

УДК 541(15+64):539.2

УСКОРЕНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ПОЛИМЕРАХ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Малаев В. В., Степанов В. Ф.

Обнаружено увеличение скорости самопроизвольного сокращения разгруженных образцов полимерных материалов при воздействии электронного и УФ-облучения. Наблюдаемое явление связано с ускорением релаксационных процессов обратного проскальзывания упругодеформированных цепных полимерных макромолекул относительно окружающей их основной массы нерастянутых молекул при разгрузке образца.

Релаксационными называются процессы, связанные с переходом любой системы от неравновесного состояния к равновесному. Релаксационные процессы играют важную роль при эксплуатации полимерных материалов, так как последние при этом часто находятся в неравновесном состоянии [1, 2].

В настоящей работе исследовали релаксационные процессы сжатия предварительно нагруженных полимерных материалов. При снятии нагрузки с полимерного образца в нем идет релаксационный процесс восстановления исходной формы, процесс сокращения деформации растяжения, т. е. обратная ползучесть, связанная с межмолекулярными перегруппировками, со скольжением надмолекулярных структур относительно своего окружения, с восстановлением равновесной формы за счет разрыва и восстановления межмолекулярных связей. Разрыв же оставшихся напряженных участков полимерных цепей приводит к возрастанию деформации образца, т. е. действует в направлении, обратном направлению действия релаксационного процесса сокращения длины образца.

Ускорение релаксационных процессов может быть связано с разогревом полимерных образцов под облучением. Общее нагревание образца под облучением, если оно имеет место, с одной стороны, приводит к его расширению, увеличению линейных размеров, т. е. действует также в противоположном релаксационному процессу направлении, а с другой стороны, ускоряет релаксационные процессы. В работе [3] проведена оценка разогрева полимерных образцов при обдуве их под электронным облучением. Пленки толщиной 100 мкм разогреваются при мощности дозы электронного излучения $D=2$ кГр/с на ~ 1 К. Нити поликаапроламида и полиэтилентерефталата состояли из 80 моноволокон диаметром 0,02 мм, общий диаметр нити $\sim 0,08$ мм, и при указанной интенсивности электронного излучения разогрев их составлял менее 1 К. Специальный подъем температуры обдувающего полимерный образец воздуха или азота на 1 К не приводил в пределах ошибок измерений к заметному увеличению скорости релаксационного процесса. В настоящей работе определяли также разогрев полимерных образцов УФ-светом по обратимому термическому расширению ненагруженного образца и по величине скачка деформации при включении или выключении УФ-облучения. Поэтому температуру образца перед включением УФ-облучения специально понижали на величину светового разогрева, т. е. поддерживали постоянной.

Скорость ползучести при облучении полимерных образцов исследовали на установке, предназначеннной для нагружения образцов через блоки. Нижний зажим образца неподвижный, а верхний подвижный зажим кинематически связан с поворотом ротора индуктивного датчика сель-

сина. Электрический сигнал, пропорциональный удлинению или сжатию образца, подается на вход самописца. Подробно методика описана в работе [3].

Представляло интерес проверить, ускоряет ли облучение релаксационные процессы восстановления размеров разгруженного образца, когда в образце сильно уменьшается количество напряженных химических связей, т. е. ускоряет ли облучение разрыв межмолекулярных связей. Таким образом, работа посвящена доказательству увеличения скорости релаксационных процессов в полимерах под действием ионизирующего и УФ-излучений, т. е. доказательству ускорения релаксационных процессов под облучением аналогично их ускорению при повышении температуры.

Мощность дозы электронного излучения составляла 2 кГр/с, энергия ускоренных электронов в максимуме распределения 300 кэВ; источник УФ-света – лампа ДРШ-1000. Излучение фокусировали на образец кварцевыми линзами. Из спектра лампы с помощью жидкостного фильтра $\text{CoSO}_4\text{-NiSO}_4$ выделяли область 250–313 нм. Плотность потока квантов УФ-излучения ($3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$) контролировали фотоэлементом Ф-7.

Образцы облучали в специальном термостате с обдувом потоком азота для уменьшения разогрева образцов под облучением и исключения протекания возможных реакций окисления. Температуру вблизи образца регистрировали с помощью расположенной рядом термопары медь-константан. По скачку температуры определяли разогрев образцов под действием УФ-излучения.

В работе [4] показано, что УФ-облучение разрушает в полимерах только химические связи и заметно не влияет на скорость межмолекулярных перегруппировок и разрывы межмолекулярных связей. Ускорения релаксационных процессов ползучести под облучением не было обнаружено на фоне большого ускорения ползучести за счет разрыва химических связей в цепях макромолекул. Поэтому представляло интерес изучить и сравнить закономерности релаксационных процессов в разгруженных полимерах под действием электронного и УФ-излучения.

С этой целью были поставлены следующие опыты. Образцы разных полимеров – нитей поликапроамида и ПЭТФ, пленок ПЭ, ПММА, ПС, ПТФЭ, ПК – нагружались на 5 мин до напряжений, составляющих 0,5–0,7 от разрывного напряжения. Это приводило к определенной деформации полимерных образцов: $\varepsilon = (l - l_0)/l_0$, где l_0 – длина исходного образца, l – длина образца после деформации. Затем образцы быстро разгружались до напряжений, меньших на два порядка. При этом начинался процесс сокращения полученного удлинения, процесс релаксации деформации. Через определенное время после начала релаксационного процесса сокращения разгруженного полимерного образца включалось электронное или УФ-излучение. С момента включения облучения образцов релаксационные процессы их сжатия резко ускорялись, а при выключении облучения замедлялись, возвращаясь к прежним скоростям.

На рис. 1 показана диаграмма нагрузки и разгрузки ориентированного поликапроамида и соответствующие релаксационные процессы. На диаграмме изображено изменение относительного удлинения ε образца при различных нагрузках. Видно, что релаксационный процесс сжатия, идущий при разгрузке образца с момента t_2 , обратимо ускоряется электронным облучением.

На рис. 2 (кривая 1) в увеличенном масштабе показан релаксационный процесс сжатия ориентированного ПЭТФ, идущий с момента его разгрузки и записываемый на диаграмме самописца. При этом $\Delta\varepsilon$ означает разность

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon - \varepsilon_1 = \frac{l - l_0}{l_0} - \frac{l_1 - l_0}{l_0} = \frac{l - l_1}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0},$$

где l_1 – большая часть длины образца после деформации. Нулевая деформация ($\Delta\varepsilon = 0$) соответствует нижнему краю диаграммы самописца, и при его достижении производился сдвиг шкалы на другой край диаграммы, чтобы проследить за всем процессом в увеличенном масштабе. Релакса-

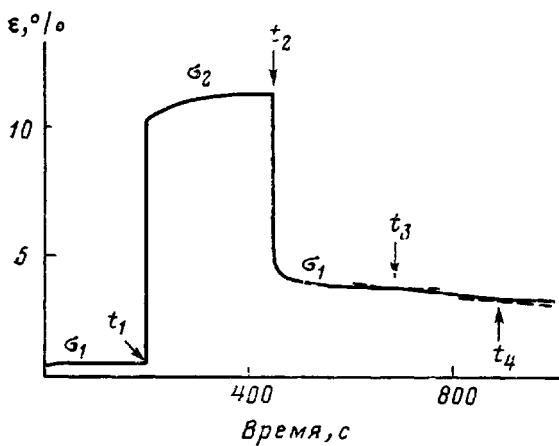


Рис. 1

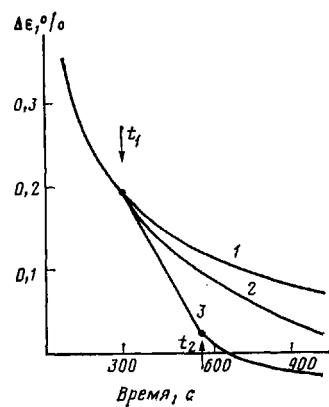


Рис. 2

Рис. 1. Диаграмма нагружения, разгружения и релаксации деформации стандартных поликарбонатных нитей: $\sigma_1=13$, $\sigma_2=400$ МПа, t_1 — момент нагружения от σ_1 к σ_2 , t_2 — момент разгрузки от σ_2 к σ_1 , t_3 — момент включения, t_4 — момент выключения электронного облучения

Рис. 2. Зависимость изменения деформации $\Delta\epsilon$ нитей ПЭТФ при 298 К от времени. 1 — без облучения при разгрузке от $\sigma_1=250$ до $\sigma_2=8$ МПа; 2, 3 — момент включения УФ- (2) и электронного облучения (3), t_2 — момент выключения электронного облучения

ционному сжатию ПЭТФ при УФ-излучении соответствует кривая 2, при облучении ускоренными электронами — кривая 3. На этом рисунке более четко видно ускорение релаксационных процессов сжатия образца при воздействии обоих видов излучения, что позволяет провести графическое дифференцирование и количественную обработку данных.

Производная от деформации по времени характеризует скорость релаксационного процесса (с^{-1}):

$$v = -d\epsilon/dt = -d(\Delta\epsilon)/dt = -d(\epsilon - \epsilon_0)/dt = -(dl/dt)/l_0.$$

На рис. 3 представлены данные рис. 2 в дифференциальном виде, т. е. зависимость скорости v релаксационного сжатия ПЭТФ от времени t (обозначения кривых на рис. 3 соответствуют обозначениям кривых на рис. 2). Видно, что при выбранных нами интенсивностях электронного и УФ-излучения действие ускоренных электронов приводит к большему увеличению скорости релаксационных процессов. При этом под действием УФ-облучения происходит постоянный спад скорости релаксационного процесса (рис. 3, кривая 2), тогда как под действием ускоренных электронов (рис. 3, кривая 3) скорость релаксационного процесса остается постоянной до момента выключения электронного облучения, снижаясь затем до значения исходной скорости, т. е. эффект является обратимым.

Электронное излучение вызывает более значительное удлинение нагруженных образцов ориентированного поликарбоната по сравнению с УФ-облучением, что показано на рис. 4, где приведена зависимость произведения $\tau v = \epsilon$ (τ — долговечность, v — скорость ползучести, ϵ — общая деформация до разрыва под облучением) для поликарбоната от напряжения σ под воздействием электронного и УФ-излучения. Электронное излучение гораздо эффективнее ускоряет релаксационные процессы в поликарбонате по сравнению с УФ-излучением, т. е. ускоренные электроны способствуют скольжению полимерных цепей без разрывов под нагрузкой, увеличивая общую деформацию полимерного образца под облучением.

Таким образом, в настоящей работе обнаружен эффект прямого ускорения облучением релаксационных процессов в разгруженных полимерах. Наблюдаемые закономерности позволяют утверждать, что при облучении нельзя пренебрегать кинетикой ускорения межмолекулярных пе-

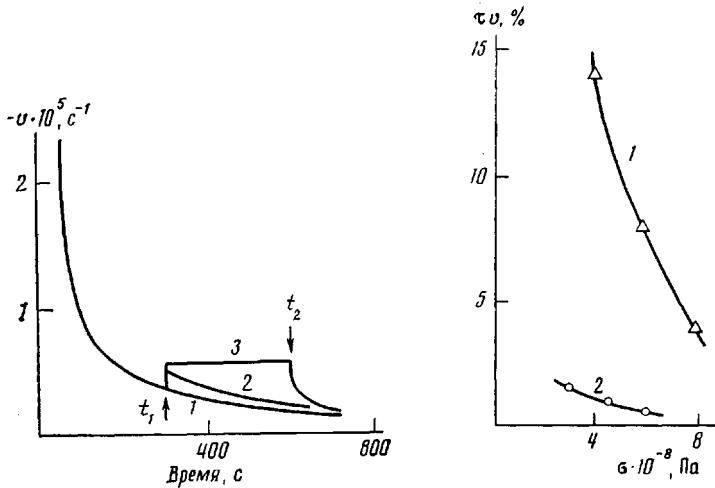


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость скорости релаксации деформации разгруженных нитей ПЭТФ от времени без облучения (1), под УФ- (2) и электронным облучением (3); t_1 — момент включения облучений, t_2 — момент выключения электронного облучения

Рис. 4

Рис. 4. Зависимость произведения τv для нитей поликарбоната при 298 К от напряжения σ при электронном (1) и УФ-облучении (2)

регруппировок, процессами радиационного ускорения скольжения макромолекул и надмолекулярных структур относительно своего окружения.

Механизм этого явления может быть связан с генерацией под облучением добавочных колебательных возбуждений в твердых телах, возникающих при безызлучательной деградации электронного возбуждения в тепловые колебания. Эти добавочные колебательные возбуждения должны ускорять любые кинетические процессы в твердых телах: диффузию, десорбцию газов и т. д., что и наблюдалось различными авторами [5–7]. Радиационное ускорение кинетических процессов межмолекулярных перегруппировок может быть использовано в практике радиационной модификации и технологической обработки полимерных материалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М., 1978. С. 154.
2. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1979. С. 93.
3. Степанов В. Ф. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1971. 183 с.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 516.
5. Климкова О. А., Ниязова О. Р. // Физика твердого тела. 1970. № 12. С. 2199.
6. Лазнева Э. Ф., Быкова Т. Г., Сергеева Л. А., Харламов Ю. А. // Вопросы электроники твердого тела. Сб. 4. Л., 1974. С. 3.
7. Беляков Ю. И., Даццев М. П., Компаниец Т. Н. // Вопросы электроники твердого тела. Сб. 4. Л., 1974. С. 98.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5.1.1987

ACCELERATION OF RELAXATIONAL PROCESSES IN POLYMERS UNDER IRRADIATION

Malaev V. V., Stepanov V. F.

Summary

An increase of the rate of spontaneous contraction of unloaded polymer samples under the action of electron and UV-irradiation has been observed. This phenomenon is related with acceleration of relaxational processes of reverse slipping of elastic strained chain polymer macromolecules relatively the main mass of nonstretched molecules in the course of unloading of a sample.