

УДК 541.64:539.3

Е. А. Синевич, А. М. Праздничный, В. С. Тихомиров,
Н. Ф. Бакеев

**О ПРИРОДЕ САМОПРОИЗВОЛЬНОГО УДЛИНЕНИЯ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИМЕРОВ, ПРЕДВАРИТЕЛЬНО
РАСТЯНУТЫХ В АДСОРБЦИОННО-АКТИВНЫХ СРЕДАХ**

Изучена природа эффекта самопроизвольного удлинения при облучении быстрыми электронами полимеров, предварительно растянутых в адсорбционно-активных средах. Эффект связан с радиационным разогревом микропористых образцов полимера. Для проявления эффекта в аморфном ПЭТФ необходимо наличие крейзов с хорошо развитой микрофибриллярной структурой. Показано, что эффект самопроизвольного удлинения обусловлен кристаллизацией частично ориентированного материала в переходных областях, связывающих ориентированный материал микрофибрилл внутри крейзов с недеформированным полимером промежутков.

Структура микропористых материалов, образующихся при вытяжке полимеров в адсорбционно-активных средах (AAC), довольно нестабильна. Уже при снятии нагрузки происходит значительная продольная усадка влажного образца, которая для стеклообразных полимеров существенно превышает усадку образцов, растянутых на воздухе. Еще сильнее изменяются размеры при высушивании в свободном состоянии, когда усадка после улетучивания AAC из микропор достигает 80–90% от заданной деформации [1]. Это приводит к почти полной потере пористости. Размеры и общий объем пор существенно изменяются также при изометрическом высушивании образцов [2, 3], а в ряде случаев — даже при длительном выдерживании образцов в жидкости, служившей средой при растяжении [1, 4]. Такого рода структурные перестройки сопровождаются изменением физико-механических свойств материала: деформационных характеристик, проницаемости, пористости и т. п. [4, 5–8].

В определенных условиях продольный размер образцов, растянутых в AAC, может увеличиваться в отсутствие внешних растягивающих усилий. Самопроизвольное удлинение (СПУ) подобных микропористых материалов наблюдали, например, при отжиге влажных или изометрически высущенных пленок ПЭТФ и ПК [9] выше T_c . Эффект СПУ был обнаружен также при облучении ПЭТФ и ПП после вытяжки в AAC [10]. Настоящая работа посвящена выяснению природы этого эффекта.

Использовали промышленные пленки аморфного ПЭТФ (ТУ 6-19-138-79) толщиной 100 и 350 мкм, пленки ПП толщиной 100 мкм, отпрессованные при 473 К и отожженные в течение 3 ч при 423 К, а также пленки ПЭТФ со степенью кристалличности 40%, полученные отжигом аморфных пленок в течение 1 ч при 420 К в термокамере с азотом. Образцы вырубали в виде двусторонних лопаток с размером рабочей части $5,26 \times 18,5$ мм и растягивали в различных AAC (*n*-пропанол, CCl_4) до заданных степеней деформации на испытательной машине «Инстрон» со скоростью 10 мм/мин при комнатной температуре. После растяжения образцы для стандартизации выдерживали в среде в свободном состоянии в течение 1 сут. Для экспериментов с жидкостями, не вызывающими образования микропористой структуры при вытяжке ПЭТФ (вода, полизтилсилоxановая жидкость ПЭС-5), образец предварительно растягивали в *n*-пропаноле, создавая микропоры, а затем переносили во влажном состоянии в другую жидкость и выдерживали в ней до полного замещения AAC в микропорах крейзов. Облучение образцов электронами с энергией 2,5 МэВ проводили в герметичных пакетиках из полимерной пленки, заполненных нужной жидкостью, как в свободном, так и в изометрическом состоянии. Контрольные сухие образцы облучали в

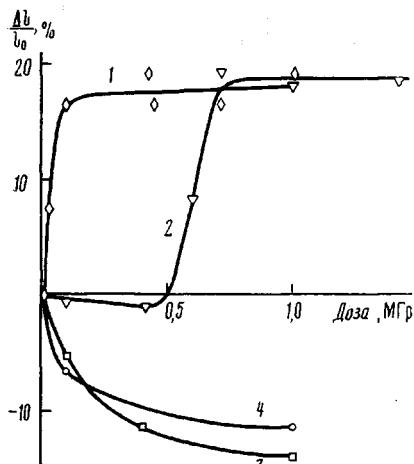


Рис. 1

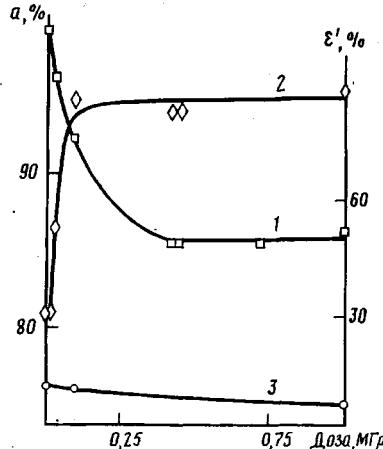


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость относительного изменения длины образцов аморфного (1–3) и кристаллического ПЭТФ (4) от дозы облучения в CCl_4 (1), пропаноле (2, 4) и в воде (3). Предварительная степень растяжения 150 (1), 200 (2, 3) и 100% (4)

Рис. 2. Влияние дозы облучения на ширину a влажных образцов (1) и на остаточную деформацию ε' после высушивания (2, 3) для аморфного (1, 2) и кристаллического (3) ПЭТФ, предварительно растянутого в CCl_4 на 150% (1, 2) и в пропаноле на 100% (3)

пакетиках с воздухом. Суммарный объем микропор в материале определяли по привесу образца во влажном состоянии. Усреднение результатов проводили не менее чем по трем измерениям.

Известно [1, 11, 12], что при вытяжке в ААС аморфного и кристаллического ПЭТФ полимер становится микропористым в результате образования и развития специфических микротрещин (крайзов), перпендикулярных направлению вытяжки. В промежутках между крайзами полимер остается в исходном, неориентированном состоянии. Ориентированный материал в микрофибриллах, соединяющих стенки крайзов, оказывается кристаллическим, а его степень вытяжки — примерно такой же, как при растяжении полимера на воздухе через шейку. С перестройками микрофибрillлярной структуры крайзов связывают как усадку микропористых образцов при высушивании, так и СПУ при термической обработке [1–3, 9].

Естественно было предположить, что СПУ при облучении подобных материалов также связано с изменениями структуры крайзов. Это подтвердили контрольные эксперименты. Ни изотропные образцы исходного ПЭТФ, ни растянутый на воздухе через шейку материал не давали СПУ при облучении. Однако при облучении образцов аморфного ПЭТФ, предварительно растянутых в CCl_4 на 50–150% и находящихся в той же среде в свободном состоянии, четко проявлялся эффект СПУ, причем перестройка микропористой структуры происходила непосредственно во время облучения. Удлинение в продольном направлении сопровождалось поперечной усадкой образца.

Изменение продольных и поперечных размеров образцов существенно зависело от дозы облучения (рис. 1, 2). Для ПЭТФ в пропаноле малые дозы не давали эффекта СПУ. Зависимости удлинения от дозы свидетельствовали как бы о существовании «индукционного периода» в начале экспозиции. Повышенные дозы приводили к запределиванию эффекта, и удлинение переставало нарастать при дальнейшем облучении влажного образца.

Перестройка микропористой структуры, происходящая во время облучения, значительно снижала усадку при высушивании влажных образцов ПЭТФ (рис. 2). Эта усадка связана со сворачиванием вытянутых микрофибрилл и сближением стенок крайзов [2]. Если же микрофибрill-

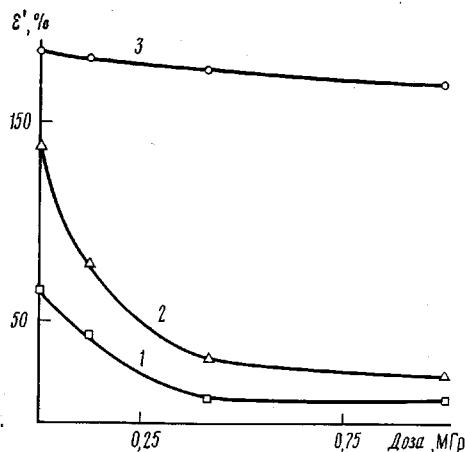


Рис. 3

Рис. 3. Влияние дозы облучения образцов ПП, растянутых на 200% в пропаноле, на усадку влажных образцов сразу после освобождения из зажимов: (1), через 1 сут, после стабилизации размеров (2) и после высушивания (3)

Рис. 4. Зависимость относительного объема пор во влажных образцах аморфного ПЭТФ, растянутых в *n*-пропаноле, до (1) и после облучения дозой 1,0 МГр (2) от степени предварительной вытяжки

Рис. 5. Влияние степени предварительной вытяжки на относительное удлинение образцов аморфного ПЭТФ толщиной 100 (1) и 350 мкм (2) при облучение дозой 1,0 МГр в пропаноле

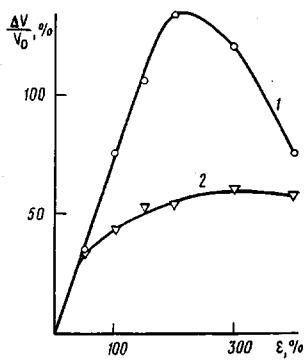


Рис. 4

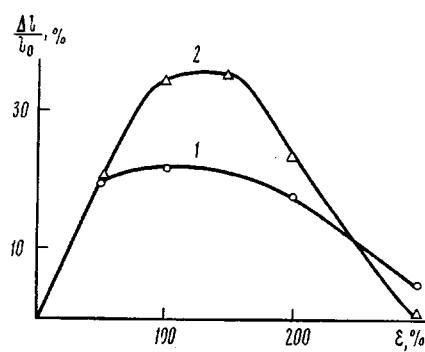


Рис. 5

лы слипаются боковыми поверхностями и образуют тяжи большего диаметра (например, при вытяжке ПЭТФ в ААС до $\epsilon > 250\%$ или при изометрическом высушивании образцов), то усадка материала резко уменьшается [1]. По-видимому, слипание микрофибрил сопутствует и удлинению ПЭТФ при облучении.

Величина СПУ сильно зависела от среды, с которой контактировал при облучении микропористый полимер. Хотя в пропаноле и в CCl_4 предельное удлинение микропористых образцов аморфного ПЭТФ было примерно одинаковым, необходимая для этого доза в первом случае оказалась почти на порядок большей, чем во втором. При облучении таких же образцов в воде или в ПЭС-5 эффект СПУ не проявлялся вовсе.

Закономерности образования и внутреннее строение крейзов, появляющихся при вытяжке ПЭТФ в ААС, для аморфных и кристаллических образцов близки. Тем не менее оказалось, что предварительная кристаллизация ПЭТФ полностью устраняет эффект СПУ. Более того, при облучении в пропаноле наблюдали заметную усадку влажных микропористых образцов кристаллического ПЭТФ, а также дополнительное снижение остаточной деформации после высушивания по сравнению с необлученным материалом (рис. 1, 2).

В отличие от ПЭТФ микропористые образцы ПП, полученные вытяжкой до $\epsilon = 200\%$ в пропаноле, сразу после освобождения из зажимов (т. е. при снятии нагрузки) давали сильную усадку, доходящую до 70–80% от заданной деформации. Это обусловлено особенностями микропористой структуры ПП, для которого комнатная температура превышает T_c [13]. Поэтому ПП облучали, изометрически закрепив микропористые образцы на плоских держателях. Хотя сама экспозиция при максимальной дозе не превышала нескольких часов, от момента растяжения образцов до измерения их размеров проходило обычно несколько суток. За это

время релаксационные процессы в напряженном полимере значительно уменьшали усадку влажных образцов при освобождении их из зажимов. Но сравнительные эксперименты показали, что величина такой усадки после облучения образцов снижается. Усадка облученных образцов при высушивании также снижалась по сравнению с необлученными, оставаясь при этом значительной (рис. 3). Уменьшение усадки после облучения микропористого ПП формально можно было считать проявлением эффекта СПУ. Однако в наиболее четком виде этот эффект наблюдали в экспериментах с аморфным ПЭТФ, который использовали для дальнейших исследований.

Установлено, что СПУ влажных образцов ПЭТФ при облучении не приводит к увеличению общего объема микропор. При $\epsilon=50\%$ самопротивольное удлинение только лишь компенсировало поперечную усадку образцов, а при $\epsilon=100-300\%$ облучение уменьшало количество жидкости в микропорах крейзов (рис. 4).

Поперечная усадка образцов ПЭТФ означает, что при облучении происходит деформация полимера в промежутках между крейзами. Известно [1], что вытяжка ПЭТФ в ААС вплоть до $\epsilon=150-200\%$ не приводит к сужению образцов, т. е. полимер в промежутках между развивающимися крейзами остается практически недеформированным. При облучении такие образцы находились в свободном состоянии. Поэтому деформация материала промежутков указывает либо на возникновение в них напряжений, превышающих напряжение при вытяжке в ААС (что маловероятно), либо на значительное снижение прочности полимера в этих промежутках, позволяющее срабатывать внутренним напряжениям, запасенным в образце при вытяжке. Добавляя к внутренним напряжениям внешнее, следовало ожидать, что это облегчит проявление эффекта СПУ. Действительно, предельное значение СПУ при облучении влажных образцов аморфного ПЭТФ, изометрически зажатых в напряженном растянутом состоянии после вытяжки в пропаноле, достигалось при дозе, на порядок меньшей, чем для образцов, освобожденных из зажимов.

Отметим, что СПУ нельзя объяснить распрямлением микрофибрилл, частично свернувшихся при усадке после освобождения растянутого влажного образца из зажимов. Для образцов ПЭТФ, растянутых до $\epsilon \leq 100\%$ в ААС, величина такой усадки оказывается меньшей, чем СПУ при последующем облучении. Очевидно, что при СПУ происходит вытяжка и ориентация определенной части полимера вне крейзов. Особенно хорошо это проявляется при изометрическом закреплении растянутых в ААС образцов ПЭТФ, когда СПУ при облучении приводит к появлению на влажных образцах складок типа гармошки.

Более точно определить область локализации процессов, обусловливающих СПУ, позволили данные о зависимости величины СПУ от степени предварительной вытяжки образцов ПЭТФ различной толщины в пропаноле (рис. 5). Обнаружено, что при увеличении толщины образца эффект СПУ возрастает. Это означает, что СПУ зависит от количества крейзов в образце, поскольку более толстые образцы деформируются в ААС с образованием большего количества крейзов [14]. Оказалось также, что деформации, при которых резко снижается скорость нарастания величины СПУ, примерно совпадают с началом плато на кривых $\sigma-\epsilon$ при вытяжке ПЭТФ в ААС (около 60 и 90% для образцов толщиной 100 и 350 мкм соответственно).

Согласно работе [1], при вытяжке аморфного ПЭТФ в ААС крейзы образуются в основном на первых стадиях растяжения. При деформации ϵ^* , соответствующей началу плато на кривых $\sigma-\epsilon$, образование новых крейзов практически прекращается. Дальнейшая вытяжка аморфного ПЭТФ в ААС вплоть до образования шейки осуществляется путем расширения уже существующих крейзов, т. е. вследствие перехода неориентированного материала в микрофибрillярное состояние внутри крейзов. При этом суммарная длина микрофибрилл продолжает возрастать. Соответственно продолжает убывать общая длина промежутков между крейзами. Перестает изменяться лишь количество и общая протяженность

участков перехода от ориентированного полимера в микрофибрillах к неориентированному материалу промежутков. Поэтому «запределивание» эффекта СПУ при $\varepsilon \approx \varepsilon^*$ означает, что процессы СПУ связаны именно с переходными участками. Это подтверждается и уменьшением СПУ при больших ε , когда уточняющиеся промежутки между крейзами начинают разрушаться, полимер в них приобретает ориентацию, и переходные участки исчезают.

Установив область локализации процессов СПУ, мы попытались выяснить причину и механизм СПУ при облучении крейзованных образцов. Анализ литературных данных [1, 9, 15, 16] показал, что явление СПУ наблюдают, как правило, при нагревании предварительно ориентированных полимеров. Известно также, что при облучении возможен разогрев образцов. Хотя в наших условиях температура образцов ПЭТФ при облучении была заведомо ниже их $T_c = 80^\circ$, мы решили исключить влияние радиационного разогрева. Для этого использовали метод дробного облучения материала, набирая суммарную дозу (0,1 МГр) малыми порциями (по 0,01 МГр) с промежуточным охлаждением образца до комнатной температуры. При дробном облучении образцов аморфного ПЭТФ в CCl_4 наблюдавшийся ранее эффект СПУ исчез. Следовательно, процессы, обусловливающие СПУ наших образцов при облучении, были вызваны радиационным разогревом. Это необходимо учитывать при интерпретации результатов эксперимента по радиационной модификации микропористых полимеров, растянутых в жидких средах.

СПУ жесткоцепных полимеров (например, производных целлюлозы) связывают [15–19] с расправлением и параллельной укладкой частично ориентированных макромолекул в направлении предварительной вытяжки. Такие изменения приводят к термодинамически более выгодному состоянию, но реализуются лишь после размораживания молекулярной подвижности при отжиге полимера выше T_c [15, 16] или при нагревании в жидкости, вызывающей набухание полимера [17, 18]. СПУ жесткоцепных полимеров является результатом фазового превращения [19], однако не всегда сопровождается образованием трехмерных кристаллов [16, 18].

Для гибкоцепных полимеров кристаллизация в процессе СПУ играет более важную роль. Действительно, эффект СПУ наблюдали при отжиге выше T_c образцов аморфного ПЭТФ и ПК, изометрически высущенных **после растяжения в ААС** [1, 9]. Мы обнаружили СПУ при умеренном повышении температуры во время облучения образцов аморфного ПЭТФ. Однако предварительная кристаллизация ПЭТФ, как уже отмечалось, устранила эффект СПУ в аналогичных условиях эксперимента. Все это позволило предложить следующий механизм обнаруженных явлений СПУ [11] аморфных полимеров, растянутых в ААС.

Совместное воздействие повышения температуры при облучении и внутренних напряжений, запасенных в микропористой структуре крейзованных образцов, вызывает локальную кристаллизацию полимера. В первую очередь это происходит в частично ориентированных переходных участках на границах крейзов с недеформированным материалом промежутков. Если протяженность промежутка между крейзами достаточно велика, то в ходе СПУ успевает установиться новое равновесное распределение напряжений, и кристаллизация не затрагивает среднюю часть промежутков. В таком случае ширина образца практически не изменяется. Увеличивается лишь его длина вследствие направленной кристаллизации переходных участков.

При повышении степени вытяжки образца в ААС расстояние между соседними крейзами уменьшается, переходные области составляют все большую долю уточняющегося промежутка и, наконец, смыкаются. На этих стадиях кристаллизация приводит к разрушению промежутков между крейзами и возникновению перетяжек на образце, т. е. к уменьшению его поперечного сечения при СПУ (рис. 6). На этот процесс должна влиять прочность материала промежутков, зависящая не только от свойств полимера, но и от его взаимодействия с жидкой средой, в которой находится образец. По-видимому, это взаимодействие наряду со способностью жид-

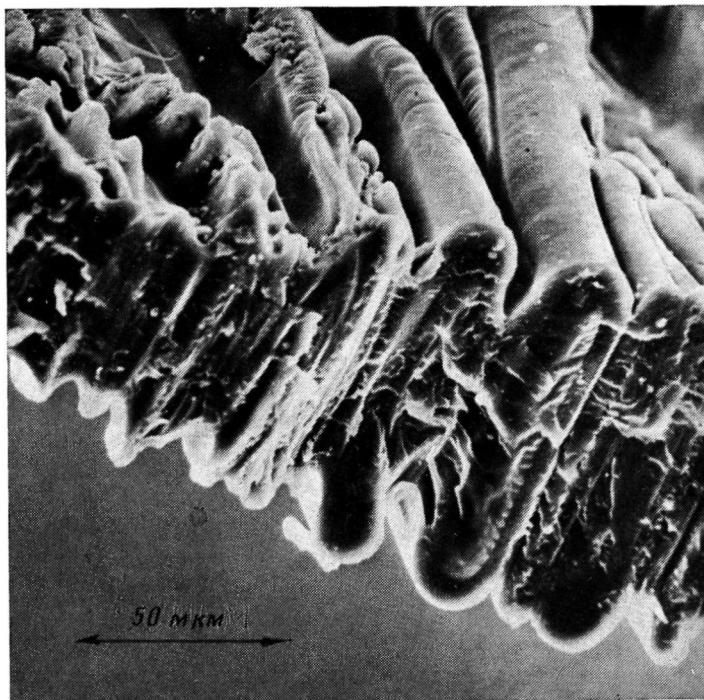


Рис. 6. Электронная микрофотография низкотемпературного скола образца аморфного ПЭТФ, предварительно растянутого в CCl_4 на 150%, облученного дозой 0,45 МГр и высушеннего в свободном состоянии

кости поглощать энергию излучения играет важную роль. Им может определяться возможность набухания и пластификации полимера, ускоренной релаксации напряжений, структурных перестроек и других процессов, влияющих на проявление эффекта СПУ.

Явление СПУ может быть использовано для регулирования параметров микропористой структуры полимеров при облучении. В ПП, не способном кристаллизоваться, изменение свойств при радиационном разогреве связано с ускорением релаксационных процессов, тогда как в аморфном ПЭТФ и других стеклообразных полимерах эти изменения обусловлены более глубокими структурными перестройками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 190 с.
2. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
3. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 5. С. 371.
4. Волынский А. Л., Логинов В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 4. С. 314.
5. Манин В. Н., Громов А. Н. // Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л., 1980. 248 с.
6. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
7. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 10. С. 2230.
8. Синевич Е. А., Аржаков М. С., Крыкин М. А., Тимашев С. Ф., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
9. Волынский А. Л., Гроховская Т. Е., Герасимов В. И., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 201.
10. Синевич Е. А., Праздничный А. М., Тихомиров В. С., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 2. С. 83.
11. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
12. Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 5. С. 349.
13. Ефимов А. В., Мухаммед Я., Шитов М. А., Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1982. Т. 24. № 6. С. 433.

14. Луковкин Г. М., Пазухина Л. Ю., Ярышева Л. М., Волынский А. Л., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 10. С. 2192.
15. Калашник А. Г., Папков С. П. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 6. С. 455.
16. Фоменко Б. А., Перепечкин Л. П., Васильев Б. В., Наймарк Н. И. // Высокомолек. соед. А. 1969. Т. 11. № 9. С. 1971.
17. Бельникович Н. Г., Болотникова Л. С., Крамаренко Л. Н., Наймарк Н. И., Хрипунов А. К., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. Б. 1978. Т. 20. № 1. С. 37.
18. Бельникович Н. Г., Бресткин Ю. В., Волосатов В. Н., Френкель С. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 1. С. 119.
19. Flory P. J. // Proc. Roy. Soc. A. 1956. V. 234. № 1196. P. 60.

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

Поступила в редакцию
5.02.88

Ye. A. Sinevich, A. M. Prazdnichnyi, V. S. Tikhomirov, N. F. Bakeev

**ON THE NATURE OF SPONTANEOUS ELONGATION
UNDER IRRADIATION OF POLYMERS PRELIMINARY STRETCHED
IN ADSORPTION-ACTIVE MEDIA**

S u m m a r y

The nature of the spontaneous elongation under irradiation with fast electrons of polymers preliminary stretched in adsorption-active media has been studied. This effect is related with radiation-induced heating of microporous polymer samples. Its manifestation in amorphous PETP requires the presence of crazes having well developed microfibrillar structure. The spontaneous elongation effect is shown to be a result of crystallization of partially oriented material in transitional regions relating the oriented material of microfibrils inside crazes with nonstrained polymer between them.