

Авторы выражают благодарность А. Л. Бучаченко за интерес к работе и ее обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Эмануэль Н. М., Бучаченко А. Л. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982, с. 422.
2. Griva A. P., Denisov E. T. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1976, v. 14, № 5, p. 1051.
3. Грива А. П., Денисов Е. Т. Докл. АН СССР, 1974, т. 219, № 3, с. 640.
4. Бучаченко А. Л., Хлоплянкина М. С. Кинетика и катализ, 1967, т. 8, № 4, с. 736.
5. Богатырева А. И., Бучаченко А. Л. Успехи химии, 1975, т. 44, вып. 12, с. 2171.
6. Kovarskii A. L., Plabek J., Szöcs F. Polymer, 1978, v. 19, № 8, p. 1137.

Институт химической
физики АН СССР
Сектор радиационных
исследований АН АзССР

Поступила в редакцию
3.III.1981

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННЫЕ ЭФФЕКТЫ В ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНЕ

*Абрамова И. М., Большакова Н. И., Деев Ю. С.,
Тихомирова Н. С., Тихомиров В. С.*

Политрифтотрэтилен (ПФЭ) широко применяют во многих отраслях техники, в связи с чем получение данных о поведении этого материала в условиях интенсивного воздействия ионизирующего излучения представляется актуальной задачей. Некоторые сведения о радиолизе ПФЭ приведены в работах [1–3], однако систематических исследований в этом направлении до настоящего времени не проводили.

В настоящей работе приводятся результаты исследований радиационно-химических превращений в ПФЭ и их влияния на физико-механические и термомеханические свойства этого полимера. Исследовали полимер отечественного производства с $M \approx 9 \cdot 10^5$, который подвергали воздействию γ -излучения в вакууме при мощности дозы 200 рад/с в интервале температур 20–150°.

Было обнаружено, что в результате радиационного воздействия полимер теряет способность к растворению в ацетоне уже при относительно малых поглощенных дозах, что свидетельствует об интенсивно протекающем процессе образования трехмерной сетчатой структуры. Доза гелеобразования составляет ~ 1 Мрад.

Процесс радиолиза ПФЭ сопровождается образованием газообразных продуктов, анализ которых, выполненный по методике, описанной в работе [4], показал наличие 53 вес.% молекулярного фтора, 3 вес.% HF и 44 вес.% фторуглеводородов. Образование последних безусловно свидетельствует о том, что наряду с процессом сшивания протекает и радиационная деструкция, причем отношение радиационно-химических выходов указанных процессов $G_{\text{д}}/G_{\text{сш}}$, вычисленное с использованием уравнения Чарлзби – Пиннера, оказалось равным 0,2 при 25°.

Анализ ИК-спектров облученных пленок (толщиной 30 и 140 мкм) показал, что с увеличением дозы понижается интенсивность полос поглощения, соответствующих валентным и деформационным колебаниям групп CF_2 и CF (1355, 1100–1250 и 500–650 см⁻¹) и групп СН (3000–3020, 840 и 1400 см⁻¹), и, кроме того, появляются и увеличиваются с дозой облучения полосы, соответствующие виниленовой ненасыщенности $-\text{CH}=\text{CF}-$ и $-\text{CF}=\text{CF}-$ (1720 и 1740 см⁻¹ соответственно). Отнесения полос

сделаны в соответствии с данными работ [5–8]. Следует отметить, что если интенсивность полосы 1720 см^{-1} достигает максимума при дозе 50 Мрад и при дальнейшем ее увеличении не изменяется, то интенсивность полосы 1740 см^{-1} , соответствующая колебаниям $-\text{CF}=\text{CF}-$, монотонно увеличивается с увеличением дозы. Мы полагаем, что это связано с тем, что двойная связь $-\text{CF}=\text{CF}-$ принимает активное участие в образовании новых межмолекулярных связей. По-видимому, связь $-\text{CF}=\text{CF}-$ менее активна в этих процессах. В ИК-спектрах обнаружена также концевая ненасыщенность $-\text{CH}=\text{CF}_2$ и $-\text{CF}=\text{CF}_2$ (полосы 1765 и 1800 см^{-1}) [8, 9].

Приведенные экспериментальные данные позволяют представить схему радиационно-химических превращений в ПФЭ следующим образом: под

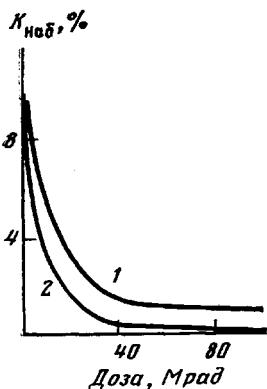


Рис. 1

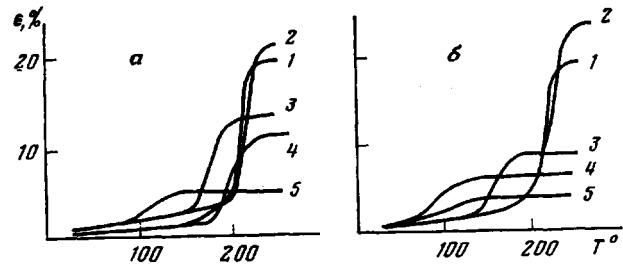


Рис. 2

Рис. 1. Коэффициент набухания $K_{\text{наб}}$ гель-фракции образцов, облученных в вакууме при 25°C (1) и 150°C (2)

Рис. 2. Термомеханические кривые образцов, облученных в вакууме при 25°C (а) и 150°C (б) дозами 0 (1), 50 (2), 200 (3), 400 (4), 600 Мрад (5)

действием излучения происходит образование атомарного фтора или фториона. Из энергетических соображений следует, что более вероятен отрыв фтора от группы $-\text{CHF}-$, чем от группы $-\text{CF}_2-$. Затем происходит образование молекулы фтора за счет отрыва второго атома фтора от макромолекулы. Аналогично происходит и образование HF. Атом фтора может в активном состоянии присоединить к себе и атом водорода. Однако это, очевидно, происходит очень редко, иначе выход фтористого водорода не был бы в 30 раз ниже выхода молекулярного фтора. Возможно, это обусловлено тем, что первичная ионизация C–H-связи почти в 50 раз менее вероятна, чем связи C–F.

Атомарный водород (или протон) способен оторвать атом фтора от полимерной цепи. Однако состав газообразных продуктов показывает, что доля этого процесса весьма невысока. Выделение упомянутых газообразных продуктов приводит к отобразованию ненасыщенности в цепи. Образование концевой ненасыщенности, очевидно, является следствием разрыва макрорадикала с диспропорционированием. Газообразные фторуглеводороды образуются при разрыве макромолекул вблизи концов цепей. Рекомбинация макрорадикалов и их взаимодействие с двойными связями приводят к образованию трехмерной сетки. Концевая ненасыщенность активнее, чем ненасыщенность в центре макромолекулы, поэтому при повышении температуры облучения до 150°C концевая ненасыщенность спектрально не обнаруживается. Плотность сетки при этой температуре заметно выше, что видно из понижения коэффициента набухания гель-фракции (рис. 1) и вида термомеханических кривых (рис. 2).

Интересно, что концентрация транс-виниленовой ненасыщенности при высокотемпературном облучении существенно возрастает, равно как и выход газообразных продуктов, который при 150° и дозе 100 Мрад составляет ~ 20 мг/г. Каждая энергия активации процесса газовыделения составляет 52,5 кДж/моль и весьма близка к энергии активации диффузии фтора и HF во фторполимерах [7]. Следовательно, выделение газообразных продуктов при радиолизе ПФЭ определяется скоростью их десорбции.

Химические превращения, наблюдавшиеся в ПФЭ при облучении приводят к изменению физической структуры материала. В исходном состоянии полимер имеет довольно высокую степень кристалличности ($\sim 80\%$), характеризующуюся интенсивным максимумом на рентгенограмме при угле дифракции 18,5 (рис. 3). На рефлексах, снятых с поверхности сколов не-

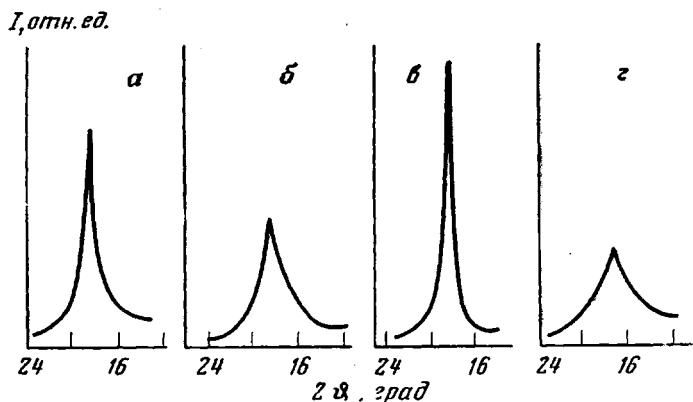


Рис. 3. Рентгенограммы образцов до облучения (а) и после облучения дозами 200 (б), 10 (в), и 200 Мрад (г) при 25° (б) и 150° (в, г)

облученных образцов, надмолекулярная структура типа лент с поперечным размером 500 Å выражена слабо, строение самих лент не разрешается. При облучении дозами до 10 Мрад происходит небольшое возрастание плотности и степени кристалличности (рис. 4), но при дальнейшем увеличении дозы до 100 Мрад эти показатели практически не меняются. В этом интервале поглощенных доз интенсивно протекает процесс сшивания, однако плотность образующихся поперечных связей еще не ограничивает существенно подвижность макромолекул, а деструктивные процессы способствуют доупорядочению структуры. Отчетливо становится заметной надмолекулярная организация, которая сохраняется до доз ~ 200 Мрад.

При увеличении поглощенной дозы выше 100 Мрад на дифракционных кривых понижается интенсивность главного максимума и одновременно происходит резкое уширение, свидетельствующее о значительном увеличении дефектности кристаллической решетки (рис. 3). Плотность и кристалличность начинают уменьшаться, что обусловлено аморфизацией полимера в результате сшивания, четко наблюдаемого при поглощенной дозе 300 Мрад (рис. 4).

С повышением температуры радиолиза наблюдали интенсификацию структурных превращений в полимере. Плотность и степень кристалличности полимера возрастают более резко, чем при комнатной температуре радиолиза, а процесс аморфизации начинает проявляться при меньших поглощенных дозах (25 Мрад), как это показано на рис. 4. В области максимумов плотности и кристалличности надмолекулярная структура проявляется наиболее отчетливо, несколько увеличивается ширина лент. Полную аморфизацию полимера наблюдали уже при дозе 200 Мрад.

Описанные выше химические и структурные превращения ПФЭ обуславливают изменения его деформационно-прочностных показателей и термомеханических характеристик. На рис. 5 приведено изменение разрушающего напряжения и относительного удлинения при растяжении в зависимости от величины поглощенной дозы при температурах радиолиза 20 и 150°. Видно, что предельная деформируемость образцов понижается с увеличением дозы, причем с повышением температуры радиолиза этот процесс интенсифицируется. Значения разрушающего напряжения проходят через минимум при дозе ~100 Мрад. При дальнейшем увеличении дозы прочность монотонно возрастает.

Результаты исследования термомеханических свойств облученного ПФЭ (рис. 2) свидетельствуют о том, что в результате образования трех-

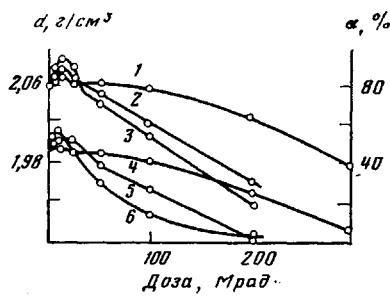


Рис. 4. Степень кристалличности α (1–3) и плотность (4–6) образцов, облученных при 25 (1, 4), 100 (2, 5) и 150° (3, 6)

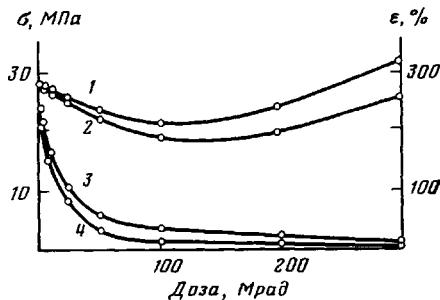


Рис. 5. Предел прочности при растяжении (1, 2) и относительное удлинение при разрыве (3, 4) образцов, облученных при 25 (1, 3) и 150° (2, 4)

мерной структуры образцы полимера теряют способность к текучести при дозах ~150 Мрад и на термомеханических кривых появляется характерное плато, причем равновесный модуль упругости возрастает с увеличением поглощенной дозы. Измеренное значение модуля при температуре, превышающей температуру плавления кристаллической фазы, позволило рассчитать с использованием кинетической теории высокомодульности значения плотности поперечных связей и соответственно радиационно-химический выход сшивания, который при температуре 25° оказался равным 1 спивке/100 эВ. Отсюда радиационно-химический выход деструкции составляет при этих условиях ~0,2 разрыва/100 эВ.

Полученные данные могут быть использованы для оценки применимости изделий из ПФЭ в радиационных полях. При этом необходимо учитывать возможность неблагоприятного влияния агрессивных продуктов радиолиза на эксплуатационные характеристики используемых металлических деталей узлов и изделий. Одним из возможных путей устранения этого явления может быть модификация полимера введением в него добавок, эффективно взаимодействующих со фтором и HF [9].

ЛИТЕРАТУРА

- Гальперин Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 6, с. 1265.
- Wall L. A., Straus S., Florin R. E. J. Polymer Sci. A-1, 1966, v. 4, № 2, p. 349.
- Ильичева Э. Ф., Борзов С. М., Сухов Ф. Ф., Словохотова Н. А., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 8, с. 1723.
- Большакова Н. И., Тихомирова Н. С., Серенков В. И., Моторина М. А. Пласт. массы, 1975, № 11, с. 15.
- Крос А. Введение в практическую ИК-спектроскопию. М.: Изд-во иностр. лит., 1961. 111 с.
- Гольденберг А. Л., Пирожная Л. Н., Ионова С. Г., Тарутина Л. И. В кн.: Молекулярная спектроскопия. Л., Изд-во ЛГУ, 1960, с. 131.

7. Савина А. Г., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1972, № 2, с. 3.
8. Iwasaki M., Aoki M., Koijima R. J. Polymer Sci., 1957, v. 25, p. 377.
9. Новиков А. С., Карпов В. Л., Галил-Оглы В. А., Соловьотова Н. А., Дюмаева Т. Н. Высокомолек. соед., 1960, т. 2, № 4, с. 485.
10. Больщакова Н. И. Дис. на соискание уч. ст. канд. техн. наук. М.: НИИПМ, 1975. 220 с.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
18.III.1981

УДК 541.64:620.179.4

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ АДГЕЗИОННЫХ ПРОЧНОСТЕЙ ЭПОКСИДНЫХ СМОЛ, ОТВЕРЖДЕННЫХ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Бэнээл Р. К., Баш Н. К., Пури Е. К.

Разработка эпоксидных смол направлена на различные области применения, одна из которых — использование их в качестве клеев. Для удовлетворения нужд широкого круга производственных процессов разработано огромное количество синтетических адгезивов. Первоначально применяли чистые химические соединения, а затем некоторые соединения стали применять в виде смесей, что улучшает клеящую способность полимера. Широкий интерес, который вызывают эпоксидные смолы, объясняется большим числом соединений, которые могут быть использованы для их отверждения. В частности, клеи, полученные на основе эпоксидных смол, могут быть использованы при низкой температуре и обладают высокой адгезионной прочностью. Разработка высокотемпературных адгезивов представляет значительный интерес для военной и авиационной промышленности. Недавно они нашли свое применение также и в строительстве.

Последние несколько лет мы занимаемся получением и отверждением эпоксидных смол [1, 2]. В данной работе изложены результаты наших сравнительных исследований. Эпоксидные смолы были отверждены диэтилентриамином (ДЭТА), диметиламинопропиламином (ДМАПА), диминодифенилметаном (ДАДФМ), меркаптоянтарной кислотой (МЯК) и дитиотерфталевой кислотой (ДТТФК).

Эпоксидные смолы А, В, С и D более высокой молекулярной массы синтезированы на основе дифенилолпропана и эпихлоргидрина в соответствии с известной методикой [3]. Смолу Е получили из глицерина и эпихлоргидрина [4]. Эпоксидно-новолачная смола F синтезирована стандартным методом [3].

Смолы не очищали от хлоридных ионов. Во всех случаях для спшивания применяли стехиометрические количества (на 100 частей смолы) отвердителя. Эпоксидные смолы характеризовали ИК-спектрами, содержанием гидроксильных и эпоксидных групп и температурой размягчения.

Образцы для измерения адгезионной прочности изготавливали из мягкой стали. Расчетные количества эпоксидной смолы и отверждающего агента были смешаны в соответствующем растворителе. После испарения растворителя остаток равномерно наносили на поверхность образцов. Далее образцы соединяли и помещали на 2–3 ч в вакуумный экскатор. Для отверждения эпоксидных смол образцы нагревали при двух температурах в течение ~20 ч. После этого на разрывной машине определяли нагрузку, вызывающую разрушение склеек. Зная величину нагрузки и площадь склеивания, рассчитывали адгезионную прочность. Все измерения проводили трижды.

Отверждение эпоксидных смол различными спивающими агентами осуществляли при двух температурах. Результаты приведены в таблице.

Эпоксидные смолы, отверженные ДЭТА, обладают меньшей адгезионной прочностью, чем смолы, отверженные ДМАПА при аналогичных экспериментальных условиях. Более высокие значения адгезионной прочности, полученные во втором случае, обусловлены наличием третичной аминогруппы, которая выступает в качестве катализатора [5]. С другой