

УДК 541.64:547(313.2+321)

**СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В СОПОЛИМЕРЕ
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ ПРИ γ -ОБЛУЧЕНИИ**

***И. М. Абрамова, Л. Г. Казарян, Н. И. Большакова,
В. С. Тихомиров, В. И. Серенков***

Описываются результаты рентгенографического и электронно-микроскопического исследования структурных изменений сополимера тетрафторэтилена с этиленом при воздействии γ -излучения в зависимости от дозы и температуры облучения. Обнаружено, что в сополимере, облученном при 150 и 250°, происходит необратимое увеличение размеров кристаллитов, в то время как прогрев без облучения сопровождается обратимым увеличением. Необратимый рост размеров кристаллитов обусловлен, по-видимому, процессами спшивания, протекающими в сополимере при γ -облучении и приводящими к фиксации структуры, организованной при высокой температуре, т. е. к радиационному отжигу.

Широкое применение в современной технике в условиях радиационных воздействий получили фторсодержащие полимеры, обладающие ценным комплексом свойств.

Целью данной работы было изучение структурных изменений сополимера тетрафторэтилена с этиленом (СП) в эквимольном соотношении при воздействии γ -излучения в зависимости от температуры и дозы облучения.

Исследуемые блочные образцы были в виде пластин толщиной 2 мм. Облучение производили на установке Со⁶⁰ в вакуумированных стеклянных ампулах при 20, 150, 250° дозами до 300 Мрад. Рентгеновские исследования проводили на дифрактометре УРС-50ИМ, высокотемпературные съемки — на ДРОН-1 с использованием специальной приставки для обогрева образца. Кристалличность рассчитывали по методу Германса и Вейдингера [1]. Размер кристаллитов определяли по формуле Шеррера [2] по полуширине рефлекса при 19,2°, что соответствовало поперечному размеру кристаллитов. Запись рентгенограмм проводили при скорости 1/4 град/мин, в качестве эталона использовали ПТФЭ. Надмолекулярную структуру исследовали на электронном микроскопе JEM-5V с помощью угольно-платиновых реплик, снятых с поверхностей сколов, полученных в результате разрушения образцов в среде жидкого азота. Плотность образцов определяли методом гидростатического взвешивания.

СП может кристаллизоваться в зависимости от условий в двух модификациях: ромбической α -форме, характеризуемой на дифракционной кривой двумя рефлексами при $2\theta=19,2$ и 21° с межплоскостными расстояниями $d=4,593$ и 4,225 Å соответственно, и гексагональной β -форме с одним рефлексом при $2\theta=19,2^\circ$, соответствующим межплоскостному расстоянию $d=4,593$ Å (рис. 1).

Изучаемые образцы исходного СП всегда существуют в α -форме со степенью кристалличности $\sim 50\%$ и плотностью $\rho=1,702$ г/см³. Ромбическая α -форма, получаемая кристаллизацией из расплава, весьма неустойчива и при прогревании переходит в гексагональную β -форму.

Так, при нагревании образца сополимера α -формы в течение 9 час. при 50° на его рентгенограмме уже наблюдается значительное ослабление рефлекса при $2\theta=21^\circ$, а интенсивность рефлекса $2\theta=19,2^\circ$ усиливается. При дальнейшем прогревании рефлекс при $2\theta=21^\circ$ исчезает полностью, и рентгенограмма соответствует гексагональной β -форме (рис. 1).

Результаты высокотемпературных рентгеновских исследований α -формы необлученного СП показали, что при прогревании образцов от комнатной температуры до температуры плавления наблюдается не только фазовый переход, но и резкий рост размеров кристаллитов в интервале температур 100–250°. Размер кристаллитов растет от 60 до 220 Å (рис. 2). Однако при охлаждении образца до комнатной температуры кристаллиты возвращаются к исходному размеру, равному 65–70 Å.

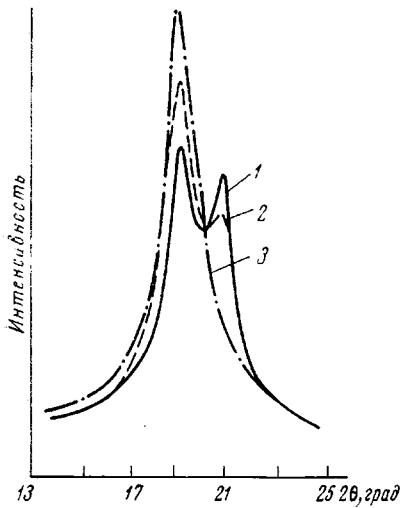


Рис. 1

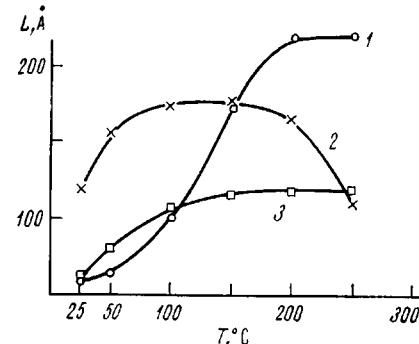


Рис. 2

Рис. 1. Рентгенограммы образцов СП:

1 — исходная, α -форма; 2 — то же после прогревания в течение 9 час. при 50°;
3 — β -форма

Рис. 2. Зависимость размера L кристаллитов СП от температуры прогревания для необлученного образца (1) и облученных образцов дозами 300 Мрад при температурах облучения 150 (2) и 250° (3)

Отжиг необлученных образцов при 150° в течение 50, 100, 150 час. показал, что размер кристаллитов не зависит от времени отжига и равен 65 Å, т. е. остается на уровне размеров кристаллитов исходного СП.

Таким образом, в необлученном СП с увеличением температуры отжига происходит значительный рост размеров кристаллитов, который носит обратимый характер. Эффект обратимого роста кристаллитов при отжиге наблюдали и на других полимерах [3–5]. Явление это сложное и, по-видимому, связано с различными процессами, протекающими в полимере при повышении температуры: конкуренция между напряжениями и тепловым движением, которая приводит, по-видимому, к плавлению мелких и образованию крупных кристаллитов, термодинамически устойчивых при данной температуре; возможность переупаковки полимерных цепей при повышении температуры, приводящей к уменьшению дефектности решетки, в результате чего происходит сужение рефлекса и кажущийся рост размеров кристаллитов. Эти процессы протекают в полимере одновременно и в основном носят обратимый характер, и выделить главный из них трудно.

Рентгенографическое исследование образцов СП, подвергнутых воздействию γ -излучения, показало, что облучение сополимера в α -форме при комнатной температуре приводит к фазовому переходу, т. е. к переходу в гексагональную β -форму. Начиная с дозы 25 Мрад, наблюдается снижение интенсивности рефлекса при $2\theta=21^\circ$ и усиление интенсивности рефлекса при $2\theta=19,2^\circ$. По рентгенограммам, снятым с образцов, облученных

при комнатной температуре, было рассчитано «соотношение форм», т. е. содержание α -формы в зависимости от дозы облучения. Доля α -формы оценивали по соотношению интенсивности рефлекса при $2\theta=21^\circ$ к интенсивности рефлекса при $2\theta=19,2^\circ$. Значение ее падает линейно с увеличением дозы облучения: при дозе облучения 100 $Mrad$ составляет $\sim 60\%$, а при дозе 200 $Mrad$ — 15% . Размер кристаллитов в СП, облученном при комнатной температуре дозой до 300 $Mrad$, остается постоянным и равен 70 Å, кристалличность и плотность снижается незначительно (рис. 3, а).

Облучение при 150 и 250° образцов СП в α -форме приводит к фазовому переходу при воздействии дозой до 10 $Mrad$. Все образцы СП, облученные большими дозами, имели гексагональную, т. е. β -форму кристаллитов. На рентгенограммах, снятых при комнатной температуре, образцов СП, облученных при 150 и 250°, наблюдается значительное сужение рефлекса в зависимости от дозы облучения, что свидетельствует об изменении размера кристаллитов. Расчет показал, что облучение СП при 150° дозой до 300 $Mrad$ приводит к росту размеров кристаллитов от 60 до 120 Å (рис. 3, в). Размер кристаллитов в случае облучения СП при 250° растет до 95 Å при дозе 100 $Mrad$, а затем падает. Кристалличность СП в обоих случаях вначале растет, проходит через максимум, а затем снижается (рис. 3, б), причем с увеличением температуры облучения максимум смещается в сторону меньших доз. Максимальное значение кристалличности (60%) в случае облучения при 150° соответствует дозе 100 $Mrad$, а при 250° — дозе 10 $Mrad$.

Таким образом, наблюдаемый рост размеров кристаллитов в СП, облученном при высоких температурах, имеет необратимый характер в отличие от поведения размера кристаллитов необлученного СП. Необратимый рост размеров кристаллитов обусловлен, по-видимому, химическими процессами, протекающими в СП при γ -облучении [6]. Механизм его можно представить следующим образом: при высоких температурах, как мы это наблюдали, кристаллиты увеличиваются в размерах, а при действии γ -излучения в результате реакций, приводящих к образованию межмолекулярных связей, происходит фиксация той структуры, которая организуется в СП при данной температуре. Поэтому эффект роста размеров кристаллитов при совместном воздействии высоких температур и γ -облучения можно назвать радиационным отжигом.

Определенный интерес представляют послерадиационные структурные превращения. Тепловая обработка облученных полимеров ускоряет послерадиационные процессы, поэтому для выяснения структурных изменений в облученном СП проводили высокотемпературные рентгеновские съемки на ДРОН-1 в интервале температур от комнатной до 280°. Исследовали образцы СП, облученные дозой 300 $Mrad$ при 150 и 250°, т. е. образцы, в которых γ -излучение вызвало значительные изменения структуры. Если степень кристалличности в необлученном сополимере с повышением температуры прогревания изменяется от 48 до 42% (при 150°) и 35% (при 250°), то кристалличность образцов СП, облученного дозой 300 $Mrad$ при 150 и 250°, равная 30 и 20% соответственно, при прогревании остается постоянной вплоть до 200°.

Изменение размера кристаллитов в облученных образцах СП при прогревании представлено на рис. 2. В образцах, облученных дозой 300 $Mrad$ (кривая 2), размер кристаллитов растет от 120 до 175 Å при прогревании до 100° и остается стабильным до 200°, а затем падает. Интересно отметить, что максимальное значение размеров кристаллитов, которое достигается в данных образцах при повышении температуры, совпадает с размером кристаллитов в исходном необлученном СП при 150° (кривая 1) и соответствует 170 Å. Здесь снова виден результат радиационного отжига, который, зафиксировав надмолекулярную структуру при 150°, делает невозможным дальнейший ее рост. В образцах СП, облученных дозой 300 $Mrad$ при 250° (кривая 3), размер кристаллитов при прогревании растет от 55 до 110 Å и остается постоянным даже при 250°.

К статье А. Ш. Гойхмана и др.

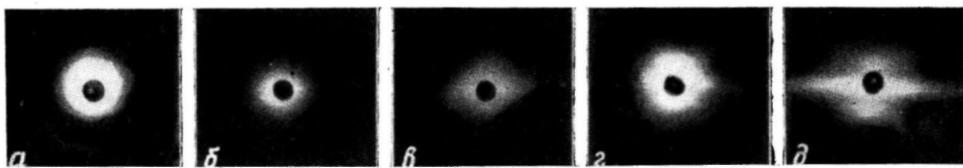


Рис. 1. Малоугловые рентгенограммы неориентированного образца СФД (a) и образцов СФД, вытянутых на 20 (б), 66 (в), 100 (г) и 420% (д)

К статье И. М. Абрамовой и др., к стр. 2338

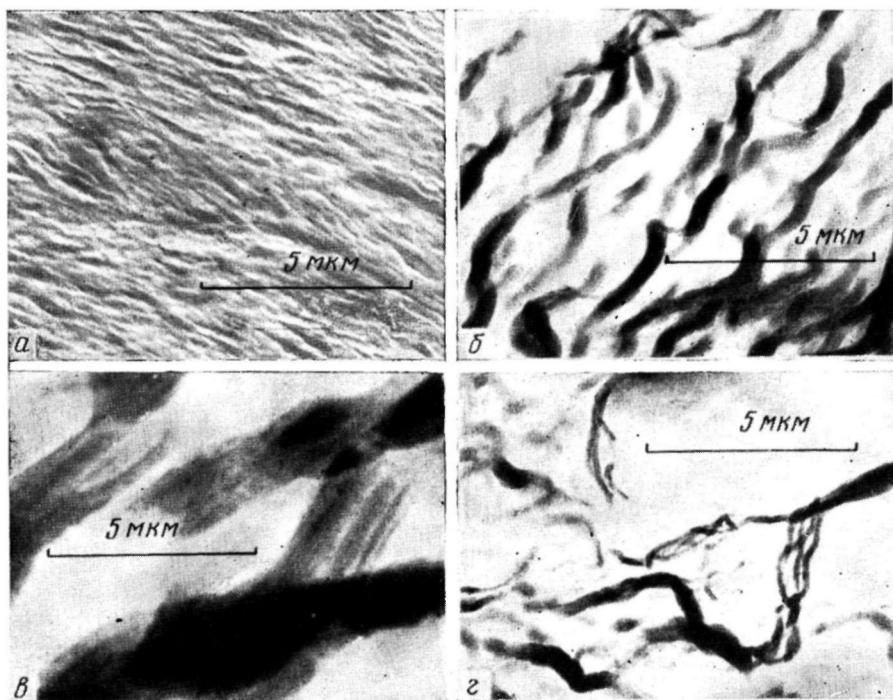


Рис. 4. Электронно-микроскопические фотографии реплик с поверхностей сколов образцов необлученного (а) и облученных дозой 100 (б, в) и 300 Мрад (д) при 150°

Таким образом, наблюдаемое отличие в послерадиационном поведении структуры СП, облученного дозой 300 Мрад при 150 и 250°, свидетельствует о различной глубине радиационно-химических процессов, вызванных γ -излучением и температурой.

Поскольку изменение размера кристаллитов проявилось наиболее ярко в СП, облученном при 150°, электронно-микроскопические исследования изменений структуры проводили именно в этих образцах. В исходном, необлученном СП наблюдается ламелярная структура с поперечным размером ламелей 100–150 Å (рис. 4, а). В образцах СП, облученных дозой

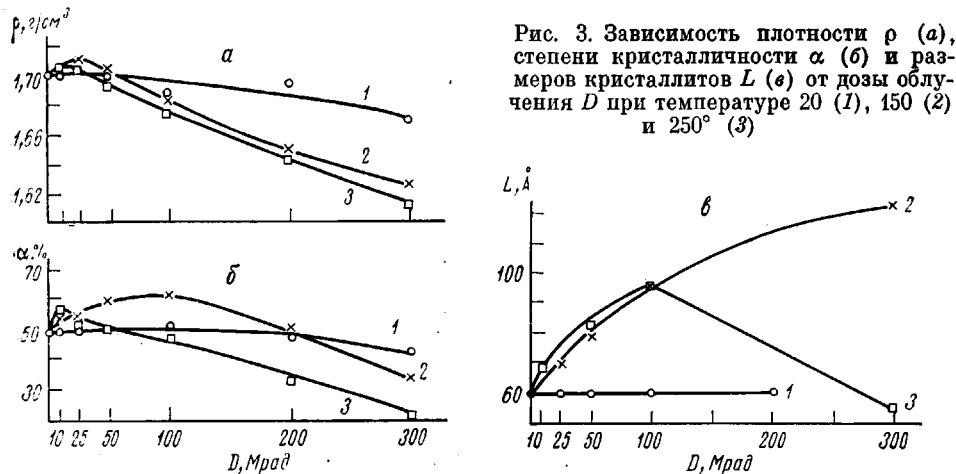


Рис. 3. Зависимость плотности ρ (а), степени кристалличности α (б) и размеров кристаллитов L (в) от дозы облучения D при температуре 20 (1), 150 (2) и 250° (3)

100 Мрад, характер структуры изменяется, появляются образования типа лент шириной 500–600 Å (рис. 4, б). На реплике при большем увеличении видно, что в поперечном направлении они состоят из 3–5 ламелей (рис. 4, в). Такое строение особенно хорошо наблюдается в образцах СП, облученных дозой 300 Мрад, где общий характер структуры еще сохраняется, однако появляются образования с локальным распадом на отдельные ламели (рис. 4, г) (см. вклейку к стр. 2289).

Сравнение результатов рентгеновских и электронно-микроскопических исследований позволяет заключить, что в СП, облученном при высокой температуре, имеется общая закономерность в характере изменения надмолекулярных образований. Наблюданное кооперирование 3–5 ламелей в образования шириной 500–600 Å при облучении СП при высокой температуре является также результатом радиационно-химического процесса, т. е. сшивки ламелей.

Таким образом, проведенное исследование показало, что γ -облучение СП при высоких температурах приводит в результате радиационно-химических процессов к фиксации той структуры, которая организуется при данных температурах. Этот эффект можно рассматривать как радиационный отжиг в полимерах.

Научно-исследовательский
институт пластических масс

Поступила в редакцию
29 X 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Мартынов, К. А. Вылегжанина, Рентгенография полимеров, «Химия», 1972, стр. 14.
2. А. Гилье, Рентгенография кристаллов, Физматгиз, 1961, стр. 407.
3. Ю. А. Зубов, Д. Я. Цеанкин, Высокомолек. соед., 7, 11, 1965.
4. W. R. Krigbaum, G. H. Balta, G. H. Via, Polymer, 7, 61, 1966.
5. J. R. Hardin, G. S. V. Veh, J. Macromolec. Sci., B7, 375, 1973.
6. Н. И. Большакова, Н. С. Тихомирова, В. И. Серенков, Г. И. Залкинд, Н. Н. Придачина, Высокомолек. соед., A16, 1913, 1974.