

УДК 541.64:539.3:547(313.2+321)

ВЛИЯНИЕ ЖИДКИХ СРЕД
НА ДЕФОРМАЦИЮ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
И СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА
И ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА
В ШИРОКОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ИНТЕРВАЛЕ¹

© 1997 г. Е. А. Синевич, И. В. Быкова, С. Н. Чвалун, Н. Ф. Бакеев

Государственный научный центр Российской Федерации "Физико-химический институт им. Л. Я. Карпова"
103064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 15.01.97 г.

Принята в печать 28.04.97 г.

Исследованы процессы образования микропористых структур при вытяжке фторполимеров на воздухе и в жидкостях при температурах от +22 до -196°C. Сопоставлены результаты механических испытаний, измерения газопроницаемости, РСА и электронно-микроскопических наблюдений. Показано, что деформация высококристаллического ПТФЭ при комнатной температуре в органических жидкостях может создавать в глубинных слоях развитую систему сквозных микропор кнудсеновского размера. Это является результатом процессов межкристаллитного (делокализованного) крейзинга. В ПТФЭ, аморфизованном закалкой из расплава, и в сополимере тетрафторэтилена и гексафторпропилена возникновение микропор при вытяжке в жидкостях обусловлено образованием крейзов классического типа. Установлено, что возможность развития крейзов зависит от скорости диффузии жидкости в напряженные области полимера, т.е. связана с процессом локальной пластификации микрообласти, в которой протекают деформационные процессы.

ПТФЭ, обладающий высокой степенью кристалличности и специфической надмолекулярной структурой, а также сополимер тетрафторэтилена и гексафторпропилена привлекают к себе внимание возможностью реализации различных механизмов деформации с образованием микропористой структуры. Кроме чисто научного аспекта, большой интерес к этим полимерам определяется их свойствами, в том числе высокой химической и термической стойкостью.

Известно, что растяжение фторсодержащих полимеров на воздухе сопровождается образованием пор [1–5], хотя объемная доля пор (для спеченного ПТФЭ ~20% при деформации 100% [3]) обычно оказывается меньшей, чем в случае растяжения через крейзы кристаллического ПП и ПЭТФ. Двухосная вытяжка сырых каландрованных пленок ПТФЭ позволяет получить материал с пористостью 70–80% и средним размером пор около 1 мкм [2]. Однако механическая прочность таких структур, часто используемых в качестве фильтрующих материалов при избыточных давлениях, низка.

Показано также [5], что при двухосной вытяжке ПТФЭ в органических жидкостях можно достичь значительно более высокой газопроницаемости ма-

териала, чем при вытяжке на воздухе. В большинстве работ роль среды при деформации фторсодержащих полимеров сводили к смазочному действию, облегчающему взаимное смещение элементов структуры [6, 7]. Исключение составляют работы [8, 9], где описано растяжение ПТФЭ в жидком азоте с образованием классических крейзов. Однако литературных данных о возможности крейзования ПТФЭ и фторсодержащих сополимеров при деформации в органических жидкостях нам не удалось обнаружить.

Цель настоящей работы – изучить влияние исходной надмолекулярной структуры ПТФЭ и сополимера тетрафторэтилена и гексафторпропилена на процесс деформации с образованием микропор при вытяжке на воздухе и в жидкостях в широком температурном интервале.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали промышленные пленки ПТФЭ с $M \sim 10^6$ и толщиной ~100 мкм, полученные в результате спекания при 380°C с последующим механическим строганием и каландрованием при 140°C. Чтобы подготовить образцы с пониженной степенью кристалличности, исходные высококристаллические пленки ПТФЭ нагревали в пресс-форме между медными пластинами (380°C,

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 96-03-33819).

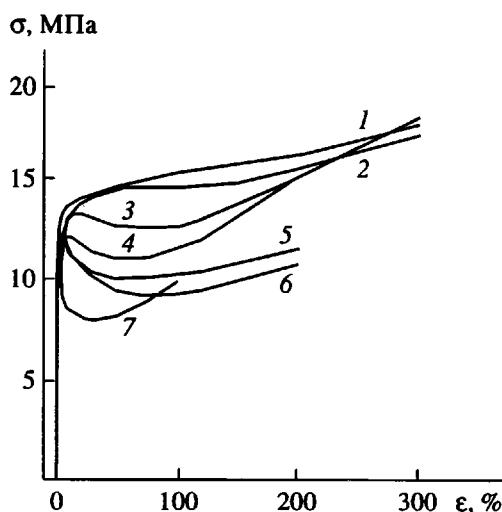


Рис. 1. Кривые деформации образцов высококристаллического ПТФЭ на воздухе (1), в *n*-пропаноле (2), в бензоле (3), в декане (4), в CCl_4 (5), в перфтордекалине (6) и во фреоне-113 (7). Скорость деформации 5 мм/мин, $T = 22^\circ\text{C}$.

30 атм, 15 мин) и быстро охлаждали в ледяной воде. Исследовали также образцы сополимера тетрафторэтилена и гексафторметилена толщиной ~140 мкм. Сополимер имел $M \sim 5 \times 10^4$ при содержании гексафторметилена около 3 мас. %.

Плотность образцов измеряли флотационным методом в растворе бромоформ-*n*-пропанол при 21°C с точностью ± 0.01 г/см³. Плотность исходных образцов ПТФЭ – 2.21 г/см³, аморфизованных – 2.15 г/см³.

Температуры плавления исходного и аморфизованного ПТФЭ, по данным ДСК, практически не отличались и составляли 334–335°C; температура плавления сополимера составляла 256°C. Температура стеклования T_c , определенная методом радиотермолюминесценции на вакуумированных образцах, оказалась равной -98°C для исходного и -92°C для аморфизованного ПТФЭ.

Низкотемпературное растяжение образцов ПТФЭ и сополимера (размер рабочей части 2.7×9 мм) со скоростью 0.5, 5 и 50 мм/мин проводили на испытательной машине "Instron-6022" в цилиндре, опущенном в пассивный термостат – прозрачный сосуд Дьюара, заполненный охлаждающей смесью. Плавящаяся смесь жидкого и замороженного хладагента (*n*-пентан, *n*-пропанол или водные растворы *n*-пропанола) позволяла поддерживать нужную температуру с точностью $\pm 1^\circ\text{C}$. Перед началом растяжения образцы выдерживали 3 мин при температуре эксперимента. Объемную долю пор W_p в образце после растяжения оценивали по изменению его геометрических размеров или по количеству среды, захваченной им в процессе растяжения.

Большеугловые рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2, снабженном асимметричным фокусирующим кварцевым монохроматором ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение, съемка "на просвет"). Эффективные продольный и поперечный размеры кристаллитов в ПТФЭ определяли из интегральной полуширины рефлексов (0015) и (100) соответственно, учитывая инструментальное уширение рефлекса [10]. Малоугловые рентгенограммы получали на установке с врачающимся анодом "Elliott GX-13" ($\text{Cu}K_\alpha$ -излучение Ni-фильтр, точечная коллимация). Степень кристалличности χ для ПТФЭ и сополимера рассчитывали по формуле $\chi = S_k/(S_k + 0.556S_a)$ [11], где S_k и S_a – площади под кристаллическими рефлексами и аморфным гало. Величина χ составила для исходных пленок ПТФЭ 68%, для аморфизованных – 33%, для сополимера – 37%. Ошибка измерения не превышала 5%.

Морфологию образцов изучали на оптическом микроскопе ПОЛАМ-Р-113 и на растровом электронном микроскопе "Jeol JSM-35 CF". На поверхность образцов и низкотемпературных сколов, полученных при температуре жидкого азота, напыляли золото.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В использованных жидких средах (алканы, CCl_4 , бензоль, *n*-пропанол, ацетон и т.д.) исходный ПТФЭ набухал слабо (0–3% за несколько недель). Лишь во фреоне-113 ($\text{CF}_2\text{Cl}-\text{CCl}_2\text{F}$) и в перфтордекалине набухание пленок достигало 4–5% уже при двухдневной выдержке. Увеличение массы пленок не могло быть обусловлено только заполнением пор, имеющихся в исходном материале, так как в этом случае плотность образцов, выдержанных в среде, должна была бы быть заметно выше экспериментально определенной.

Вытяжка образцов высококристаллического ПТФЭ на воздухе и в жидких средах сопровождалась почти равномерным сужением рабочей части. При деформации $\epsilon = 50\%$ ширина образца уменьшалась на ~10%. При растяжении на воздухе рабочая часть образца белела, а при вытяжке в жидких средах становилась полупрозрачной, т.е. жидкость проникала в глубь образца. Растянутые образцы прокрашивались спиртовыми растворами органических красителей, что свидетельствовало о наличии в образцах достаточно большого количества взаимопроникающих пор.

Типичные кривые деформации образцов высококристаллического ПТФЭ для скорости $v = 5$ мм/мин представлены на рис. 1. Даже органические жидкости с низкой полярностью и невысоким поверхностным натяжением (алканы, бензоль,

перфтордекалин) снижали предел текучести σ_t ПТФЭ всего на 5–10% по сравнению с таковым при вытяжке на воздухе и не изменяли модуля упругости E_0 образцов. На последующих стадиях растяжения влияние жидкой среды могло усиливаться. Так, при $\epsilon = 50\%$ относительное снижение напряжения вытяжки в среде $\Delta\sigma/\sigma_b$ составляло 4.1% для *n*-пропанола, 15% для бензола, 32% для CCl_4 , 38% для перфтордекалина и 46% для фреона-113.

При микроскопическом изучении морфологии образцов обнаружили, что поверхность исходной пленки ПТФЭ имеет крупнозернистую структуру с небольшим количеством пор размером 0.5–3 мкм, причем поры расположены в основном на границах зерен (рис. 2а). На поверхности низкотемпературных сколов (рис. 2б) были видны кристаллические ленты длиной до 20 мкм, что соответствовало размеру зерен на поверхности пленки. При вытяжке ПТФЭ на воздухе или в активной жидкой среде число пор на поверхности возрастило, и в них становились заметными тяжи, поперечный размер которых (тысячи нанометров) намного превышал диаметр фибрill в крейзах полимеров.

Жидкая среда приводила к образованию большего количества пор, и размер их оказывался меньшим, чем на воздухе. В жидкой среде зерна измельчались сильнее, а их остатки служили своеобразными "стенками", которые располагались перпендикулярно оси вытяжки и были соединены ориентированными тяжами (рис. 3а–3в). Как известно [12], в процессе деформации ленточные структуры разрушаются. Происходит вращение, переориентация и дробление ламелей в поперечном направлении, а также переход в фибрillярное ориентированное состояние. Однако при соответствующей ориентации лент они сохранялись в образце при вытяжке в жидкостях средах даже при больших ϵ (рис. 3г).

Расчет объемной доли пор W_p по изменению геометрических размеров образца показал, что величина W_p линейно возрастала с увеличением ϵ (рис. 4), причем в жидкости почти вдвое быстрее, чем на воздухе. Предельная пористость при растяжении в средах, сильно снижающих напряжение вытяжки, мало зависела от типа среды и в целом оставалась существенно меньшей, чем в случае деформации кристаллических полимеров в ААС с образованием крейзов [13] или при деформации материала типа "хард эластик" на воздухе [14].

В случае, когда деформация полностью определяется механизмом порообразования, зависимость W_p от ϵ должна быть линейной с наклоном, равным единице (рис. 4, штриховая прямая). Существенное отклонение полученных зависимостей $W_p(\epsilon)$ от теоретической свидетельствует о

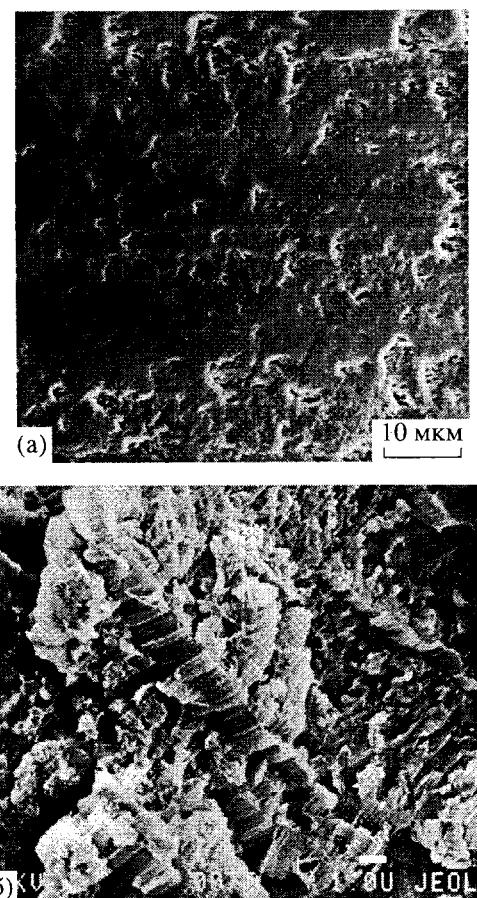


Рис. 2. Микрофотографии поверхности (а) и низкотемпературного скола (б) исходной высококристаллической пленки ПТФЭ.

большом вкладе сдвиговой деформации, которая не приводит к увеличению объема образца. Однако разница в величинах W_p при деформации в жидкости и на воздухе увеличивалась при росте ϵ , что хорошо согласуется с данными микроскопических исследований. При $\epsilon = 300\%$ объемная доля пор достигала 48% в образцах, растянутых на воздухе, и 90% при вытяжке в CCl_4 , т.е. жидкость явно способствовала развитию и(или) сохранению микропористой структуры.

Известно [13], что при крейзованнии полимеров среда стабилизирует высокодисперсную микропористую структуру, препятствуя слипанию фибрill в процессе растяжения. При разгрузке после вытяжки в жидкой среде и при высушивании крейзованные полимеры могут давать значительную усадку, связанную со сворачиванием фибрill в крейзах. Большую усадку при разгрузке дают и образцы, в которых высокодисперсная фибрillярная структура в крейзах создается при вытяжке на воздухе в особых условиях [14].

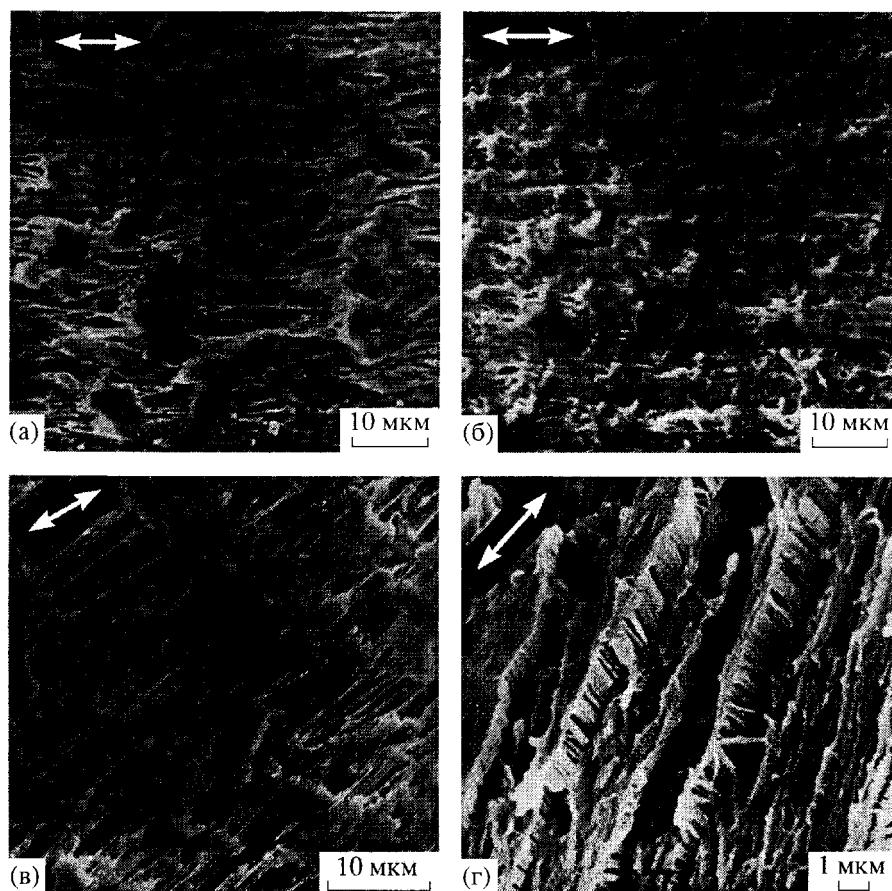


Рис. 3. Микрофотографии поверхности (а–в) и низкотемпературного скола (г) образцов высококристаллического ПТФЭ, растянутых на воздухе (а) и в CCl_4 (б–г) на 100 (б) и 300% (в, г) и высушенных изометрически. Направление вытяжки указано стрелкой.

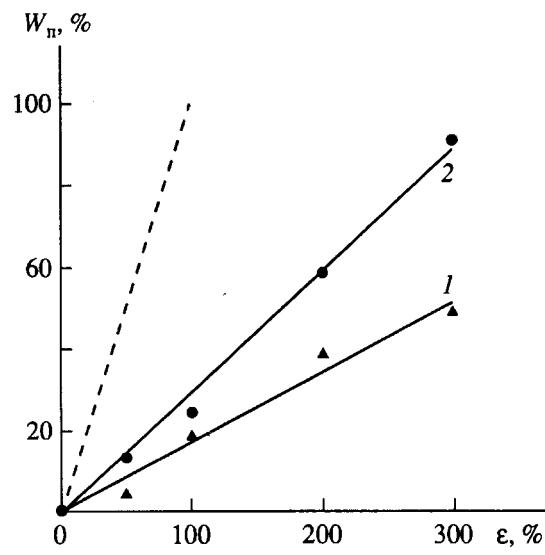


Рис. 4. Зависимость объемной доли пор W_n от величины деформации высококристаллического ПТФЭ на воздухе (1) и в CCl_4 (2). Скорость деформации 5 мм/мин. Штриховая прямая – теоретическая зависимость. Пояснения в тексте.

Усадка наших образцов ПТФЭ при быстрой разгрузке после вытяжки в жидкой среде на 300% составляла ~40% от заданной деформации, а для аналогичной вытяжки на воздухе 26%. Равновесные величины усадки образцов, которые были растянуты на воздухе или в CCl_4 до различных ϵ , освобождены из зажимов и выдержаны на воздухе, представлены на рис. 5. Видно, что после растяжения в CCl_4 вплоть до 300% величина усадки (в процентах от заданной деформации) остается постоянной, в то время как после растяжения на воздухе она значительно уменьшается с ростом ϵ . Постоянство величины усадки после растяжения в CCl_4 при линейном увеличении пористости свидетельствует о том, что вплоть до $\epsilon = 300\%$ сохраняется один и тот же механизм деформации полимера с образованием микропористой структуры, которая почти не коллапсирует. Снижение равновесных усадок для вытяжки на воздухе может быть связано как со слипанием фибрill и образованием коагуляционной сетки еще при растяжении образца, так и с большим вкладом деформации

полимера по сдвиговому механизму без образования пор.

Заметим, что при $\epsilon = 100\%$ усадка образцов при свободной сушке была одинаковой для всех используемых жидкостей (~75%) и в ~1.4 раза больше, чем для воздуха. После растяжения на 300% в пропаноле и бензоле усадка (~64%) была заметно меньше, чем в CCl_4 , алканах и перфторированных жидкостях, где она по-прежнему составляла ~75%. Последние среды влияли более эффективно и на механические свойства ПТФЭ (рис. 1).

Малоугловые рентгенограммы изометрически закрепленных высококристаллических образцов ПТФЭ, растянутых на воздухе или в CCl_4 на 50–300% и высущенных в изометрических условиях, показали, что при одинаковых ϵ микроструктура образцов различается незначительно. На рентгенограммах наблюдалось анизотропное диффузное рассеяние, вытянутое в экваториальном направлении, что свидетельствовало о наличии удлиненных пор в материале. Рост ϵ приводил к увеличению степени ориентации структурных элементов вдоль оси растяжения и к усилинию анизотропии рассеяния. При $\epsilon = 300\%$ средний размер пор в направлении вытяжки составлял ~15 нм, а в поперечном направлении ~8 нм. Таким образом, наряду с макропорами микронного размера, которые были видны на поверхности образца (рис. 2, 3), при деформации возникало множество микропор, по размеру близких к микропорам в краях кристаллических полимеров.

Были также получены большеугловые рентгенограммы высококристаллических пленок ПТФЭ, растянутых на 300% на воздухе или в CCl_4 и закрепленных изометрически в герметической кювете, предотвращающей испарение жидкости. В обоих случаях на рентгенограммах присутствовали рефлексы двух типов: изотропные и ориентированные, соответствующие c -осевой текстуре с осью c , направленной вдоль оси растяжения. При этом степень ориентации в образцах ПТФЭ, растянутых на воздухе, слегка выше, чем при растяжении в жидкой среде. По-видимому, это обусловлено более весомым вкладом ориентированного полимера в областях, деформирующихся без образования пор. При вытяжке на воздухе таких областей должно быть больше из-за более высокого уровня напряжений.

Измерение размеров кристаллитов по полуширине соответствующих рефлексов показало, что исходная пленка содержит крупные кристаллиты с поперечным размером $l_{100} = 70$ нм и продольным $l_{0015} = 88$ нм. При $\epsilon = 100\%$ эти величины уменьшались до $l_{100} = 50$ нм, $l_{0015} = 55$ нм на воздухе и до $l_{100} = 58$ нм, $l_{0015} = 70$ нм в CCl_4 . Таким образом, вытяжка в жидкой среде приводила к

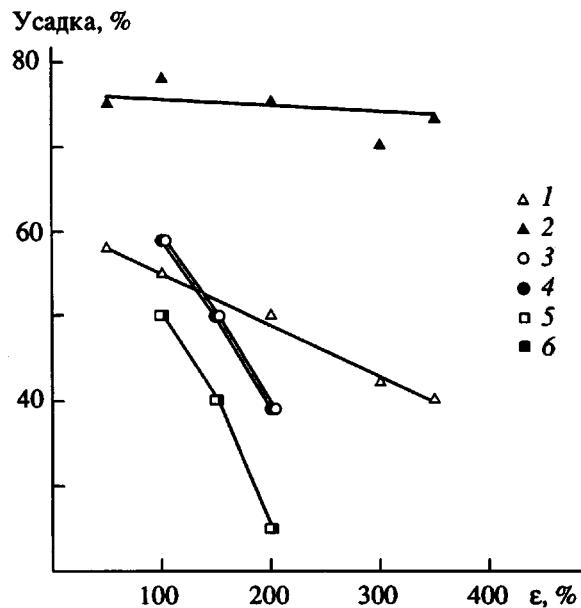


Рис. 5. Равновесная усадка (в процентах от заданной деформации) высококристаллических (1, 2) и аморфизованных (3, 4) образцов ПТФЭ, а также для сополимера (5, 6). Растяжение на воздухе (1, 3, 5) и в CCl_4 (2, 4, 6) при 22°C со скоростью 5 мм/мин и сушка в свободном состоянии.

меньшему разрушению кристаллитов, чем вытяжка на воздухе.

Важные сведения о тонкой микропористой структуре, образующейся при вытяжке ПТФЭ, дал анализ проницаемости деформированных образцов. Были измерены коэффициенты проницаемости различных газов через пленки ПТФЭ, растянутые до $\epsilon = 200\%$ на воздухе или во фреоне-113 и затем изометрически высущенные. Оказалось, что в обоих случаях структура является открытопористой, но коэффициенты проницаемости значительно отличаются. Для кислорода, например, они составили 1.3×10^{-11} и 2.3×10^{-14} , а для азота 1.7×10^{-11} и 2.1×10^{-14} моль m^2/s Па соответственно у пленок, растянутых в среде и на воздухе. Важные различия имели и коэффициенты селективности α пленок. Для образцов, растянутых в жидкой среде и на воздухе, величины α_{CO_2/O_2} составляли 0.76 и 1.12, а $\alpha_{CO_2/N_2} = 0.60$ и 1.22. Первая величина в обоих случаях соответствует кнудсеновскому течению газов, вторая – течению по закону Пуазейля. Это позволяет оценить [15] эффективный поперечный размер d сквозных микропор, используя данные о длине свободного пробега l молекул газов [16] и критерий перехода к течению кнудсеновского типа $l \geq 0.65d$ [17]. По такой оценке для образцов, растянутых во фреоне, максимальная величина d не должна превышать

~70 нм. Но микроснимки показывают (рис. 3), что даже после вытяжки в жидкой среде микропоры имеют гораздо больший размер.

Кажущееся противоречие между размером пор на микроснимках и кнудсеновским параметром течения газа через эти образцы связано, очевидно, с различным строением поверхностных и внутренних слоев материала. Такую же неоднородную по глубине структуру наблюдали при изучении микропористых образцов, полученных при растяжении ПП типа "hard elastic" в жидких средах [18]. Различие в размерах микропор на поверхности и внутри образца может быть связано с неодинаковой исходной морфологией наружных и внутренних слоев, обусловленной способом изготовления пленки. Такая неоднородность пленки может вызывать укрупнение поверхностных пор не только в результате изменения механизма их образования. То же самое может происходить и в ходе "жидкостной" вытяжки или последующего высушивания, например, из-за более интенсивной агрегации фибрилл в поверхностных микропорах и соответствующего увеличения расстояния между агрегатами.

С другой стороны, по данным малоуглового рентгеновского рассеяния вытяжка ПТФЭ приводит к появлению микропор, размер которых на воздухе и в жидкой среде примерно одинаков и попадает в область кнудсеновских величин. Мы отмечали также, что и на воздухе, и в жидкой среде механизм образования микропористой структуры остается неизменным в широком интервале деформаций от 50 до 300%. Это дает основания предположить, что в обоих случаях образование системы сквозных микропор обусловлено в основном процессами типа делокализованного (межкристаллитного) крейзинга, а пузайлевская проницаемость после вытяжки на воздухе связана с появлением дополнительных сквозных каналов большого размера. При вытяжке жидкая среда не может проникать в хорошо упорядоченные кристаллические области, вызывать их набухание и непосредственно влиять на их деформацию. Однако она стимулирует процессы крейзинга и предотвращает коагуляцию фибриллярного материала внутри крейзов, возникающих, по-видимому, в аморфных областях. Кроме того, жидккая среда может облегчать взаимное перемещение и разворот элементов надмолекулярной структуры полимера, т.е. оказывать смазочное действие [7]. Все это снижает напряжение вытяжки и соответственно интенсивность процессов сдвиговой деформации и разрушения в кристаллических областях. Так как эти области играют роль несущего каркаса образующейся микропористой структуры, последняя в меньшей степени колapsирует как при вытяжке, так и при последующем высушивании.

Известно, что механизм крейзинга может зависеть от соотношения податливостей кристаллической и аморфной фаз полимера [13]. Если аморфная фаза оказывается достаточно жесткой (например, ниже T_c), то деформация полимеров в активных жидких средах приводит к образованию классических (щелевидных) крейзов. Это наблюдали и при вытяжке ПТФЭ в жидком азоте [9], однако деформации до разрыва были невелики. Исследованные в нашей работе промышленные пленки ПТФЭ также не удалось растянуть в жидком азоте больше, чем на 5–10%. Микроскопические исследования показали, что быстрый разрыв происходил по дефектам структуры, существующим в исходной пленке, и выявить крейзы на микроснимках не удалось.

Вместе с тем растяжение ПТФЭ на 20% в изопентане при -160°C и в пентане при -129°C также не приводило к появлению заметных крейзов. Микропористая структура по внешнему виду напоминала структуру образцов, растянутых при комнатной температуре до небольших ϵ . Таким образом, получить классические крейзы в ПТФЭ при вытяжке в органических жидких средах нам не удалось даже при температуре ниже T_c , т.е. в условиях, когда можно было ожидать их появления. Отсутствие таких крейзов могло быть связано как со свойствами надмолекулярной структуры ПТФЭ, так и с ее влиянием на процессы миграции молекул среды к зонам деформации. Чтобы получить дополнительную информацию, было изучено механическое поведение аморфизованных (закаленных) пленок ПТФЭ при вытяжке на воздухе и в жидких средах.

Электронно-микроскопические исследования показали, что в аморфизованных пленках нет крупных ленточных образований, характерных для высококристаллического ПТФЭ, а размер поверхностных пор на порядок меньше. Набухание таких образцов, значительно выше, чем у исходных. Так, для закаленного ПТФЭ прирост массы в перфтордекалине уже через 2 дня составлял 10% вместо 4% для исходных пленок, а в CCl_4 – 2.9% вместо 0.6%.

Вытяжка аморфизованных пленок ПТФЭ при комнатной температуре (т.е. выше T_c) показала, что ни одна из использованных жидких сред не влияла на их механические свойства. Равномерное сильное сужение рабочей части образца свидетельствовало о том, что растяжение не сопровождалось существенным порообразованием. Не различались и усадки образцов после растяжения в жидкой среде и на воздухе (рис. 5, кривые 3, 4), т.е. среда не вызывала образования дополнительных пор. Отметим, что при $\epsilon \sim 100\text{--}150\%$ усадки после вытяжки исходного и аморфизованного ПТФЭ примерно одинаковы. Однако при увеличении ϵ усадка последнего снижается намного более

резко. Это свидетельствует о большем вкладе процессов пластической деформации, приводящих к перестройке микро- или макроструктуры образца при вытяжке аморфизованного ПТФЭ. Действительно, в нем отсутствуют крупные надмолекулярные образования, которые в высококристаллическом ПТФЭ делают деформацию неоднородной, а также играют роль несущего каркаса, препятствующего склонению образующихся при вытяжке пор.

Была предпринята попытка (по аналогии с ПЭ [19] и ПП [20]) стимулировать порообразование в процессе деформации ПТФЭ путем предварительного набухания аморфизованных пленок. Набухшие образцы были растянуты на воздухе и в среде, в которой происходило набухание. Наблюдали существенное снижение величин σ_t и E_0 , но они уменьшались одинаково как при растяжении в среде, так и на воздухе. Набухание образцов в CCl_4 снижало σ_t на 35%, а E_0 – на 43%. Для перфтордекалина эти величины составляли 56 и 68% соответственно. Судя по изменению размеров образцов, деформация носила однородный характер и не сопровождалась образованием микропор. Таким образом, хотя среда пластифицировала аморфную фазу еще до начала деформации, вытяжка набухшего ПТФЭ не приводила к развитию межкристаллитного крейзинга, который в аналогичных условиях вызывал интенсивное порообразование в ПП и ПЭ.

Согласно современным представлениям, для реализации делокализованного (межкристаллитного) крейзинга в материале необходимо наличие структурных микронеоднородностей с резко отличающимися податливостями [13, 21]. Такими неоднородностями могут служить аморфные и кристаллические области. Возможно, в ПТФЭ различие в податливостях пластифицированных аморфных областей и кристаллической фазы оказывается недостаточным для реализации межкристаллитного крейзинга. Однако более вероятно, что относительно невысокая степень кристалличности не позволяет кристаллитам образовать несущий каркас, необходимый для межкристаллитного крейзинга.

Была исследована также низкотемпературная деформация аморфизованного ПТФЭ (рис. 6). В отличие от исходного ПТФЭ растяжение аморфизованных пленок в жидком азоте со скоростью 0.5 и 5 мм/мин сопровождалось интенсивным образованием классических крейзов. Деформация до разрыва составляла ~20%. При повышении скорости растяжения в жидком азоте на порядок (до 50 мм/мин) крейзы не возникали. При растяжении в пентане (при $-125 \dots -105^\circ\text{C}$) и изопентане (при $-160 \dots -105^\circ\text{C}$) образцы равномерно сужались при всех скоростях растяжения в диапазоне

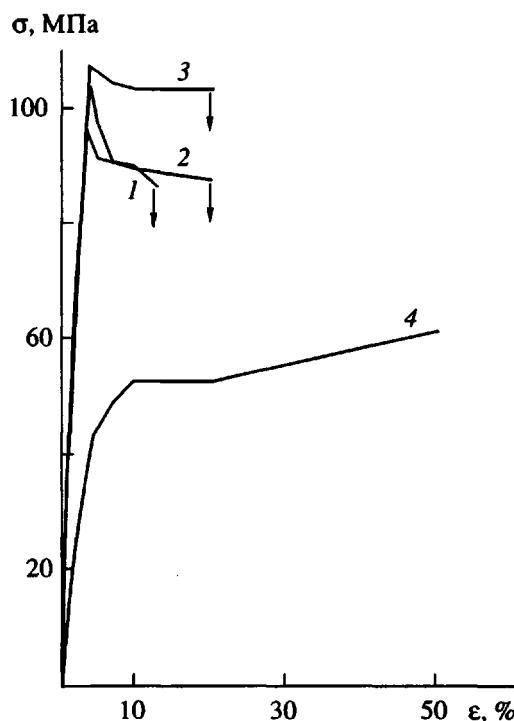


Рис. 6. Кривые деформации образцов аморфизованного ПТФЭ в жидком азоте (1–3) и в пентане при -105°C (4). Скорость деформации 0.5 (1), 5 (2, 4) и 50 мм/мин (3).

0.5–50 мм/мин, а крейзы отсутствовали. Можно было предположить, что отсутствие крейзов при высоких скоростях растяжения аморфизованных пленок ПТФЭ в жидком азоте или при вытяжке в органических жидкостях ниже T_c связано с кинетическими или стерическими затруднениями при проникновении среды к местам перестройки структуры при вытяжке.

Для анализа факторов, препятствующих крейзованию аморфизованного ПТФЭ в органических средах, был проведен сравнительный низкотемпературный эксперимент на образцах линейного ПЭВП с $M \sim 3 \times 10^5$. В отличие от ПТФЭ при растяжении ПЭ в жидком азоте наблюдали образование классических крейзов даже при $v = 50$ мм/мин. При растяжении ПЭ в пентане при -105°C (ниже T_c) при $v = 50$ мм/мин крейзов не было видно, хотя при меньших скоростях (5 и 0.5 мм/мин) они появлялись.

В сходных условиях величины σ_t и E_0 для образцов ПЭ и аморфизованного ПТФЭ оказались близкими, так что у них были одинаковыми и скорости нарастания напряжений в начале вытяжки, от которых зависит скорость прорастания крейзов через образец. Поэтому отсутствие крейзов в ПТФЭ при вытяжке в органических жидкостях

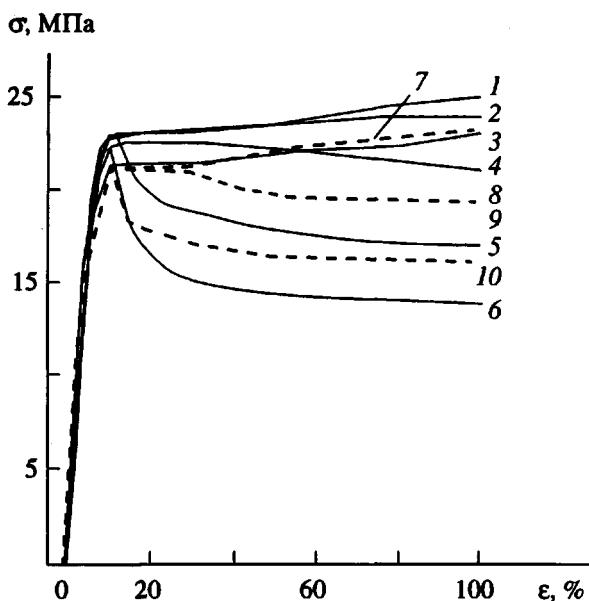


Рис. 7. Кривые деформации образцов сополимера на воздухе при -30°C (1, 7), в хлористом метилене (2), в декане при -28°C (3, 9), в октане (4), в *n*-пентане (5, 10), во фреоне-113 (6) и в изооктане (8). Скорость растяжения 5 (1-6) и 0.5 мм/мин (7-10).

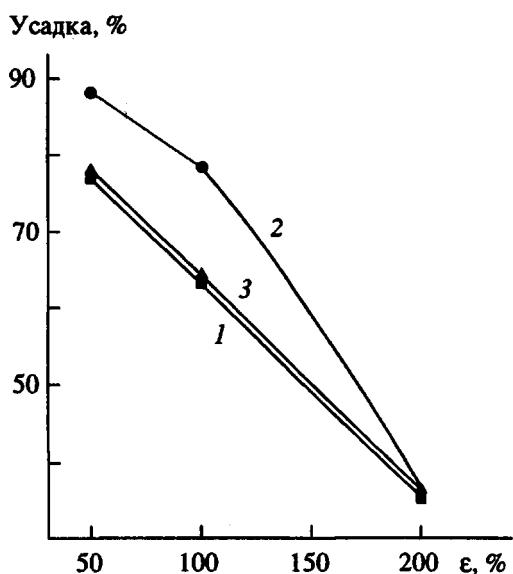


Рис. 8. Равновесная усадка (в процентах от данной деформации) для образцов сополимера. Растяжение при -30°C на воздухе (1), в CCl_4 (2) и в декане (3) со скоростью 5 мм/мин и сушка в свободном состоянии.

ниже T_c связано не с повышенной вязкостью жидкости или с другими факторами, которые могли бы препятствовать проникновению среды к вершине растущего крейза.

Отсутствие крейзов при вытяжке ПТФЭ в органических жидкостях ниже T_c не было связано и с влиянием специфической надмолекулярной структуры этого полимера на характер деформации. В принципе эти особенности структуры, отличающие ПТФЭ от других полимеров (нерегулярное расположение кристаллических и аморфных областей, подтверждаемое отсутствием большого периода, наличие кристаллов с выпрямленными цепями [22, 23] и т.п.), могло бы затруднить возникновение и развитие классических крейзов. Однако вытяжка аморфизованного ПТФЭ в жидким азоте все-таки сопровождалась образованием таких крейзов.

Все это привело к выводу о том, что неспособность органических жидкостей вызывать крейзинг ПТФЭ ниже T_c связана со слишком медленным протеканием диффузионных процессов, которые активируются напряжением и обеспечивают локальную пластификацию полимера в местах перестройки структуры. Такое предположение подтвердилось в результате изучения процесса вытяжки сополимера тетрафторэтилена и гексафторметилена. Этот сополимер имел почти такое же поверхностное натяжение (18.0 мН/м [24]), температуру стеклования (-90°C) и степень кристалличности (37%), как аморфизованные пленки ПТФЭ. Однако наличие в нем массивной группы CF_3 , статистически присоединенной к атомам углерода основной цепи, увеличивало межцепочечное расстояние [25] по сравнению с ПТФЭ, а появление большого периода на дифрактограммах сополимера свидетельствовало о регулярном чередовании аморфной и кристаллической фаз.

Сополимер набухал в органических жидкостях слабее, чем аморфизованный ПТФЭ. Равновесная степень набухания составляла 1.2% для CCl_4 и 0.4% для гептана и перфтордекалина. При комнатной температуре ни одна из используемых сред, как и в случае аморфизованного ПТФЭ, не влияла на механические свойства сополимера.

Деформация сопровождалась равномерным сужением рабочей части, а усадки образцов были одинаковыми после растяжения в среде и на воздухе (рис. 5, кривые 5, 6) и значительно уменьшались с ростом ϵ . Однако в отличие от аморфизованного ПТФЭ сополимер крейзовался в жидким азоте при всех использованных скоростях растяжения. Величины σ_t и E_0 оказались такими же, как у аморфизованных пленок ПТФЭ, но разрывные удлинения составляли 20–30%.

Интенсивное крейзование наблюдалось и при растяжении сополимера в изопентане или в пентане со скоростью 0.5–50 мм/мин при температурах от -160 и -120°C (ниже T_c) до -30°C (выше T_c). При растяжении на воздухе во всем температурном

интервале, а также при растяжении в *n*-пропаноле в интервале $-105 \dots -30^\circ\text{C}$ и в ацетоне в области $-90 \dots -30^\circ\text{C}$ крэзы не возникали, а кривые растяжения в этих средах и на воздухе полностью совпадали. Жидкости, вызывающие интенсивное крэзование, почти не влияли на предел текучести сополимера, однако снижали напряжение вытяжки при дальнейшей деформации (рис. 7). Усадка образцов, растянутых в таких средах, была выше, чем на воздухе (рис. 8), хотя эта разница, как и сама величина усадок, падала при увеличении ϵ .

Вытяжка сополимера в декане при -30°C и $v = 5$ мм/мин приводила лишь к образованию коротких поверхностных крэзов, практически не влияющих на механические свойства образца. Но при $v = 0.5$ мм/мин декан вызывал появление длинных крэзов, прорастание которых через все сечение образца (при ϵ около 20–30%) скачкообразно снижало напряжение вытяжки (рис. 7). В пентане и фреоне-113 такой спад наблюдали сразу за пределом текучести, т.е. скорость прорастания крэзов через образец при вытяжке в указанных средах была явно выше, чем в декане.

Вязкость сред была соизмерима с вязкостью декана. Поэтому медленный рост крэзов при вытяжке в декане вряд ли был связан с трудностями при доставке жидкости к вершине растущих крэзов. Кроме того, пентан и фреон-113 не вызывали крэзования аморфизованного ПТФЭ, механические свойства которого при вытяжке на воздухе были примерно такими же, как у сополимера. Хотя мы не располагаем данными о скорости активированной диффузии органических жидкостей в этих полимерах, естественно предположить, что для сополимера, где упаковка молекул менее плотна по сравнению с ПТФЭ [26], коэффициенты диффузии должны иметь более высокое значение. Это и обеспечивает возможность пластификации локальной области полимера вблизи концентратора напряжений (дефект структуры, вершина крэза и т.п.), т.е. создает условия для крэзования сополимера. В аморфизованном ПТФЭ, где такая локальная пластификация идет медленнее, пластическая деформация окружающего материала успевает снизить концентрацию напряжений вблизи дефектов до уровня, делающего невозможным зарождение и развитие крэзов.

Таким образом, развитие классических (щелевидных) крэзов в сополимере и аморфизованном ПТФЭ при вытяжке в жидких средах связано с процессами локальной пластификации полимера. Образованию и развитию крэзов могут препятствовать конкурирующие процессы пластической (сдвиговой) деформации, интенсивность которых возрастает с повышением температуры. Прорастание классических крэзов через весь образец возможно только при отсутствии непре-

одолимых преград на их пути, т.е. при условии однородности механических свойств полимерной матрицы. Если же полимер содержит области со значительно различающимися податливостями, как исходный высококристаллический ПТФЭ при $T > T_c$, то предпочтительным оказывается межкристаллитный (делокализованный) крэзинг. Наши исследования показывают, что именно этот тип крэзинга обеспечивает при вытяжке высококристаллического ПТФЭ в активных жидкостях создание высокодисперсной микропристой структуры с кнудсеновским размером взаимосвязанных пор и общей пористостью до 90%.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Hashida S., Namio H. // J. Appl. Polym. Sci. 1989. V. 37. P. 2897.
2. Пугачев А.К., Росляков О.А. // Переработка фторпластов в изделия. Л.: Химия, 1987. С. 79.
3. Кочервинский В.В., Глухов В.А., Леонтьев В.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 4. С. 695.
4. Andrews G.W., Piercy A.R. // J. Mater. Sci. Lett. 1986. № 5. P. 969.
5. Пат. 3813461 США. 1974.
6. Калинин Н.Г., Когут А.Н., Сошко А.А., Тынчный А.Н. // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5. № 1. С. 80.
7. Манин В.Н., Громов А.Н. Физико-химическая стойкость полимерных материалов в условиях эксплуатации. Л.: Химия, 1980.
8. Speerschneider C.J., Li C.H. // J. Appl. Phys. 1963. V. 34. № 10. P. 3004.
9. Fischer S., Brown N. // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 10. P. 4322.
10. Зубов Ю.А., Селихова В.И., Щирец В.С., Озерин А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 7. С. 1681.
11. Bonart R., Hosemann R., McCullough R.L. // Polymer. 1963. V. 4. № 2. P. 199.
12. Speerschneider C.J., Li C.H. // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 5. P. 1871.
13. Volynskii A.L., Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. Studies in Polymer Science 13. 1995. London: Elsevier, 1995.
14. Ефимов А.В., Лапшин В.П., Фартунин В.П., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 3. С. 588.
15. Синевич Е.А., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
16. Дэшман С. Научные основы вакуумной техники. М.: Мир, 1964.
17. Chemical Engineer's Handbook. Ed. by Perry R.H., Chilton C.H. New York: McGraw-Hill, 1973. P. 5.
18. Шматок Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989.

19. Волынский А.Л., Штанчаев А.Ш., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 11. С. 2445.
20. Ефимов А.В., Бондарев В.В., Козлов П.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1690.
21. Волынский А.Л., Шматок Е.А., Уколова Е.М., Аржакова О.В., Ярышева Л.М., Луковкин Г.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1004.
22. Ширина Н.Г., Зубов Ю.А., Костромина С.В., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 5. С. 1023.
23. Ширина Н.Г., Озерин А.Н., Селихова В.И., Константинопольская М.Б., Федорович Е.А., Сорокина Н.А., Рывкин Г.А., Зубов Ю.А., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2197.
24. Фторполимеры / Под ред. Кнунианца И.Л. М.: Мир, 1975.
25. Костромина С.В., Козлова Н.В., Зубов Ю.А., Чевалун С.Н., Федорович Е.А., Рывкин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 886.
26. Костромина С.В., Козлова Н.В., Зубов Ю.А., Чевалун С.Н., Федорович Е.А., Рывкин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 3. С. 886.

**The Effect of Liquid Environments
on the Tensile Drawing of Poly(tetrafluoroethylene)
and Tetrafluoroethylene–Hexafluoropropylene Copolymer
in a Wide Temperature Range**

E. A. Sinevich, I. V. Bykova, S. N. Chvalun, and N. F. Bakeev

*State Scientific Center of the Russian Federation "Karpov Institute of Physical Chemistry",
ul. Vorontsovo Pole 10, Moscow, 103064 Russia*

Abstract—The development of microporous structures during the tensile drawing of fluoropolymers in air and in liquid environments was studied in the temperature range extending from +22 to -196°C. The results of mechanical tests were compared with the data of gas permeability, X-ray analysis, and direct microscopic observations. Tensile drawing of highly crystalline PTFE in the presence of organic liquid environments at room temperature is accompanied by the formation of a well-developed system of open micropores with the Knudsen dimensions. This is a result of intercrystallite (delocalized) crazing. In PTFE amorphized by quenching from melt and in tetrafluoroethylene–hexafluoropropylene copolymer, the development of micropores induced by tensile drawing is provided by the development of classical crazes. The development of crazes is controlled by the diffusion rate of liquids into the stressed polymer regions; that is, this process is associated with the local plasticization of microregions where deformation proceeds.