. 7

Рис. 6. ИК-спектр исходной (1) и холоднотянутой (2) пленки ПТФЭ толщиной 5 мкм.  
Направление вектора  $E$  перпендикулярно оси вытяжки

Рис. 7. Оптическая плотность  $D$  исходной (1) и деформированных до 50% (2) и 94% (3) пленок от длины волн для ориентированных ПТФЭ толщиной 100 мкм. Измерения выполняли с иммерсионной жидкостью (светлые точки) и без нее (темные точки)

температуре значительно ниже  $T_{\text{пл}}$ . В этом случае процессы релаксации напряжения слабо реализуются и возникает вероятность локализации на некоторых связях (с повышенной энергией) напряжений, больших чем разрывное. В этих условиях возникает предпосылка для образования морфологии, характеризующейся повышенным свободным объемом (развитие микротрещин и т. д.). Некоторые косвенные указания на это получены нами методом измерения плотности на пленках (исходных и деформированных) толщиной 100 мкм. Если исходная пленка имеет плотность  $\rho = (2168 \pm 8) \text{ кг/м}^3$ , то при деформации  $\epsilon = 50\%$   $\rho = (2148 \pm 8) \text{ кг/м}^3$ , а при  $\epsilon = 94\%$ ,  $\rho = (2027 \pm 8) \text{ кг/м}^3$ .

В согласии с последними данными по плотности кристаллических ( $\rho_c = 2302 \text{ кг/м}^3$ ) и аморфных ( $\rho_a = 2060 \text{ кг/м}^3$ ) областей ПТФЭ [15], полученное значение  $\rho$  при  $\epsilon = 94\%$  нельзя объяснить даже стопроцентной аморфизацией ПТФЭ при холодной вытяжке, что к тому же противоречит данным рентгеновской дифракции (рис. 3, б, в). Поэтому остается предположить, что в объеме полимера при холодной вытяжке формируется структура с повышенным содержанием свободного объема. Он может реализоваться в виде возникновения как искажений упаковки [16] решетки, так и более протяженных микротрещин. В предположении, что при вытяжке идет разрыв связей с дефектной конформацией, надо считать, что микротрещины должны образовываться главным образом в аморфной фазе или на ее границах с кристаллом. Образование полос сброса, отмеченных для этой пленки (рис. 3, б, в), также предполагает возможность образования микротрещин. Из приведенных данных по плотности можно при определенных допущениях оценить относительную долю свободного объема, возникающую, например, в пленке толщиной 100 мкм при холодной вытяжке.

Для этого надо предположить, что при холодной вытяжке не уменьшается объемная доля кристаллической фазы. Такое предположение имеет под собой основание. Действительно, как показано фурье-анализом рефлекса, при рентгеновской дифракции [17] холодная вытяжка ПТФЭ сопровождается в основном уменьшением размера кристаллита (качественно это видно из рентгенограмм рис. 2 по уширению рефлекса (100)), и только небольшим увеличением его дефектности, уменьшение степени кристалличности при этом не отмечается. При таком предположении по измеренным значениям плотности из аддитивной модели плотности двухфазной системы (полимер — микропустоты) доля микротрещин при  $\epsilon = 50\%$  составляет 1,7%, а при  $\epsilon = 94\%$  уже 20,5%. Появление микротрещин при холодной вытяжке можно также видеть из данных другого независимого метода. На рис. 7 представлены зависимости оптической плотности  $D$  от  $\lambda$  для исходной (1) и ориентированных (2, 3) пленок.

Для неокрашенной пленки значения  $D$  определяются эффектами рассеяния (в области углов  $20 > 90^\circ$  при выбранной нами геометрии съемки). Для исходной (не подвергнутой холодной вытяжке) пленки ее оптическая гетерогенность обусловлена существованием в объеме кристаллической и аморфной фаз, различающихся по величине показателя преломления. Снижение  $D$  с ростом  $\lambda$  обусловлено при этом проявлением законов Рэлея – Ми в зависимости от соотношения  $\lambda$  и размера оптически гетерогенной области. Как видно из рис. 7, в холоднотянутых пленках на молекулярное рассеяние накладывается дополнительное рассеяние, которое тем выше, чем больше задаваемая деформация. Анализ индикатрисы рассеяния в рассматриваемых пленках показывает, что после холодной вытяжки на анизотропное молекулярное рассеяние накладывается и изотропное рассеяние, величина которого при больших углах значительна. С позиций теории рассеяния на оптически гетерогенных частицах [18] это можно связать с увеличением внутренней гетерогенности рассеивающей частицы. С учетом наших данных по плотности ее можно объяснить возникновением внутри надмолекулярных структур микротреции, что не противоречит обнаруженному при холодной вытяжке появлению полос сброса (рис. 3, б, в). Величину добавочного (изотропного) рассеяния с учетом, что  $D = -\lg T$ , пропускание  $T$  можно формально записать в виде [19, 20]

$$T = I/I_0 = (1-R)^2 \exp(-\tau l), \quad (1)$$

где  $I_0$  и  $I$  – интенсивности соответственно падающего и прошедшего через образец света,  $R$  – коэффициент отражения,  $l$  – толщина слоя вещества,  $\tau$  – мутность. В условиях слабого изменения после холодной вытяжки  $l$  и  $R$  (о чем можно судить по слабому вкладу рассеяния от поверхности в общее  $D$  (рис. 7)), изменение  $T$  надо связывать с повышением  $\tau$ . Для сферических гомогенных включений непоглощающей среды

$$\tau = NK\pi R_0^2, \quad (2)$$

где  $N$  – концентрация включений радиуса  $R_0$ ;  $K$  – коэффициент рассеяния, который зависит от среднеквадратичного значения флуктуации диэлектрической проницаемости, а также от соотношения между  $R_0$  и  $\lambda$ . В согласии с формулами (1) и (2) рост  $D$  в холоднотянутых пленках (рис. 7) надо связывать с изменением  $N$  (или)  $R_0$ . Можно думать, что при небольших деформациях холодной вытяжки прозрачность пленки должна падать как вследствие нарастания числа микротреций, так и их некоторого роста. Об этом говорят данные по изменению прозрачности пленки ПЭТФ по мере его кристаллизации [21].

При больших значениях деформации понижение прозрачности пленок (рис. 7) следует приписывать, по-видимому, только увеличению числа микротреций без дальнейшего роста их значений  $R_0$ . Действительно, учет отличного от нуля значения предельного угла рассеяния приводит в соответствие с экспериментом [21] к снижению  $\tau$  при больших  $R_0$  [22]. Нарастание числа микротреций при холодной вытяжке без заметного изменения их размеров также следует из анализа индикатрисы рассеяния. Здесь изотропный фон рассеяния при любых деформациях локализуется при больших углах, куда дает вклад рассеяние от малых частиц.

Таким образом, при холодной вытяжке в процессе доориентации кристаллитов вследствие разрывов части участков цепей с пониженной энергией взаимодействия образуется заметное количество микротреций. Одновременно, как это следует из рис. 1, снижается структурная стойкость. Причины такого явления удобно описывать уравнением распада атомных связей в поле обработки или механических сил [2]

$$K = K_0 \exp \left[ -\frac{(\Delta E - \Delta U) - \omega f}{RT} \right], \quad (3)$$

где  $K$  – константа скорости реакции разрыва связей;  $\Delta E$  – энергия активации процесса разрыва из синглетного возбужденного состояния с наименьшей колебательной (вращательной) энергией;  $\Delta U$  – величина возбуж-

денной колебательной энергии;  $\omega$  — флуктуационный объем;  $f$  — истинное напряжение на связи;  $R$  и  $T$  — имеют обычный смысл. Из уравнения (3) следует, что увеличение доли микротрещин должно увеличивать  $K$  и соответственно снижать при прочих равных условиях величину структурной стойкости, что наблюдается экспериментально (рис. 1). Такой вывод также хорошо согласуется с обнаруженным недавно явлением [23] увеличения выхода радикалов в обработанной ПТФЭ с ростом доли свободного объема.

Следует остановиться еще на одном моменте, который, как может показаться, находится в противоречии с формулой (3) и данными, полученными несколько ранее [2]. Обращали внимание на то, что увеличение доли дефектных участков цепей (наряду с процессами нарастания доли свободного объема) приводит также к понижению структурной стойкости.

В нашем случае (холодная вытяжка) изменение формы линии полосы скелетных колебаний в области  $\sim 520 \text{ см}^{-1}$  (рис. 6) указывает на увеличение доли регулярных конформаций, что в терминах уравнения (3) соответствует уменьшению  $\Delta U$ . Тогда при прочих равных условиях следует ожидать уменьшения  $K$  и соответственно повышения структурной стойкости. Увеличение доли флуктуационного объема  $\omega$  должно, согласно формуле (3), создавать обратную тенденцию, и результирующий ход экспериментальных кривых (рис. 1) зависит от того, какой фактор будет превалирующим. Сопоставление данных настоящей работы и результатов работы [2] показывает, что роль свободного объема в реакциях разрыва связи более существенна. Такой вывод может не быть универсальным по отношению к другим полимерам, а лишь отражает особенности энергетического состояния цепей ПТФЭ. Действительно, согласно расчетам Фармера [24], увеличение энергии кристалла даже при комбинированных (трансляционное перемещение с вращением) нарушениях оптимальной упаковки составляет величину 8,8 кДж/моль. При общей энергии кристалла 960 кДж/моль такое изменение не превышает 1%. Таким образом, для ПТФЭ влияние внешних воздействий должно слабо менять величину  $\Delta U$ , входящую в формулу (3), и есть все основания приписывать все отмечающиеся изменения влиянию  $\omega$  и  $f$ . Еще раз надо подчеркнуть, что справедливость сделанных выводов остается справедливой применительно к другим полимерам, где энергетика цепей может быть иной, чем в ПТФЭ.

Образование микротрещин микронного размера, по-видимому, означает, что молекулы на границе с ними могут быть уподоблены молекулам в поверхностных слоях твердых тел. Известно, что связи вблизи них из-за теплового давления могут находиться в более перенапряженном (в 1,5–2 раза), чем в среднем по объему [25, 26]. Поэтому в соответствии с уравнением (3) рост  $\omega$ , который мы обнаруживаем по плотности и по светорассеянию (рис. 7), должен приводить также к росту  $f$ , что должно способствовать процессам распада связей в поле внешних сил.

В заключение считаем своим долгом выразить признательность Ю. А. Зубову за полезное обсуждение данных, а Ф. А. Фазлыеву — за проведение рентгенографических съемок.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Кочервинский В. В., Ромадин В. Ф., Глухов В. А., Леонтьев В. П., Князев В. К. Электронная обработка материалов, 1984, № 6, с. 39.
2. Кочервинский В. В., Глухов В. А., Леонтьев В. П., Данилюк Т. Е. Высокомолек. соед. А, 1985, т. 27, № 5, с. 914.
3. Takenaga M., Yamagata K. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 7, p. 1643.
4. Fisher W. K., Gaur U., Wunderlich B., Correlli J. C. Bull. Amer. Phys. Soc., 1980, v. 25, № 3, p. 273.
5. Yeung C. K., Jasse B. J. Appl. Polymer Sci., 1982, v. 27, № 12, p. 4587.
6. Кочервинский В. В., Бойцов В. Г., Рычков А. А. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 3, с. 192.
7. Zerbi G., Sacchi M. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 692.
8. Masetti G., Cabassi F., Morelli G., Zerbi G. Macromolecules, 1973, v. 6, № 5, p. 700.
9. Vanni H., Rabolt J. F. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1980, v. 18, № 3, p. 587.

10. De Sautis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A. J. Polymer Sci. A, 1963, v. 1, № 4, p. 1383.
11. Bates T. W., Stockmayer W. H. Macromolecules, 1968, v. 1, № 1, p. 17.
12. Weeks J. J., Saucier J. C., Eby R. K., Poser C. I. Polymer, 1980, v. 21, № 3, p. 325.
13. Takenaga M., Toshimitsu K., Yamagata K. Reports Progr. Polymer Phys. Japan, 1977, v. 20, p. 539.
14. Озерин А. И., Константинопольская М. Б., Зубов Ю. А. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 11, с. 2511.
15. Starkweather H. W. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 11, p. 2159.
16. Speerschneider C. I., Si C. H. J. Appl. Phys., 1962, v. 33, № 5, p. 1871.
17. Wecker S. M., Cohen J. B., Davidson T. J. Appl. Phys., 1974, v. 45, № 10, p. 4453.
18. Stein R. S., Wilson P. R., Stidham S. N. J. Appl. Phys., 1963, v. 34, № 1, p. 46.
19. Слуцкер А. И., Марихин В. А. Оптика и спектроскопия, 1961, т. 10, № 4, с. 512.
20. O'Konnor K. M., Wool R. P. J. Appl. Phys., 1980, v. 51, № 10, p. 5075.
21. Saleh A. J. Polymer Engng Sci., 1982, v. 22, № 13, p. 815.
22. Tahar R. J., Murray C. T., Stein R. S. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1983, v. 21, № 5, p. 831.
23. Клинишонк Э. Р., Кирюхин В. И., Милинчук В. К. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1754.
24. Farmer B. L., Eby R. K. Polymer, 1981, v. 22, № 11, p. 1487.
25. Джалилов Ф., Новак И. И., Веттегренъ В. И. В кн.: Тез. докл. V респ. симп. «Поверхностные явления в полимерах». Киев: Наук. думка, 1982, с. 37.
26. Веттегренъ В. И., Кусов А. А., Коржавин Л. И., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1958.

Московский текстильный институт  
им. А. Н. Косыгина

Поступила в редакцию  
13.VII.1984

## INFLUENCE OF COLD STRETCHING OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE ON ITS DEGRADATION UNDER ELECTRONS ACTION

Kochervinskii V. V., Glukhov V. A., Leont'ev V. P.

### Summary

Degradation of PTFE chains during irradiation and cold stretching is shown to proceed mainly in defective regions. Cold stretching is accompanied by formation of the excessive free volume in a form of crazes of the micrometre size and by decrease of the radiation resistance of PTFE films. This correlation is assumed to be related with formation of superstressed bonds as a result of the action of heat fluctuations of density (dilatones) playing the more role with increasing of the fraction of the free volume.