

РАДИАЦИОННО-ИНДУЦИРОВАННЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТЕПЕНИ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОРОШКООБРАЗНОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© 2019 г. А. С. Смолянский^{1,2,*}, М. А. Арсентьев¹, А. Ю. Рашковский³, Е. Д. Политова¹

¹ Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

² Филиал АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова», Москва, Россия

³ ООО «Системы для микроскопии и анализа», Москва, Россия

*E-mail: assafci@gmail.com

Поступила в редакцию 12.04.2018 г.

После доработки 12.04.2018 г.

Принята к публикации 21.05.2018 г.

Изучение дифрактограмм порошкообразного политетрафторэтилена (ПТФЭ), облученного γ -квантами при комнатной температуре в атмосфере азота до доз 10–500 кГр при мощности 1.50 ± 0.3 Гр/с, показало, что наиболее чувствительными к воздействию ионизирующего излучения оказались дифракционный пик 100 кристаллической фазы при $2\theta \sim 18^\circ$ и гало при $2\theta = 10^\circ\text{--}25^\circ$. Обнаружено, что интенсивность, ширина на полувысоте и положение максимума отражения 100 изменяются с увеличением поглощенной дозы, что свидетельствует о дублетной природе профиля пика. Установлено, что компоненты дублета по-разному реагируют на воздействие ионизирующего излучения. Проведен расчет межплоскостных расстояний, амплитуды и знака возникающих напряжений, степени кристалличности полимера в зависимости от дозы. Радиационно-индуцированное изменение степени кристалличности ПТФЭ следует рассматривать как комплексный процесс, включающий в себя протекание в кристаллах радиационной деструкции и топомеханических реакций разного вида.

DOI: 10.1134/S0023476119040210

ВВЕДЕНИЕ

Радиолиз аморфно-кристаллических полимеров, в том числе практически важного полимера — политетрафторэтилена (ПТФЭ) [1], часто может сопровождаться изменением степени кристалличности [2]. Рост кристаллитов при облучении ПТФЭ может протекать по различным механизмам, сопровождающимся образованием протяженных дефектов (дислокаций, микротрещин, пор) [3–5], которые в ходе радиолиза ПТФЭ могут влиять на образование активных центров (ионов, радикалов), деструкцию и сшивание макромолекул, радиационное газовыделение [6]. Поэтому особую актуальность обретают исследования, направленные на изучение радиолитических изменений структуры ПТФЭ, которые могут непосредственно влиять на механизм радиационно-химических процессов в полимере.

Цель настоящего исследования состояла в изучении закономерностей и механизмов радиационно-индуцированного изменения кристаллической и аморфной фаз в облученном γ -квантами порошкообразном ПТФЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При исследовании использовали образцы порошкообразного ПТФЭ марки Ф4-Д (ГОСТ 14906-77). Навески порошкообразного ПТФЭ массой до 10 г помещали в полиэтиленовые пакеты и облучали γ -квантами (^{60}Co) в токе азота при комнатной температуре на радиоизотопной установке РХМ- γ -20 (РХТУ им. Д.И. Менделеева) до доз 10–500 кГр при мощности 1.5 ± 0.3 Гр/с.

Фазовый состав и параметры кристаллической структуры порошкообразного ПТФЭ исследовали при комнатной температуре методом рентгенофазового анализа (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-3М (CuK_α -излучение с характеристической длиной волны 1.5406 \AA , интервал сканирования дифракционных углов $\theta = 5^\circ\text{--}80^\circ$, шаг сканирования $0.05^\circ\text{--}0.02^\circ$, экспозиция 1–20 с). Содержание аморфной (X_a) и кристаллической фазы (X_c) определяли по формуле [7]:

$$\frac{X_c}{X_a} = 1.8 \frac{A_c}{A_a}, \quad (1)$$

где A_c, A_a — площади под пиками и аморфными гало, наблюдаемыми на дифрактограммах ПТФЭ;

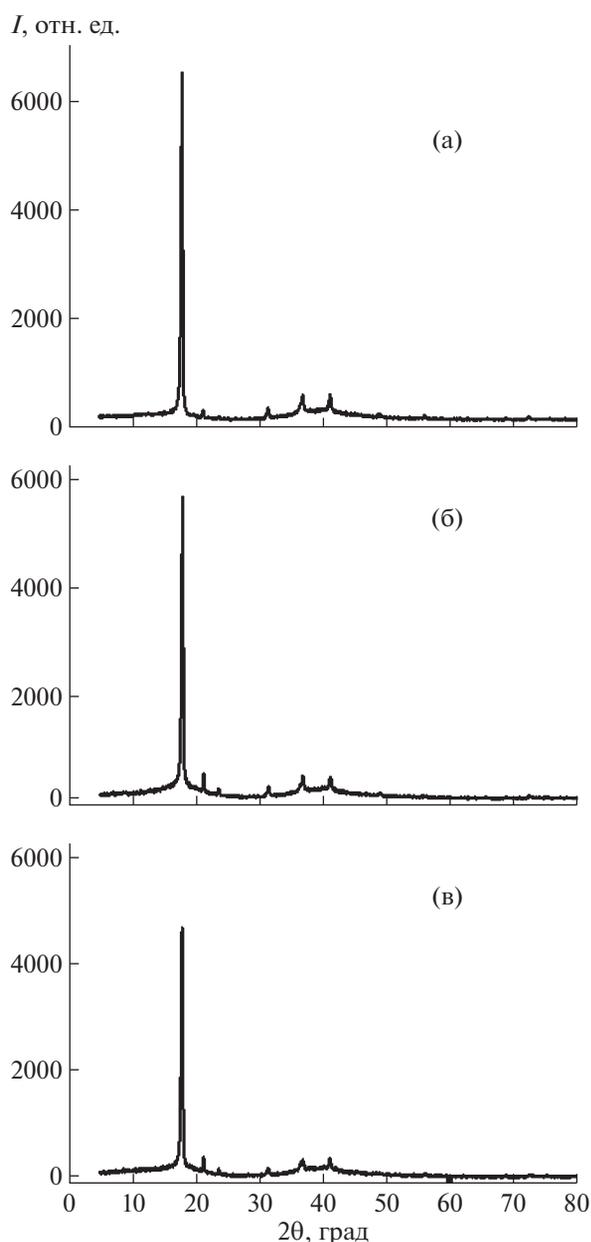


Рис. 1. Дифрактограммы порошкообразного ПТФЭ, облученного γ -квантами до доз 10 (а), 50 (б) и 500 кГр (в).

1.8 – фактор Руланда [7]. Степень кристалличности ПТФЭ рассчитывали при помощи соотношения

$$X_c [\%] = 100 - 100 / (1 + X_c / X_a). \quad (2)$$

Поскольку при 19–30°C повторяющееся звено главной цепи ПТФЭ представляет собой слегка раскрученную спираль, состоящую из семи витков и 15 групп CF_2 , образующих гексагональную упаковку с постоянными решетки $a = 5.65$, $c = 19.50$ Å, пр. гр. $R6mm$ [1, 2, 8], то при индировании дифрактограмм ПТФЭ расчет квадратич-

ных форм для каждого пика на дифрактограмме проводили согласно [3–5] по формуле определения индексов Миллера h, k, l для гексагональной сингонии. Межплоскостное расстояние d_{hkl} рассчитывали по формуле Вульфа–Брэгга [3–5]:

$$\frac{d_{hkl}}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}, \quad (3)$$

где n – порядок дифракционного максимума; в рамках кинетического приближения $n = 1$ [5]. Далее рассчитывали отношение квадратичных форм каждого рефлекса к квадратичной форме, рассчитанной для первого пика дифрактограммы (N), и определяли индексы Миллера.

Степень кристалличности порошков исходного и облученного ПТФЭ также определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Для измерений использовали калориметр теплового потока DSC 204 F1 Phoenix. Степень кристалличности (СК) определяли по формуле

$$\text{СК} = (\Delta H_{\text{пл.эксп}} / \Delta H_{\text{пл.равн}}) \times 100\%, \quad (4)$$

где $\Delta H_{\text{пл.эксп}}$ – определенная по термограммам теплота плавления, $\Delta H_{\text{пл.равн}}$ – равновесная теплота плавления для ПТФЭ с СК = 100%, величина которой составляла 82 кДж/кг [9].

Компьютерную обработку результатов измерений выполняли с помощью программного обеспечения приборов. Экспериментально зарегистрированные аморфные гало и пики кристалличности аппроксимировали функциями Гаусса и Лоренца соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В области поглощенных доз 10–500 кГр дифрактограммы облученных порошков ПТФЭ (рис. 1) содержат одинаковый набор пиков (табл. 1), а также три аморфных гало в области $2\theta = 10^\circ$ – 25° (максимум при $2\theta = 14.70^\circ \pm 0.09^\circ$); 30° – 60° ($40.34^\circ \pm 0.07^\circ$) и 70° – 80° ($75.40^\circ \pm 0.03^\circ$). Природа обнаруженных гало может быть связана с межмолекулярным, внутримолекулярным и межатомным рассеянием в ПТФЭ соответственно [10].

В качестве примера рассмотрим результаты индирования дифрактограммы порошка ПТФЭ, облученного γ -квантами до дозы 10 кГр. Как известно [3–5], для гексагональной сингонии отношение квадратичных форм (или квадратов межплоскостных расстояний) не обязательно должно быть целым числом. Только в частных случаях для плоскостей типа $(hk0)$ или $(00l)$ параметр N равен целому числу и может принимать значения $N = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16$, что соответствует пикам на дифрактограммах 1, 4, 5, 8, 9, 10, 11, 13 (табл. 1). Дополнительно учитывая, что для плоскостей $(00l)$ параметр $N = 1, 4, 9, 16$, можно идентифици-

Таблица 1. Результаты индирования дифрактограммы порошка ПТФЭ, облученного γ -квантами до дозы 10 кГр на воздухе при комнатной температуре

Дифракто- грамма	2θ , град	$\sin\theta$	d_{hkl} , Å	$(\sin\theta)^2$	N	h	k	l
1	18.021 ± 0.002	0.15662	4.918	0.02453	0.99997	1	0	0
2	21.362 ± 0.005	0.18534	4.156	0.03435	1.40034			
3	23.789 ± 0.130	0.20611	3.737	0.04248	1.73187	0	1	3
4	31.542 ± 0.009	0.27179	2.834	0.07387	3.01147	1	1	0
5*	36.920 ± 0.008	0.31665	2.433	0.10026	4.08744	2	0	0
6					4.08744	1	0	7
7	41.297 ± 0.007	0.35263	2.184	0.12435	5.06927	1	0	8
8	49.077 ± 0.034	0.4153	1.855	0.17248	7.03128	2	1	0
9	56.176 ± 0.012	0.47083	1.636	0.22168	9.03713	3	0	0
10	65.887 ± 0.028	0.54382	1.416	0.29573	12.05605	2	2	0
11	69.086 ± 0.025	0.56702	1.359	0.32151	13.10694	3	1	0
12	72.650 ± 0.009	0.59236	1.300	0.3509	14.30478	0	0	15
13	78.221 ± 0.0119	0.63082	1.221	0.39793	16.22233	4	0	0

* На дифрактограмме пик 200 проявляется как плечо пика 107. Из-за высокого уровня шумов не удалось выделить вклад пика 200 при аппроксимации экспериментальных данных.

ровать пики 1, 5, 9, 13 как рефлексы 100, 200, 300, 400.

Дальнейшая идентификация пиков кристаллической фазы на дифрактограмме была проведена с использованием данных [8, 11–13]. Как следует из табл. 1, комбинация пиков 110, 200, 107 и 108 свидетельствует о гексагональной решетке кристаллической фазы и наличии конформации 15/7 для повторяющегося звена полимерной цепи в исследованных порошках ПТФЭ [8]. Аналогичным образом были проиндированы дифрактограммы порошкообразного ПТФЭ, облученного до более высоких доз.

Не удалось определить природу дифракционного пика при $2\theta = 21.362^\circ \pm 0.005^\circ$. Отметим, что ранее [14] сообщалось о регистрации дифракционного максимума неизвестного происхождения при $2\theta = 22^\circ$ на дифрактограммах ПТФЭ после обработки взрывом. Возможно, обнаружение этого рефлекса свидетельствует о существовании в исследуемых порошках ПТФЭ нескольких видов кристаллических решеток, обусловленных особенностями синтеза, старения и радиационной деструкции полимера [15].

Установлено, что положение всех дифракционных максимумов, зарегистрированных на дифрактограммах ПТФЭ, облученного до доз 10–500 кГр, за исключением первого пика при $2\theta = 18.021^\circ \pm 0.002^\circ$ и аморфных гало в областях 10° – 25° и 30° – 60° , практически нечувствительно к воздействию ионизирующего излучения.

Как следует из рис. 1, пик 100 доминирует на дифрактограммах ПТФЭ, облученного дозами

γ -квантов 10–500 кГр. С ростом поглощенной дозы наблюдаются уменьшение интенсивности и увеличение ширины пика 100, а также сдвиг максимума в сторону как более высоких (в области доз 50 кГр), так и более низких значений угла дифракции 2θ (рис. 2а, 2б, 3а) (при более высоких дозах).

Радиационно-индуцированное изменение профиля пика 100 может быть связано с его дублетной природой (рис. 2в). Для образцов ПТФЭ, облученных до доз 10–500 кГр, профиль можно аппроксимировать двумя кривыми Лоренца с максимумами в областях 17.87° – 17.93° и 17.97° – 18.03° в зависимости от величины поглощенной дозы (рис. 3а). Одинаковые дозовые зависимости дифракционных углов 2θ , соответствующих максимумам компонент пика 100 (рис. 3а), позволяют заключить, что происхождение компонент 17.87° – 17.93° и 17.97° – 18.03° может быть связано с центрами рассеяния, которые соответствуют гексагональной фазе, но различаются величиной межплоскостных расстояний. Следовательно, можно предположить существование двух видов кристаллитов в исследуемом ПТФЭ (далее кристаллы 1 (**Кр1**) и 2 (**Кр2**) соответственно).

Анализ дозовой зависимости содержания Кр1 и Кр2 в ПТФЭ, которую оценили по площади под лоренцевыми пиками (рис. 3б), позволил обнаружить различную чувствительность Кр1 и Кр2 к воздействию ионизирующего излучения. В частности, содержание Кр1 увеличивалось на начальных стадиях облучения (в области доз менее 100 кГр) и лишь потом снижалось при увеличении дозы до 500 кГр (рис. 3б, кривая 1). Напро-

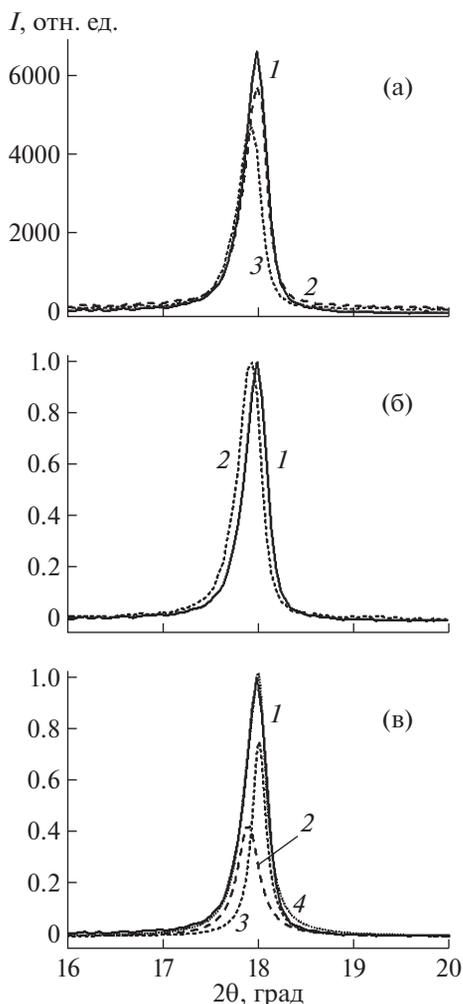


Рис. 2. Фрагменты дифрактограмм в области максимума 100 порошкообразного ПТФЭ, облученного γ -квантами: а – дозы 10 (1), 50 (2) и 500 кГр (3); б – изменение формы пика 100, облучение до доз 10 (1) и 500 кГр (2); в – результат аппроксимации профиля рефлекса 100 (облучение до 10 кГр) двумя кривыми Лоренца: 1 – экспериментальные данные; 2, 3 – компоненты Кр1 и Кр2 соответственно; 4 – расчетный профиль.

тив, концентрация Кр2 монотонно снижалась во всем диапазоне исследованных доз (рис. 3б, кривая 2). Обнаруженные процессы протекали на фоне общего снижения интенсивности отражения 100.

Тогда можно предположить, что радиационная деструкция Кр2 может протекать по двум механизмам: одна часть Кр2 превращается в Кр1, а другая разрушается. В пользу этого предположения свидетельствуют дозовые зависимости содержания аморфных гало $10^\circ\text{--}25^\circ$ и $30^\circ\text{--}60^\circ$ на дифрактограммах исследуемых порошков ПТФЭ (рис. 3в, кривые 1, 2), которые были оценены по величине площади под аппроксимирующим гауссовым пиком. Обнаружена тенденция к сниже-

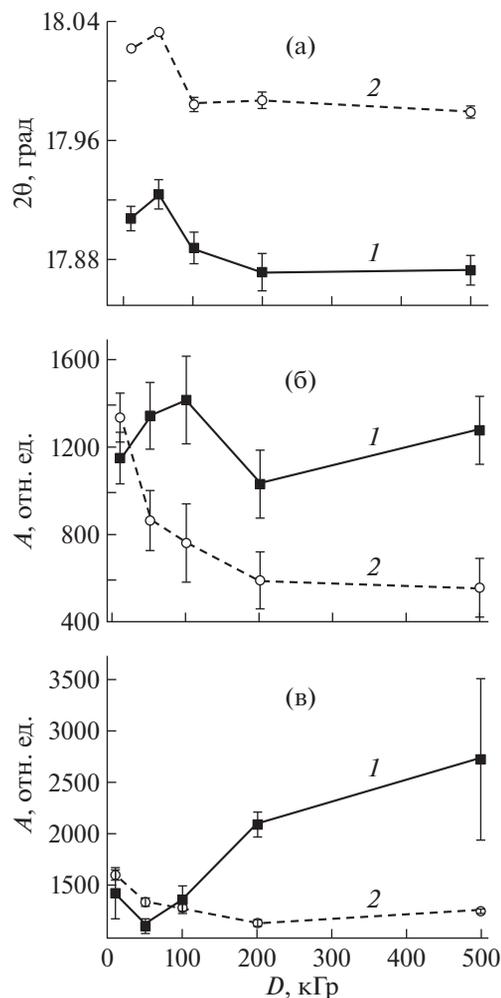


Рис. 3. Зависимость от дозы положения максимумов (а) и площадей (б) под компонентами Кр1 (1) и Кр2 (2) дублетной линии 100 и аморфными гало (в) при $2\theta = 10^\circ\text{--}25^\circ$ (1) и $30^\circ\text{--}60^\circ$ (2) на дифрактограммах облученного γ -квантами порошкообразного ПТФЭ.

нию площади под рассматриваемыми гало на начальных стадиях облучения (до 50 кГр). Однако дальнейшее увеличение дозы приводит к росту площади под аморфным гало $10^\circ\text{--}25^\circ$, в то время как площадь под гало $30^\circ\text{--}60^\circ$ остается практически неизменной (рис. 3в). Не было обнаружено заметной зависимости от дозы площади под гало $70^\circ\text{--}80^\circ$. Можно предположить, что увеличение вклада гало $10^\circ\text{--}25^\circ$ происходит в результате радиационной дегградации Кр2. Происхождение гало $30^\circ\text{--}60^\circ$ не связано с Кр1 и Кр2, что подтверждается низкой чувствительностью этого аморфного гало к воздействию γ -излучения.

Дозовые зависимости изменения межплоскостных расстояний в Кр1 и Кр2, рассчитанные по формуле (2), носят одинаковый характер (рис. 4а). Следовательно, как в Кр1, так и в Кр2 на начальных стадиях облучения происходит “сжа-

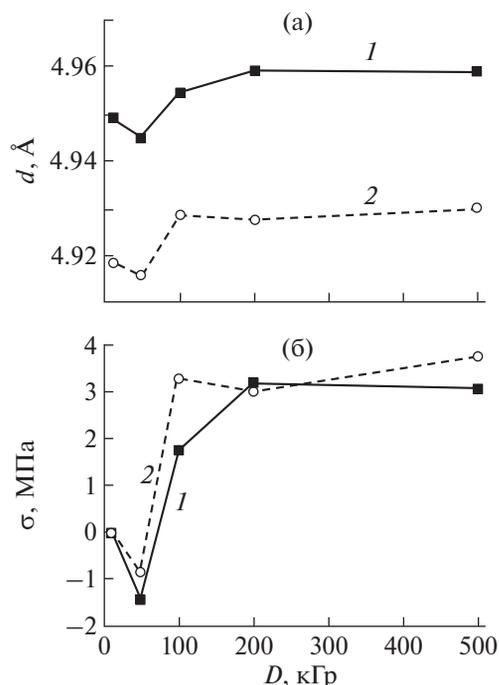


Рис. 4. Зависимость от дозы межплоскостного расстояния (а) и амплитуды радиационно-индуцированных напряжений (б) в облученном γ -квантами порошкообразном ПТФЭ.

тие” решетки и уменьшение межплоскостных расстояний. Однако при дозах более 50 кГр радиационно-индуцированная деформация Кр1 и Кр2 изменяется в сторону увеличения межплоскостных расстояний, т.е. происходит “расширение” решетки.

Проведем оценку амплитуды возникающих при облучении ПТФЭ радиационно-индуцированных напряжений [16] по формуле

$$\sigma = \frac{E}{\nu} \left| \frac{\Delta d}{d_0} \right|, \quad (5)$$

Таблица 2. Степень кристалличности (СК) облученного γ -квантами порошкообразного ПТФЭ, рассчитанная на основании экспериментальных данных, полученных методами ДСК и РФА, в зависимости от поглощенной дозы

Доза, кГр	СК _{ДСК} , %	СК _{РФА} , %
0	34.0	—
10	62.82	81.46
50	80.62	81.69
100	79.0	83.20
200	79.0	85.54
500	77.81	86.73
1000	79.78	

где σ — амплитуда возникающих напряжений [МПа]; E — модуль Юнга (для ПТФЭ $E = 660$ МПа [17]); ν — коэффициент Пуассона (0.4–0.45 в случае ПТФЭ [18]); d_0 [Å] — начальные межплоскостные расстояния в Кр1 и Кр2, которые были приняты равными соответствующим значениям для ПТФЭ, облученного до дозы 10 кГр (рис. 4а); $\Delta d = |d - d_0|$ [Å] — изменение абсолютной величины межплоскостного расстояния для образцов ПТФЭ, облученных дозами γ -квантов свыше 10 кГр.

Дозовые зависимости напряжений, развивающихся в Кр1 и Кр2 при воздействии ионизирующего излучения, практически одинаковы (рис. 4б, кривые 1, 2). Обращает на себя внимание факт смены знака радиационно-индуцированных напряжений, происходящий в интервале доз 50–100 кГр. Это может свидетельствовать о начале процессов образования трещин и разрушения кристаллов обоих типов. Дальнейшее увеличение дозы облучения сопровождается ростом растягивающих напряжений, что еще больше стимулирует процессы радиационной деградации Кр1 и Кр2. Вероятно, величина предела прочности на разрыв для Кр2 меньше, чем для Кр1, что приводит к более интенсивному разрушению Кр2 в процессе облучения. Протекание топочимической реакции превращения Кр2 в Кр1 только на начальных стадиях радиолиза ПТФЭ (рис. 3б) может свидетельствовать о существовании определенных условий, необходимых для реализации этого процесса, которые могут быть связаны с длиной полимерной цепи [1, 2].

Методом ДСК обнаружено значительное увеличение СК порошкообразного ПТФЭ на начальных стадиях γ -облучения: если в необлученном ПТФЭ СК = 34%, то в образцах ПТФЭ, облученных до 50 кГр, СК возросла до 80.6% и незначительно уменьшалась в диапазоне поглощенных доз 100–500 кГр. Такое изменение СК с дозой облучения согласуется с данными [1]. Однако ранее [6] было отмечено несоответствие оценок радиационно-индуцированного изменения СК, полученных методами ДСК и РФА.

Обнаружено, что наилучшего согласия между оценками СК, полученными обоими методами, можно достичь, если оценивать отношение суммы площадей под пиками, соответствующими Кр1 и Кр2, и гало 10° – 25° к площади под гало 30° – 60° по формулам (1), (2) (табл. 2). Следовательно, природа гало 10° – 25° связана с рассеянием на фрагментах деструктурированных Кр1 и Кр2, вероятно, локализованных на границе раздела аморфной и кристаллической фаз ПТФЭ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Как следует из настоящего исследования, радиационно-индуцированное изменение кристаллич-

ности ПТФЭ представляет собой сложное явление, обусловленное протеканием процессов деструкции и топохимических реакций. Существенную роль при этом может играть морфология полимерных кристаллов, которая определяется условиями синтеза ПТФЭ [1]. Впервые обнаружено образование радиационно-индуцированных напряжений при облучении ПТФЭ и показана их роль в протекании радиолитических превращений кристаллической фазы ПТФЭ. Отмечено, что учет обнаруженных в настоящей работе особенностей радиолитического ПТФЭ позволяет получить методом РФА оценки степени кристалличности ПТФЭ, сопоставимые с данными, полученными методом ДСК для тех же образцов.

Результаты изучения морфологии кристаллов в исследованных порошках ПТФЭ методом просвечивающей электронной микроскопии, полнопрофильного анализа максимума 100 [5] будут представлены в следующих сообщениях.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 17-07-00524).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
2. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 2. М.: Мир, 1979. 574 с.
3. Егоров-Тисменко Ю.К. Кристаллография и кристаллохимия: учебник / Ред. Урусов В.С. М.: КДУ, 2005. 592 с.
4. Уманский Я.С., Скаков Ю.А., Иванов А.Н. и др. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. М.: Металлургия, 1982. 632 с.
5. Клопотов А.А., Абзаев Ю.А., Потекаев А.И. и др. Основы рентгеноструктурного анализа в материаловедении. Томск: Изд-во ТГАСУ, 2012. 276 с.
6. Милинчук В.К., Клишпонт Э.Р., Туников В.И. Основы радиационной стойкости органических материалов. М.: Энергоатомиздат, 1994. 256 с.
7. Raea P.J., Dattelbaum D.M. // Polymer. 2004. V. 45. P. 7615.
8. Bouznik V.M., Kirik S.D., Solovyov L.A. et al. // Powder Diffraction. 2004. V. 19. P. 135.
9. Lau S.-F., Suzuki H., Wunderlich B. // J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. P. 379.
10. Поликарпов В.М., Лазарев С.И., Головин Ю.М. и др. // Вестн. ТГУ. 2015. Т. 20. С. 910.
11. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Ребров А.В. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 657.
12. Лебедев Ю.А., Королев Ю.М., Поликарпов В.М. и др. // Кристаллография. 2010. Т. 55. № 4. С. 651.
13. Vorilov Yu.E., Nikitin L.N., Yurkov G.Yu. et al. // J. Supercritical Fluids. 2012. V. 62. P. 204.
14. Игнатьева Л.Н., Адаменко Н.А., Агафонова Г.В. и др. // Вестн. ДВО РАН. 2013. № 5. С. 44.
15. Zhang J., Guo Y., Xu J.Z. et al. // Appl. Phys. Lett. 2005. V. 86. P. 131501. 10.1063/1.1894598
16. Барбашев Е.А., Богатов В.А., Козин В.И. и др. // Физ.-хим. механика материалов. 1985. Т. 21. С. 74.
17. Гольдман А.Я. Прочность конструкционных пластмасс. Л.: Машиностроение, 1979. 320 с.
18. Айнбиндер С.Б., Тюнина Э.М., Цируле К.И. Свойства полимеров при различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981. 232 с.