

УДК 541 (64+15):536.7:539.199

**ВЛИЯНИЕ  $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ НА ФАЗОВУЮ СТРУКТУРУ  
И МОЛЕКУЛЯРНУЮ ПОДВИЖНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДА**

Темников А. Н., Федотов В. Д., Логунов В. М.

В интервале 20–120° проведен трехкомпонентный анализ сигналов свободной индукции ЯМР образцов фторопласта Ф-2М, подвергнутых  $\gamma$ -облучению дозами 10–500 Мрад. Определено содержание аморфной, промежуточной и кристаллической фаз и получены температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации каждой фазы. Полученные результаты указывают на преобладание процесса спшивания при облучении Ф-2М.

Воздействие  $\gamma$ -облучения является одним из распространенных способов модификации фторополимеров. Его влияние на структуру и свойства полимеров широко изучается различными методами [1–7]. Наиболее подробно рассмотрены изменения, происходящие в кристаллической фазе этих полимеров [3, 5]. Некристаллические области в большинстве случаев рассматриваются как единая аморфная фаза. Данные, характеризующие ее поведение при  $\gamma$ -облучении, практически отсутствуют; как правило, приводится лишь общая характеристика возможных изменений, происходящих в структуре образца (аморфизацию, спшивание, деструкция) [2, 4]. В работе [8] было показано, что импульсный метод ЯМР дает дополнительную информацию о фазовой структуре фторопластов. Установлено, что в широком интервале температур сигнал свободной индукции (ССИ) является суммой трех сигналов, отнесенных к трем структурным фазам полимера: аморфной, промежуточной и кристаллической. При этом относительные интенсивности компонент ССИ  $P_i$  равны процентному содержанию отдельных фаз в образце, а параметр, характеризующий длительность каждой из компонент, — время спин-спиновой релаксации  $T_2$  — может служить мерой молекулярной подвижности в соответствующей фазе. Таким образом, метод ЯМР дает возможность более подробного, дифференцированного изучения изменений, происходящих в полимере. В данной работе на основе трехкомпонентного анализа ССИ изучено влияние  $\gamma$ -облучения на фазовую структуру и релаксационные характеристики каждой фазы фторопласта промышленной марки Ф-2М.

Образцы фторопласта марки Ф-2М, аналогичные исследованному в работе [8], в виде гранул подвергали  $\gamma$ -облучению в вакууме на установке РХМ- $\gamma$ -20. Доза излучения изменялась от 10 до 500 Мрад. Затем образцы помещали в стеклянные ампулы и запаивали при давлении ~0,01 мм рт. ст., после чего отжигали при 140° в течение 6 ч. Измерения ЯМР выполнены на импульсном ЯМР-релаксометре, описанном в работе [9], на резонансной частоте протонов 21,5 МГц, в интервале температур 20–120°. При этих температурах, как показано в работе [8], графический анализ ССИ проводится наиболее просто.

На рис. 1. представлены типичные ССИ облученных образцов Ф-2М при различных температурах. Как и в исходном образце, форма ССИ  $A(t)$  может быть описана выражениями [8]

$$A_1(t) = P_{a1} \exp(-t^2/T_{2a1}^2) + (P_{\pi 1} + P_{kp1}) \exp(-t^2/T_{2\pi, kp1}^2)$$

и

$$A_2(t) = P_{a2} \exp(-t/T_{2a2}) + P_{\pi 2} \exp(-t/T_{2\pi 2}) + P_{kp2} \exp(-t^2/T_{2kp2}),$$

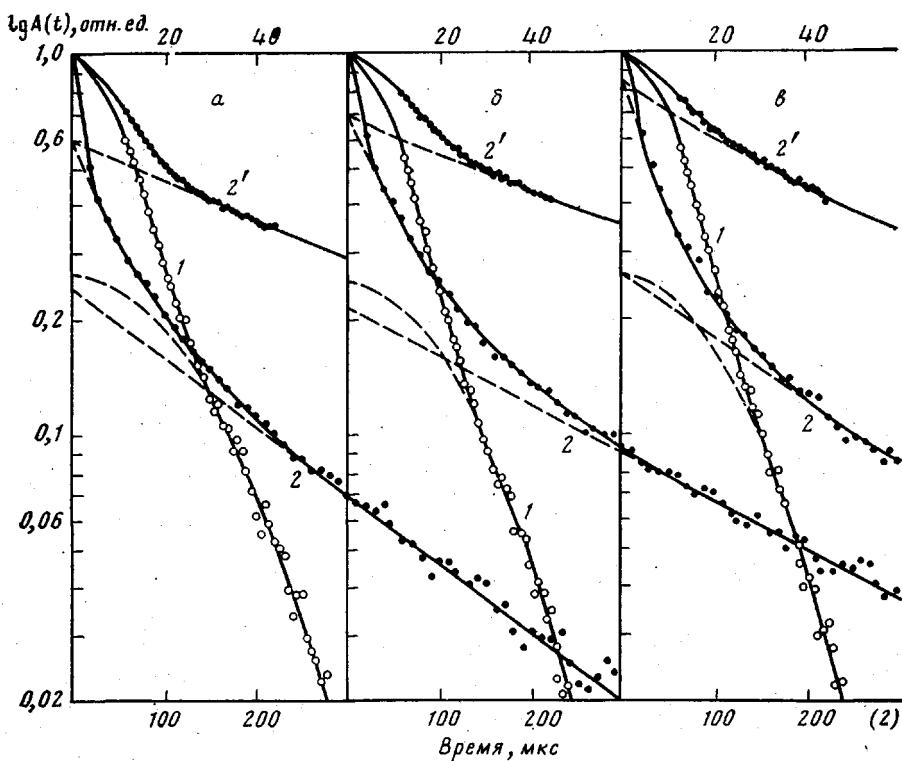


Рис. 1. Сигнал свободной индукции Ф-2М, облученного дозами 20 (а), 200 (б) и 500 Мрад (с) при 20 (1) и 100° (2, 2'). Сплошные линии построены по формулам для  $A_1(t)$  (1) и  $A_2(t)$  (2, 2'). Начальные участки зависимости  $A_2(t)$  (2') даны в более крупном масштабе времени. Параметры кривых приведены в табл. 1. Штриховыми линиями выделены отдельные компоненты ССИ

соответственно для низкотемпературной ( $\sim 20\text{--}40^\circ$ ) и высокотемпературной ( $\sim 80\text{--}120^\circ$ ) областей исследованного диапазона температур. В этих выражениях  $P_a$ ,  $P_\pi$ ,  $P_{kp}$  — доли аморфной промежуточной и кристаллической фаз в структуре образца;  $T_{2a}$ ,  $T_{2\pi}$ ,  $T_{2kp}$  — времена спин-спиновой релаксации соответствующих фаз. Параметры кривых  $A(t)$ , проведенных через экспериментальные точки на рис. 1, приведены в табл. 1. При температурах  $\sim 40\text{--}60^\circ$  и  $\sim 70\text{--}90^\circ$  соответственно происходит изменение

Таблица 1

Параметры сигналов свободной индукции Ф-2М, приведенных на рис. 1

Рисунок	$P_{a_1}$	$T_{2a_1}$ мкс	$ P_{a_1}+P_{kp_1} $	$T_{2\pi_1}, kp_1$ мкс	$P_{a_2}$	$T_{2a_2}$ мкс	$P_{\pi_2}$	$T_{2\pi_2}$ мкс	$P_{kp_2}$	$T_{2kp_2}$ мкс
а	0,26	34,6	0,74	14	0,24	240	0,35	50	0,41	14
б	0,25	30,4	0,75	13	0,21	350	0,48	60	0,31	16
с	0,26	29,7	0,74	14	0,26	260	0,48	40	0,14	14

Таблица 2

Параметры фазовой структуры облученных образцов Ф-2М

Параметр	Значение параметра при дозе облучения, Мрад						
	0	10	20	50	100	200	500
$P_a$	0,27	0,27	0,26	0,22	0,28	0,23	0,25
$P_\pi$	0,30	0,30	0,34	0,35	0,42	0,48	0,61
$P_{kp}$	0,43	0,43	0,40	0,43	0,30	0,29	0,14

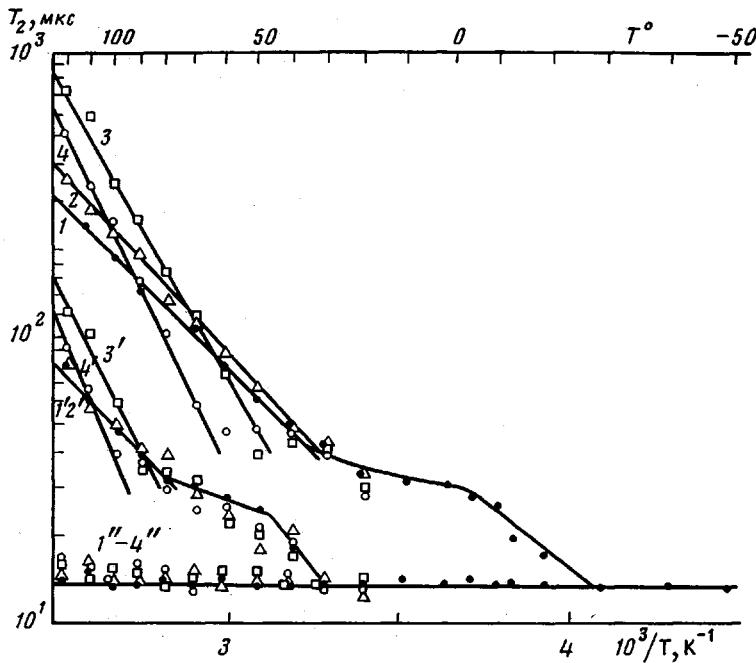


Рис. 2. Температурные зависимости времен спин-спиновой релаксации аморфной (1-4), промежуточной (1'-4') и кристаллической (1''-4'') фаз Ф-2М, облученного дозами 0 (1, 1', 1''), 20 (2, 2', 2''), 200 (3, 3', 3'') и 500 Мрад (4, 4', 4'')

формы сигналов от аморфной и промежуточной фаз от гауссовой к лоренцевой. Величину  $T_2$ , в этом случае определяли как время, в течение которого амплитуда соответствующего сигнала уменьшается в  $e$  раз от своего максимального значения. При этом полагали, что относительные интенсивности компонент ССИ остаются постоянными во всем температурном диапазоне. Таким образом, для всех образцов были определены параметры фазовой структуры  $P_a$ ,  $P_n$ ,  $P_{kp}$  и релаксационные характеристики каждой фазы —  $T_{2a}$ ,  $T_{2n}$ ,  $T_{2kp}$ . Величины  $P_i$  приведены в табл. 2. На рис. 2 представлены температурные зависимости  $T_2$  для некоторых образцов.

Как следует из табл. 2, изменения фазовой структуры при облучении выражаются в первую очередь в том, что с ростом дозы излучения, начиная со 100 Мрад, доля кристаллической фазы в образце сокращается. При этом возрастает доля промежуточной фазы, содержание аморфной фазы остается практически постоянным. На рис. 2 видно, что  $T_2$  различных фаз значительно отличаются как по величине, так и по характеру зависимости от температуры и дозы излучения. Наиболее чувствительным к дозе оказывается релаксационное поведение некристаллических фаз.

Анализ полученных результатов начнем с обсуждения зависимости  $T_2$ , полученных для исходного образца в более широком интервале температур (рис. 2) [8]. Как видно, в исходном образце наблюдаются четыре перехода в  $T_2$  — два в аморфной фазе и два в промежуточной. Это в целом аналогично тому, что наблюдается в частично-кристаллических полимерах, в частности в ПЭ [10–12]. Следовательно, по аналогии можно воспользоваться интерпретацией наблюдавшихся переходов, приведенной в работах [11, 12]. Согласно этой интерпретации, низкотемпературные переходы в  $T_2$ , не сопровождающиеся изменением формы сигнала, являются проявлением локального движения, в котором участвует несколько соседних звеньев цепи. Это так называемые  $\beta_a$ - и  $\beta_n$ -переходы [11]. Установлено, что по ЯМР нельзя различить, совершаются ли в данном случае колебания на большой угол или имеют место полные повороты отдельных участков цепи вокруг фиксированных осей. Одна из вероятных моделей для описания данных переходов — модель диффузии дефектов. Переходы

при  $\sim 30^\circ$  в аморфной и  $\sim 80^\circ$  в промежуточной фазах Ф-2М, когда происходит изменение формы соответствующих сигналов, аналогичны  $\alpha_a$ - и  $\alpha_n$ -переходам в ПЭ. Как установлено в работах [10–12], эти переходы связаны с началом движения цепи общего характера и хорошо описываются моделью изотропного вращения. Температура перехода, определенная в точке пересечения прямой, проведенной по линейному участку зависимости  $\lg T_2$  от обратной температуры, и горизонтальной прямой, соответствующей значению  $T_c$  на плато, может быть принята за температуру стеклования  $T_c$  данной фазы, измеренную на частоте  $10^4$ – $10^5$  Гц.

Проявление указанных переходов в спин-спиновой релаксации ПВДФ уже наблюдалось в работе [13]. Ее авторы релаксацию всей некристаллической части полимера описывают одним временем  $T_2$ . При таком описании им удалось выделить в аморфной фазе только три перехода —  $\gamma$ ,  $\beta$  и  $\beta'$ . При сопоставлении температур переходов, полученных нами для исходного образца при детальном анализе ССИ, с приведенными в работе [13], обнаружено, что  $\beta_a$ - и  $\alpha_n$ -переходы по своему положению соответствуют переходам  $\gamma$  и  $\beta'$ ;  $\beta_n$ - и  $\alpha_a$ -переходы, вероятно из-за их близости, не разрешены в работе [13] и наблюдаются как один  $\beta$ -переход. Интерпретация соответствующих переходов, данная авторами работы [13], в целом близка к изложенной здесь интерпретации переходов в ПЭ. Интересно отметить, что авторы этой работы связывают  $\beta$ - и  $\beta'$ -переходы (в наших обозначениях это  $\alpha_a$  и  $\alpha_n$ ) с началом развитого движения в различных по степени упорядоченности и подвижности областях аморфной фазы, хотя и не выделяют в общем ССИ сигналов, соответствующих данным областям. Оценки, сделанные ими на основании данных работы [14], показывают, что в образце ПВДФ со степенью кристалличности  $\sim 50\%$  доля этих областей составляет соответственно  $\sim 30$  и  $20\%$ . Если обратиться к табл. 1, можно видеть, что значения  $P_a$  и  $P_n$  исходного образца хорошо согласуются с этими величинами. Таким образом, проведенный детальный анализ ССИ позволяет разделить вклады в спин-спиновую релаксацию от упомянутых областей, в данном случае выступающие как аморфная и промежуточная фазы.

Как уже говорилось, подвижность некристаллических фаз оказывается наиболее чувствительной к дозе излучения. Из рис. 2 видно, что наибольшие изменения наблюдаются в области  $\alpha$ -перехода; при увеличении дозы излучения увеличиваются температура перехода  $T_c$  и наклон линейного участка зависимости  $\lg T_{2a,n}$  от обратной температуры. Полагая, что  $T_2$  на этом участке описывается выражением  $T_2 \sim \exp(-E_a^*/kT)$ , можно в качестве параметра, характеризующего наклон, взять кажущуюся энергию активации  $E_a^*$ . Значения  $E_a^*$  и  $T_c$  аморфной и промежуточной фаз для изученных образцов приведены в табл. 3. Увеличение энергии активации различных процессов при  $\gamma$ -облучении полимеров наблюдалось в ряде работ [2, 15] и формально может быть объяснено различными причинами. Однако хорошо известно, что кажущаяся энергия активации  $E_a^*$ , определенная по  $T_2$ , зависит от многих факторов и часто не является прямой энергетической характеристикой молекулярных процессов. Истинная энер-

Таблица 3

Температуры  $\alpha$ -переходов  $T_c$ , кажущиеся энергии активации  $E_a^*$  и параметры ширины  $\delta$  спектров времен корреляции облученных образцов Ф-2М

Параметр	Значение параметра при дозе облучения, Мрад						
	0	10	20	50	100	200	500
$T_c^\circ$	34	32	31	35	44	46	61
$T_c^\circ$	76	73	76	80	83	83	95
$E_a^*$ , кДж/моль	23,0	23,0	24,3	25,9	30,1	39,8	49,0
$\delta$	0,51	0,51	0,53	0,56	0,62	0,75	0,84

гия активации  $E_a$  определяется, как правило, на основе релаксационных измерений в широком интервале частот. Такие измерения выполнены для исходного ПВДФ [16]. Величина энергии активации  $E_a$ , оцененная по этим данным для  $\alpha$ -переходов, составляет 63–67 кДж/моль. В то же время, как следует из табл. 3,  $E_a^*$  для исходного образца составляет лишь 23 кДж/моль. Такое различие  $E_a^*$  и  $E_a$  характерно для большинства полимеров и, как установлено в ряде работ [17–19], может быть объяснено наличием спектра времен корреляции молекулярного движения. Как показано в работах [18, 19], для описания ядерной релаксации наиболее адекватной является спектральная функция Фуосса – Кирквуда [20]. В этом случае энергия активации  $E_a^*$ , измеренная по  $T_2$ , связана с истинной энергией активации  $E_a$  соотношением  $E_a^*/E_a = \delta/(2-\delta)$ , где  $\delta$  – параметр, характеризующий ширину распределения. Допуская справедливость такого подхода, получим для  $\alpha$ -переходов исходного образца  $\Phi\text{-M}$   $\delta \approx 0,5$ , что близко к величинам  $\delta$  для  $\alpha$ -переходов в некристаллических областях ПЭ и ПЭТФ [11].

Значения  $\delta$ , определенные таким образом для всех исследованных образцов, приведены в табл. 3. Видно, что при увеличении дозы излучения  $\delta$  возрастает, приближаясь к единице. Это свидетельствует о значительном сужении спектра времен корреляции.

Как установлено в ряде исследований, основным процессом, происходящим при облучении ПВДФ в вакууме, является сшивание макромолекул [2–7]. Совокупность полученных нами данных подтверждает этот вывод. Как следует из табл. 2, материал разрушающихся кристаллитов переходит в промежуточную фазу. Из сравнения соответствующих значений  $T_2$  можно заключить, что молекулярная подвижность в этой фазе выше, чем в оставшейся части кристаллической фазы, но ниже, чем в аморфной. Наряду с этим (по мере увеличения дозы излучения) происходит общее для некристаллических фаз снижение подвижности, что выражается в увеличении их  $T_c$ . Такое поведение согласуется с предположением о том [3], что дефектами кристаллической структуры, накопление которых приводит в конечном счете к разрушению кристаллитов ПВДФ, являются сшивки. В противном случае, если бы основным результатом воздействия  $\gamma$ -излучения на полимер был обрыв цепей, наблюдалось бы либо увеличение (или, во всяком случае, постоянство) доли кристаллической фазы вследствие так называемого радиационного отжига [3], либо увеличение подвижности в некристаллических областях полимера из-за уменьшения средней ММ. Интересно отметить, что значение  $T_{2\text{кр}}$  в образце, облученном до максимальной дозы и содержащем  $\sim 15\%$  кристаллической фазы, практически равно  $T_{2\text{кр}}$  исходного образца. Этот факт, на наш взгляд, поддерживает гипотезу, высказанную в работе [7], о возможности миграции дефектов, индуцируемых излучением в объеме кристаллита, к его границе, благодаря которой в мелких кристаллитах сохраняется достаточно высокая упорядоченность.

Сшивание ведет к сокращению свободной длины макромолекулы и обеднению ее конформационного набора. Этим объясняется повышение  $T_c$  некристаллических фаз [21] и, возможно, сужение спектра времен корреляции молекулярного движения. Следует отметить, что величины  $\delta$ , близкие к единице, не характерны для полимеров. Не исключено, что реальное сужение спектра лежит в гораздо меньших пределах, а увеличение  $E_a^*$  отражает изменение структуры некристаллических фаз, при котором больший вклад в релаксацию начинают давать движения с большей энергией активации. Вопрос о соотношении этих процессов, вероятно, может быть решен в рамках метода ЯМР при изучении спин-решеточной релаксации.

Проведенные исследования показывают, что радиационные изменения затрагивают все структурные фазы образца. При этом ситуация до некоторой степени аналогична наблюдающейся в сплошных стеклюющих полимерах [21]. В данном случае сшивки также играют двоякую роль. С одной стороны, в результате их накопления происходит разрыхление кристаллической структуры, ослабление межмолекулярных взаимодействий.

вий и увеличение подвижности кристаллических цепей. Это приводит к росту фазы, которая идентифицируется нами как промежуточная. С другой стороны, сшивание макромолекул препятствует развитию движения в наиболее подвижной части образца — аморфной фазе.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М.: Изд-во иностр. лит. 1962, с. 332.
2. Савии А. Г., Вайсберг С. Э., Карпов В. Л. Пласт. массы, 1972, № 2, с. 3.
3. Космынин Б. П., Гальперин Е. Л. Высокомолек. соед. А, 1872, т. 14, № 7, с. 1603.
4. Берлянт С. М., Гавловский А. А., Карпов В. Л. Высокомолек. соед. Б, 1973, т. 15, № 2, с. 120.
5. Гальперин Е. Л., Космынин Б. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2556.
6. Ильчева З. Ф., Словохотова Н. А., Ахведиани И. Г. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 1, с. 209.
7. Callens A., DeBatist R., Eersels L. In: Internal Frict. and Ultrasonic Attenuat. Solids. Proc. 6th Internat. Conf. Tokyo, 1977, p. 295.
8. Темников А. Н., Федотов В. Д., Логунов В. М., Финкель Э. Э. Высокомолек. соед. А, 1983, т. 25, № 5, с. 1086.
9. Кадиевский Г. М., Чернов В. М., Агишев А. Ш., Федотов В. Д. В кн.: Тр. Казан. пед. ин-та, 1975, вып. 5, с. 73.
10. Федотов В. Д., Абдрашитова Н. А. Высокомолек. соед. А, 1979, № 21, № 10, с. 2275.
11. Федотов В. Д. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1980.
12. Fedotov V. D. In: Thesis Schultagung HF-Spektroskopie an Polymeren, 1983.
13. McBrierty V. Y., Douglass D. C., Weber T. A. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1976, v. 14, № 7, p. 1271.
14. Nakagawa K., Ishida Y. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1973, v. 11, № 11, p. 2453.
15. Slichter W. P., Mandell E. R. J. Phys. Chem., 1958, v. 62, № 3, p. 334.
16. Kakutani H. J. Polymer Sci A-2, 1970, v. 8, № 7, p. 1977.
17. Григорьев В. П., Маклаков А. И. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 11, с. 2576.
18. Чернов В. М., Федотов В. Д. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 4, с. 932.
19. Чернов В. М. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: КГУ, 1980.
20. Fuoss R. M., Kirkwood J. G. J. Amer. Chem. Soc., 1941, v. 63, № 2, p. 385.
21. Перепечко И. И. Введение в физику полимеров. М.: Химия, 1978, с. 220.

Казанский химико-технологический  
институт им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
18.V.1984

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт кабельной промышленности

#### INFLUENCE OF $\gamma$ -IRRADIATION ON THE PHASE STRUCTURE AND MOLECULAR MOBILITY OF MODIFIED POLYVINYLDENE FLUORIDE

Temnikov A. N., Fedotov V. D., Logunov V. M.

#### Summary

Three-component analysis of signals of NMR free induction of fluoroplast F-2M samples subjected to  $\gamma$ -irradiation of 10-500 Mrad doses has been performed in the 20-120° range. The content of amorphous, intermediate and crystalline phases was determined, and the temperature dependences of times of spin-spin relaxation for each phase were obtained. The results pointed out the predominance of the crosslinking process during irradiation of F-2M.