

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И РАДИАЦИОННЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

*Лукашов А. В., Соловьев В. Н., Феофанов В. В.,
Перепечко И. И.*

В результате радиационных воздействий на полимеры в них происходит изменение как надмолекулярной структуры, так и молекулярной подвижности, определяющих весь комплекс физико-механических свойств материала. Изучение состояния молекулярного движения в полимере позволяет оценить его чувствительность к облучению, а также выяснить характер радиационно-химических превращений.

Одним из методов исследования молекулярной подвижности в полимерах является изучение динамических вязкоупругих параметров, таких как динамический модуль E' , механические потери $\tan \delta$ и низкочастотная скорость звука C [1].

В настоящей работе приведены результаты акустических исследований одного из наиболее чувствительных к облучению полимеров ПТФЭ. Влияние ионизирующих излучений на ПТФЭ изучали достаточно широко [2, 3], но большинство этих исследований выполнено при относительно высоких дозах в условиях значительной радиационной деструкции.

Вязкоупругие характеристики облученных малыми дозами образцов ПТФЭ различной степени кристалличности изучали в интервале температур 95–650 К при частотах изгибных колебаний от 5 до 2000 Гц. Образцы ($35 \times 5 \times 0,8$ мм) облучали γ -квантами на воздухе и в вакууме при мощности поглощенной дозы $P=0,8$ Гр/с и ускоренными электронами на воздухе при $P=16$ Гр/с. Относительные погрешности измерения E' и $\tan \delta$ составляли 5%; а скорости звука – 1%. Степень кристалличности исходных и облученных образцов измеряли методами определения плотности и ДТА.

Наиболее отчетливо на температурной зависимости механических потерь проявляется асимметричный максимум поглощения при 186 К. При облучении электронами до доз 10^3 – 10^4 Гр наблюдается раздвоение этого пика потерь. Основной максимум, связанный с процессом стеклования аморфных областей ПТФЭ, незначительно смещается в сторону повышенных температур и уменьшается по величине с ростом дозы облучения. Этот факт свидетельствует о возникновении ограничений молекулярного движения в аморфной фазе облученного ПТФЭ при переходе из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Температура стеклования T_c , определяемая по изменению температурного коэффициента скорости звука (рис. 1, а), изменяется от 163 К для исходного образца до 171 К для облученного дозой 10^4 Гр. Каждующаяся энергия активации процесса стеклования равна 108 кДж/моль и практически не изменяется до доз 10^3 Гр.

Новый максимум, появляющийся при облучении электронами, возрастают по величине и смещается в сторону более низких температур с ростом дозы облучения. Энергия активации соответствующего релаксационного процесса оказалась равной 13 кДж/моль при дозе 10^3 Гр. На существование у ПТФЭ в низкотемпературной области двух накладывающихся релаксационных процессов указывалось ранее. Так, при исследованиях на частотах 5–20 МГц [4] обнаружены температурные переходы при 160 и 200 К. Первый из них был отнесен к процессу γ -релаксации. По-видимому, наблюдаемый нами низкотемпературный пик также относится к размораживанию подвижности нескольких групп $-\text{CF}_2-$ основной цепи в аморфной фазе ПТФЭ. Развитие локальной подвижности малых кинетических элементов цепей при температурах ниже T_c говорит о понижении эффективности межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе облученного ПТФЭ, находящегося в стеклообразном состоянии. Об этом

свидетельствует также уменьшение скорости звука с дозой облучения в области температур ниже T_c (рис. 1, а). Известно, что на ранних стадиях облучения ПТФЭ, находящегося в высокоэластическом состоянии, наряду с деструкцией могут протекать процессы, приводящие к получению разветвленных спицых структур [5, 6]. Спицые структуры, образовавшиеся у полимера в высокоэластическом состоянии, могут препятствовать взаимному сближению цепей макромолекул при переходе этого полимера из высокоэластического состояния в стеклообразное [1]. Это делает возможным развитие локальной подвижности малых кинетических элементов макромолекул ПТФЭ при $T < T_c$.

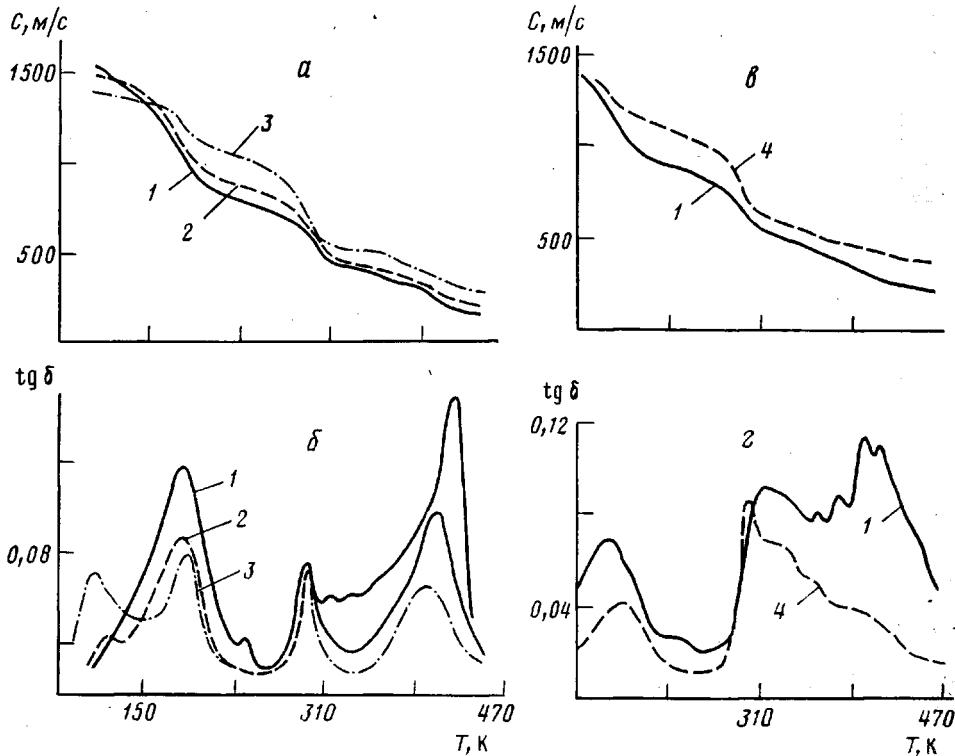


Рис. 1. Температурные зависимости низкочастотной скорости звука (а, б) и механических потерь (в, г) для ПТФЭ, облученного электронами (а, б) и γ -квантами в вакууме (в, г). Доза облучения 0 (1), 10^3 (2), 10^4 (3) и $1.2 \cdot 10^5$ Гр (4). Степень кристалличности 50 (а, б) и 61% (в, г)

Механические потери исходного ПТФЭ в области температур 310–390 К обусловлены подвижностью в кристаллитах. Их значение выше для полимера с большей степенью кристалличности (рис. 1, б, г). Данные ДТА и измерения плотности показывают, что степень кристалличности ПТФЭ увеличивается при облучении. Однако механические потери в рассматриваемой области уменьшаются с ростом дозы при облучении как на воздухе, так и в вакууме. Это свидетельствует о том, что при облучении между плотно упакованными макромолекулами кристаллической фазы ПТФЭ происходит возрастание межцепочечного взаимодействия, приводящее к затруднению крутильных колебаний групп $-\text{CF}_2-$ вокруг связи $\text{C}-\text{C}$ и к вырождению молекулярной подвижности в кристаллических областях ПТФЭ.

В высокотемпературной области наибольшие механические потери наблюдаются при 425 К. Релаксационные процессы в этой области связываются с возникновением молекулярной подвижности микроброуновского типа в паракристаллических областях ПТФЭ [1, 7]. С облучением до

дозы 10^4 Гр этот максимум потерь смещается в сторону пониженных температур (404 К), уменьшается по величине и практически не проявляется при более высоких дозах (рис. 1, г), что свидетельствует о деструкции макромолекул в паракристаллических областях ПТФЭ при радиационных воздействиях.

Из температурных зависимостей низкочастотной скорости звука C в облученном электронами ПТФЭ (рис. 1, а) следует, что с увеличением дозы значения C возрастают в области температур от 163 К до $T_{\text{пл}}$ кристаллитов. При более низких температурах наблюдается обратная зависимость. Уменьшение величины C подтверждает факт понижения эффективности

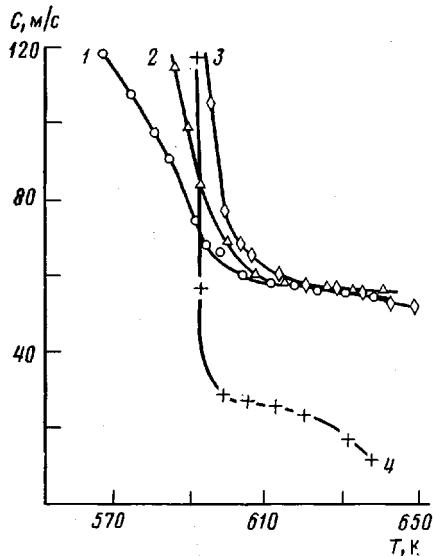


Рис. 2

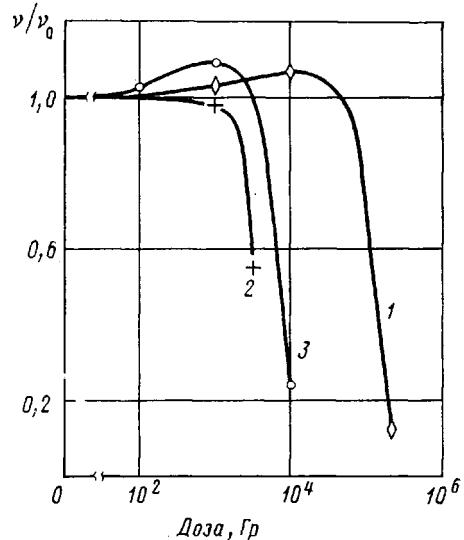


Рис. 3

Рис. 2. Скорость звука в облученном ПТФЭ в области плавления кристаллитов. Доза γ -облучения в вакууме 0 (1), 10^3 (2), 10^4 (3) и $1,2 \cdot 10^5$ Гр (4)

Рис. 3. Изменение плотности пространственной сетки ПТФЭ в зависимости от дозы, вида и условий облучения: 1 — γ -кванты в вакууме ($P=0,8$ Гр/с); 2 — γ -кванты на воздухе ($P=0,8$ Гр/с); 3 — ускоренные электроны на воздухе ($P=16$ Гр/с)

межмолекулярного взаимодействия в аморфной фазе, находящейся в стеклообразном состоянии. Изменение характера межмолекулярного взаимодействия при переходе в стеклообразное состояние может быть объяснено на основе представлений об аномальной зависимости C и E' от степени попечного спшивания ниже температуры стеклования, развитых в работах [1, 8] при исследовании спищих полимеров. При облучении ПТФЭ, находящегося в высокоэластическом состоянии, получаются полимерные радикалы, отличающиеся высокой подвижностью. Взаимодействия таких радикалов могут приводить к образованию трехфункциональных межмолекулярных связей, т. е. к спшиванию макромолекул. Такие спшивки ограничивают сегментальную подвижность и приводят к возрастанию скорости звука в полимере, т. е. наблюдается обычная зависимость C от степени спшивания. При переходе в стеклообразное состояние спищие структуры препятствуют уменьшению расстояния между кинетическими элементами соседних цепей при понижении температуры, уменьшая тем самым эффективность межмолекулярного взаимодействия. В результате этого скорость звука понижается и наблюдается «аномальная» зависимость C от степени спшивания ниже T_c . Важно отметить, что точка инверсии температурных зависимостей скорости звука совпадает с переходом при 163 К. Это может служить дополнительным доказательством

вом того, что стеклование аморфной фазы ПТФЭ происходит при указанной температуре.

Наличие пространственной сетки у облученного ПТФЭ подтверждается исследованиями в области плавления полимера (рис. 2). При температуре выше $T_{\text{пл}}$ как у исходного, так и облученного ПТФЭ наблюдается плато высокоэластичности. Кинетическая теория высокоэластичности позволяет установить связь между значениями равновесной скорости звука C_0 , измеренными в области плато, и плотностью пространственной сетки зацеплений полимера v

$$M_c = \frac{3RT}{C_0^2}, \quad v = \frac{\rho}{M_c},$$

где M_c — молекулярная масса участка цепи между двумя соседними зацеплениями, ρ — удельный вес.

Используя значения C_0 , соответствующие области плато ($T=623$ К), рассчитали величины M_c . Для исходного ПТФЭ значение $M_c=5140$. Следовательно, у ПТФЭ существует пространственная сетка зацеплений, расстояние между узлами которой составляет 51 мономерную единицу ($M_c=nM_0$, где M_0 — молекулярная масса мономерного звена $-\text{C}_2\text{F}_4-$, n — число мономерных звеньев в участке полимерной цепи с молекулярной массой M_c). Изменения плотности пространственной сетки зацеплений ПТФЭ при радиационном воздействии в зависимости от дозы, вида и условий облучения представлены на рис. 3. При облучении ПТФЭ в вакууме до доз 10^4 Гр наблюдается увеличение v , обусловленное возникновением пространственно-сшитых структур. Дальнейшее облучение приводит к преобладанию деструкции полимера. Соотношение процессов структурирования и деструкции при облучении на воздухе в значительной степени определяется мощностью дозы. В случае низких мощностей доз сшивания не наблюдается. При облучении электронами с высокой мощностью поглощенной дозы ($P=16$ Гр/с) плотность пространственной сетки возрастает, причем быстрее, чем при облучении в вакууме. С другой стороны, влияние кислорода воздуха приводит к преобладанию радиационно-окислительной деструкции начиная с доз выше 10^3 Гр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 296.
2. Чарльзи А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит., 1962, с. 552.
3. Chapiro A. Radiation Chemistry of Polymeric Systems. N. Y.: Intersci., 1962, p. 712.
4. Сорокин В. Е., Перепечко И. И. Высокомолек. соед. А, 1974, т. 16, № 7, с. 1653.
5. Bro M. J., Lovejoy E. R., McKay G. R. J. Appl. Polymer Sci., 1963, v. 7, p. 2121.
6. McLaren K. G. Brit. J. Appl. Phys., 1965, v. 16, p. 185.
7. Ohzawa Y., Wada Y. J. Appl. Phys. Japan. 1964, v. 3, № 8, p. 436.
8. Перепечко И. И., Квачева Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 13, № 1, с. 124.

Московский инженерно-строительный
институт им. В. В. Куйбышева

Поступила в редакцию
7.IX.1983

УДК 541.64 : 539.199

ЧИСЛЕННОЕ РЕШЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ТЕОРИИ ПОЛИМЕРНЫХ ГЛОБУЛ

Гросберг А. Ю., Кузнецов Д. В.

Переход глобула — клубок в одиночной макромолекуле представляет собой одно из наиболее специфических и важных явлений физики полимеров [1]. Ему посвящено много теоретических работ (например, [1–3]),