

УДК 541.64:536.4

ТЕРМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Брискман Б. А., Розман С. И.

Исследовали влияние облучения γ -квантами ^{60}Co и электронами на теплопроводность, плотность и коэффициент линейного термического расширения ПТФЭ. Предложен механизм радиационных изменений свойств ПТФЭ на основе анализа поведения кристаллической и аморфной фаз.

Влияние облучения на термические характеристики ПТФЭ как модельного частично-кристаллического полимера рассматривали в работах [1, 2] для теплопроводности λ , в работах [1–3] – для плотности ρ , в работах [1, 2, 4–6] – для кристалличности. Облучение проводили γ -квантами ^{60}Co на воздухе при мощности дозы от 3,6 до 24 Гр/с и температуре, близкой к 20° . Данные о термическом расширении облученного ПТФЭ нам не известны. Отмечалось [3], что между облучением на воздухе и в вакууме нет существенных отличий (для цилиндрических образцов диаметром 13 и высотой 50 мм).

Как известно, кристалличность ПТФЭ растет при облучении даже небольшими дозами в противоположность, например, ПЭ и ПП. Это можно объяснить тем, что в процессе радиационной деструкции фрагменты молекул «подстраиваются» друг к другу, образуя небольшие кристаллиты. Поскольку плотность таких кристаллитов выше, чем плотность аморфной фазы, с облучением значения λ и ρ должны возрастать. Однако если в работе [2], где облучение проводили до поглощенной дозы $D \sim 1,3$ МГр, действительно зафиксировано монотонное повышение плотности и теплопроводности ПТФЭ, то в работе [1] при облучении до $D = 1,9$ МГр значения λ уменьшаются (на $\sim 8\%$ по сравнению с исходными величинами), хотя ρ продолжает повышаться. Монотонный рост плотности зарегистрирован и в работе [5] до $D = 1$ МГр. В работе [4], где облучение вели до $D = 9,4$ МГр, кристалличность измеряли методом рентгеноструктурного анализа и косвенно оценивали методом ЯМР. Установлено, что до $D \sim 3$ МГр кристалличность ПТФЭ растет с 65% для исходного образца до $\sim 88\%$, а затем монотонно снижается до 81%. Подобным образом ведет себя кристалличность ПХТФЭ (остается неизменной ($\sim 86\%$) до $D = 2$ МГр, а затем уменьшается до 75% при $D = 6$ МГр). В работе [3] плотность ρ , измеренная в диапазоне -80 – $+40^\circ$, увеличивалась с D до $D = 1$ МГр на ~ 4 – 5% . Однако при $D = 2,9$ МГр уже наблюдается небольшое снижение ρ , а при $D = 8,9$ МГр плотность падает на 2–2,5% по сравнению с ее максимальным значением.

Причиной снижения плотности и теплопроводности ПТФЭ при больших D могут являться как снижение кристалличности X , так и образование макроструктурных дефектов (пор) вследствие выделения газообразных продуктов радиолиза. В работе [4] спад X связывают с разупорядочиванием кристаллитов. Данные ЯМР подтверждают рост свободы движения полимерных цепей в кристаллической фазе. В работе [3] оценивали возможность снижения плотности из-за выделения фтора при радиолизе (при сохранении размеров образца). Радиационно-химический выход G фтора принимали равным 0,6. Для двух образцов при $D = 2,9$ и 8,9 МГр расчетное снижение плотности при условии полного выхода фтора из образца

составило $\sim 0,7$, а действительное изменение $\sim 1,6\%$. Кроме того, значение $G=0,6$, по-видимому, завышено. По современным оценкам оно ближе к 0,1, что соответственно существенно снижает величину оцениваемого эффекта. В то же время отмеченное в работе [1] снижение λ при продолжающемся росте значений ρ указывает на отсутствие прямой корреляции λ и X при облучении ПТФЭ.

В настоящей работе предпринято исследование влияния облучения на теплопроводность, плотность и коэффициент линейного термического расширения β ПТФЭ для выяснения специфики воздействия таких параметров, как температура облучения T_0 , мощность поглощенной дозы P в широком диапазоне температур измерения T_π и поглощенных доз и уточнения механизма радиационных изменений при больших дозах облучения.

Облучение проводили на воздухе γ -квантами ^{60}Co при $P=3$ Гр/с и $T_0=30^\circ$ до дозы 3 МГр, а также ускоренными электронами с энергией 9 МэВ при $P=170$ Гр/с ($T_0=120^\circ$) и 500 Гр/с ($T_0=180^\circ$). При облучении электронами по условиям эксперимента значения D составили 1 и 1,4 МГр в первом случае и 1, 2 и 3 МГр – во втором.

Измерения λ выполняли на приборе ИТ- λ -400 в интервале температур $-105 - +275^\circ$. Суммарная погрешность ε при этом составляла 6%. Снижение величины ε по сравнению с паспортными данными прибора ($\varepsilon=10\%$) и уменьшение нижнего температурного предела на 25° было достигнуто путем усовершенствования методики градуировки и эксплуатации прибора, как это описано в работе [7].

Плотность ρ измеряли методом гидростатического взвешивания в динамическом режиме [8]. Значения β определяли графическим дифференцированием кривой $1/\rho=f(T)$ в предположении изотропности ПТФЭ.

На рис. 1 представлена зависимость λ от D для трех значений T_0 (трех значений P). Параметром служила температура измерения T_π . Во всем температурном диапазоне при $T_0=30^\circ$ значения λ повышаются с D до 0,5–1 МГр, остаются практически неизменными в интервале $D=1-2$ МГр и спадают при $D=3$ МГр на 4–13% до значений, примерно совпадающих с исходными.

Повышение T_0 до 120° ($P \leq 170$ Гр/с) привело к снижению значений λ для всех T_π на 6–12% по сравнению с λ для $T_0=30^\circ$, причем это снижение максимально при низких температурах.

Дальнейшее повышение T_0 до 180° ($P \leq 500$ Гр/с) приводит к более резкому падению λ с дозой облучения от 1 до 3 МГр (в среднем на 17%), причем если при $D=1$ МГр значения λ для $T_0=30$ и 180° практически совпадают, то при $D=3$ МГр значения λ для $T_0=180^\circ$ лежат существенно ниже во всем интервале T_π .

Приведенные на рис. 1 данные для $T_0=30^\circ$ хорошо согласуются с результатами работы [2], где облучение велось до $D=1,3$ МГр.

На рис. 2 представлена зависимость ρ от D для двух значений $T_0=30$ и 180° . Как видно, при $T_0=30^\circ$ основной рост ρ приходится на диапазон $D=0-0,5$ МГр. Начиная с $D=1$ МГр изменение ρ практически прекращается, при $D=3$ МГр снижение ρ по сравнению с $D=1$ МГр составляет 0,3–0,4%. При $T_0=180^\circ$ изменение ρ при $D>1$ МГр существенно заметнее: в интервале $-50 - +180^\circ$ среднее снижение ρ при $D=3$ МГр составляет 1–4%. Необходимо отметить, что кривые $\rho=f(D)$ для $T_0=180^\circ$ при низких температурах лежат выше соответствующих кривых для $T_0=30^\circ$. Данные для $T_0=120^\circ$ при $D=1$ МГр совпадают с данными для $T_0=30^\circ$.

На рис. 3 приведены зависимости ρ от температуры измерения T_π для $T_0=30^\circ$. Наиболее интересно нарушение монотонности хода ρ с температурой при $T_\pi=20^\circ$ для $D=0$ с последующим смещением температуры перехода для облученных образцов в область пониженных температур. Графическое дифференцирование этих кривых позволило в предположении об изотропности ПТФЭ получить значения β , представленные на рис. 4. Коэффициент β в общем уменьшается с ростом D и проходит через максимумы при температуре T_{π_1} , зависящей от D . Значения T_{π_1} (основной максимум – в числителе) и T_{π_2} (дополнительный максимум – в знаменателе) в зависимости от D для $T_0=30^\circ$ таковы:

$D, \text{ МГр}$	0	0,05	0,2	1–3
T_{π}°	24/31	14/34	-2/-	-8/-

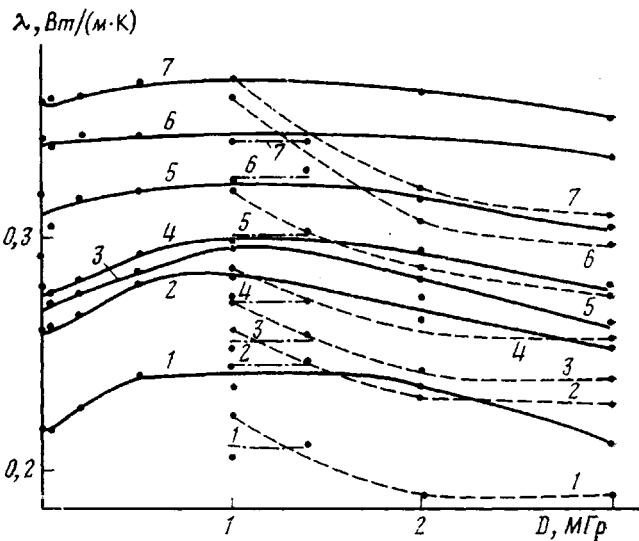


Рис. 1. Зависимости коэффициента теплопроводности λ от поглощенной дозы облучения D при $T_u=-100$ (1), -50 (2), 0 (3), 50 (4), 100 (5), 150 (6) и $200-250^\circ$ (7). Сплошные линии – облучение γ -квантами при $T_0=30^\circ$, штриховье и штрихпунктирные – облучение электронами при $T_0=180$ и 120°

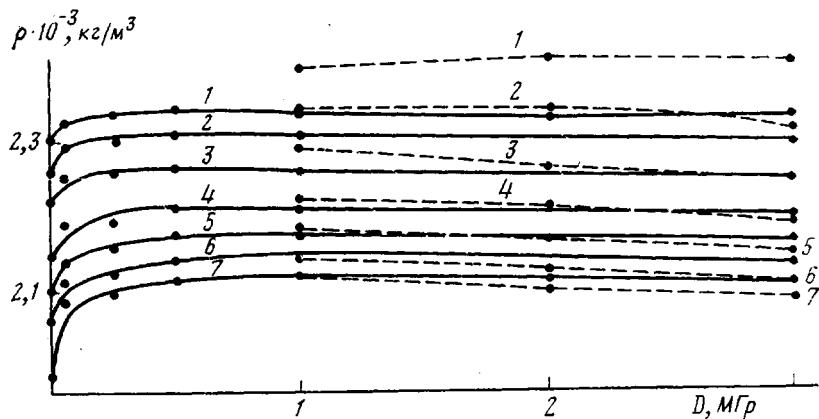


Рис. 2. Зависимости плотности ρ от поглощенной дозы облучения D при $T_u=-100$ (1), -50 (2), 0 (3), 50 (4), 100 (5), 150 (6) и 180° (7)

С увеличением D амплитуда основного максимума снижается. Дополнительный максимум β при $D>0,05$ МГр не наблюдался. Для $D=3$ МГр при $T_0=180^\circ$ β в интервале $T_u=-100\div-50^\circ$ находится в пределах $(35-25)\cdot10^{-5}$ К $^{-1}$, а затем спадает до значений, соответствующих кривой $D=3$ МГр для $T_0=30^\circ$ (рис. 4, кривая 4). Максимум β в этом случае смещается в район $T_u=-20^\circ$.

В первую очередь рассмотрим механизм фазовых переходов, наиболее резко проявившихся в поведении коэффициента β . По-видимому, впервые такой переход был обнаружен в работе [9] при измерении теплоемкости ПТФЭ. Острый пик начинался с 19° . В работе [10] было обнаружено снижение ПТФЭ при 20° , что связывали с переходом первого рода в кристаллической фазе при 19 и 30° . Аналогичные результаты были получены в работе [11] при измерении теплоемкости и λ , причем кривые $\lambda=f(T)$ указывали на резонансный характер поведения полимера. Для первого перехода (при 19°) характерен «фононный» резонанс, а для второго перехода (при 30°) – антирезонанс. В работе Перепечко [12] первый пик трактуется как фазовый переход первого рода, заключающийся в изменении типа элементарной ячейки от триклинической к гексагональной вследствие из-

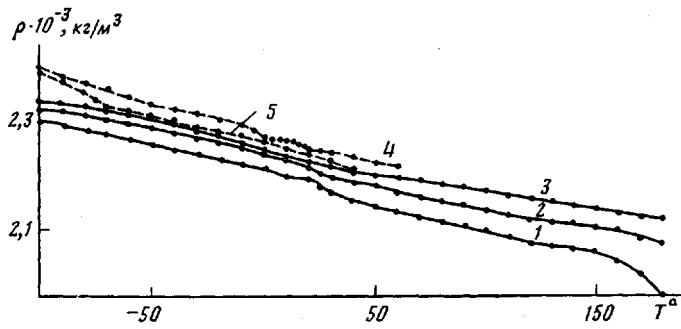


Рис. 3. Зависимости плотности ρ от температуры измерения T_n . Сплошные кривые – облучение γ -квантами при $T_0=30^\circ$. Поглощенная доза $D=0$ (1), 0,05 (2) и 1 МГр (3). Штриховые линии – облучение электронами при $T_0=180^\circ$, $D=1$ (4) и 3 МГр (5)

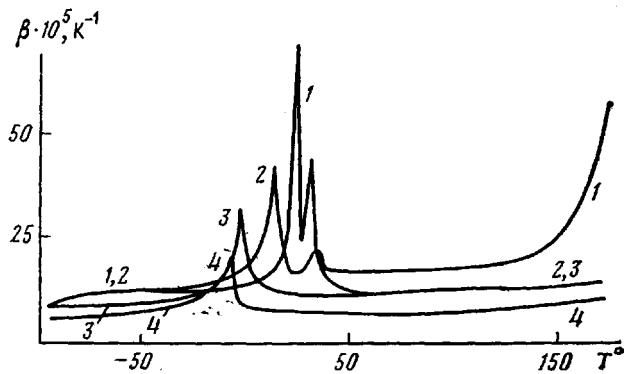


Рис. 4. Зависимость коэффициента линейного термического расширения β от температуры измерения T_n при $D=0$ (1), 0,05 (2), 0,2 (3) и 1–3 МГр (4)

менения конформации цепи, и относится к типу «ориентационного плавления». Выше 30° конформации макромолекул перестают быть регулярными.

Имеются данные о снижении T_{n1} при облучении ПТФЭ. Так, в работе [1] при измерении λ показано, что $D=0,05$ МГр сдвигает T_{n1} на 1° , а $1,9$ МГр – на 14° . В работе [3] $D \sim 0,1$ МГр соответствует $T_{n1}=18^\circ$, $D \sim 0,9$ МГр – 12° , а при $D=9$ МГр $T_{n1}=-33^\circ$ (по измерениям плотности). Какие-либо объяснения такому характеру смещения T_{n1} не даются.

Следует указать, что на приведенных нами в работе [8] зависимостях $\beta=f(T)$ для необлученного ПТФЭ указанные переходы отсутствуют, что связано, по-видимому, с высокой скоростью нагревания ($1-1,5$ град/мин). В настоящей работе мы снизили скорость нагревания образцов до $0,1-0,2$ град/мин. Такое влияние скорости нагревания свидетельствует о релаксационном характере колебаний вокруг оси цепи при изменении ее конформации.

Снижение T_n и амплитуды пиков при облучении, возможно, связано с иным типом элементарной ячейки кристаллической фазы, образующимся при подстройке фрагментов деструктирующей аморфной фазы. Такое предположение должно быть проверено при рентгеноструктурном анализе облученного ПТФЭ. Переходы в λ нами не обнаружены из-за дискретного характера измерений, обеспечиваемых аппаратурой (шаг 25°).

Уменьшение β с ростом D связано, очевидно, с ростом кристалличности ПТФЭ, поскольку для аморфной фазы значения β должны быть выше. В работе [13] при измерениях β необлученных образцов ПТФЭ с различной исходной плотностью обнаружено, что с ростом аморфной фазы β линейно увеличивается.

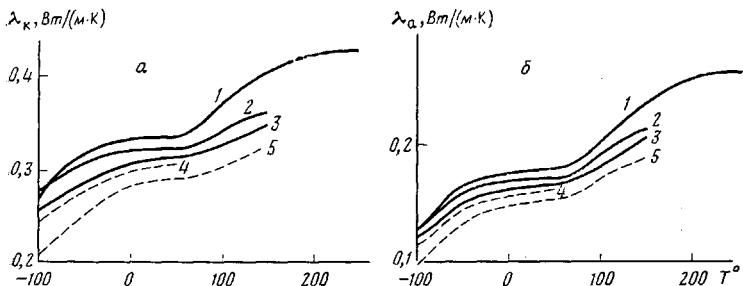


Рис. 5. Зависимости коэффициента теплопроводности кристаллической (а) и аморфной фаз (б) от температуры измерения T_{ii} . Сплошные линии – облучение γ -квантами при $T_0=30^\circ$ и $D=0$ (1), 0,05–1 (2) и 3 МГр (3). Пунктир – облучение электронами при $T_0=180^\circ$ и $D=1$ (4) и 3 МГр (5).

Вернемся к природе радиационных изменений в теплопроводности и плотности полимера при больших дозах облучения. Для этого выясним по-разному зависимости теплопроводности λ_a , λ_k и плотности ρ_a и ρ_k кристаллической и аморфной фаз ПТФЭ от D и температуры. Значения λ_k и λ_a необлученного ПТФЭ приведены в работе [14], они получены с использованием экспериментальных значений λ для двух образцов ПТФЭ с различной плотностью (2140 и 2180 кг/м³). Однако близость значений плотности привела, по-видимому, к ненадежному определению температурной зависимости λ_k (λ_k проходит через максимум при $\sim 140^\circ$, а λ_a монотонно растет). Дело в том, что длина свободного пробега фононов в кристаллических полимерах типа ПП, ПЭТФ, ПТФЭ [15] сопоставима с расстоянием между отдельными атомами, что определяет качественно подобный ход температурной зависимости λ_a и λ_k . По данным работы [14], при $\sim 20^\circ$ $\rho_a=2000$, $\rho_k=2300$ кг/м³, связь между плотностью и массовой степенью кристалличности X имеет линейный характер

$$\rho=2000+300X \quad (1)$$

Значения ρ_a и ρ_k связаны между собой соотношением

$$\rho=\rho_k X+\rho_a(1-X), \quad (2)$$

а λ_a и λ_k – либо аналогичным соотношением

$$\lambda=\lambda_k X+\lambda_a(1-X), \quad (3)$$

либо известной формулой Максвелла – Эйкена для двухфазной смеси

$$\lambda=\frac{2\lambda_a+\lambda_k+2X(\lambda_k-\lambda_a)}{2\lambda_a+\lambda_k-X(\lambda_k-\lambda_a)} \cdot \lambda_a \quad (4)$$

Годовский [15] указывает, что для высоких значений кристалличности применение формулы (4) нецелесообразно из-за слишком больших отклонений от расчетной модели. Действительно, в наших расчетах соотношение (3) дало более разумные результаты.

Из модельного анализа для полимеров группы ПП, ПЭТФ, ПТФЭ следует, что теплопроводность с плотностью связана соотношением

$$\frac{\lambda-\lambda_a}{\lambda_a} \approx 5,8 \frac{\rho-\rho_a}{\rho_a} \quad (5)$$

Для расчета температурных зависимостей ρ_k , ρ_a , λ_k , λ_a предлагается следующий подход. С учетом анизотропии теплопроводности кристаллической фазы полимера формула Максвелла – Эйкена принимает вид [15]

$$\frac{\lambda-\lambda_a}{\lambda+2\lambda_a}=X\left(\frac{2}{3}\frac{k_\perp-1}{k_\perp+2}+\frac{1}{3}\frac{k_\parallel-1}{k_\parallel+2}\right), \quad (6)$$

где $k_\perp=\lambda_{k\perp}/\lambda_a \approx 1$; $k_\parallel=\lambda_{k\parallel}/\lambda_a \gg 1$. Здесь $\lambda_{k\perp}$ и $\lambda_{k\parallel}$ – коэффициенты теплопроводности кристаллической фазы полимера в направлении поперек и вдоль

осей цепей. Теоретические оценки дают значения $k_{\parallel}=50$. Обнаружено [15], что для полимеров рассматриваемой группы значения $\lambda_{k_{\perp}}$ практически не зависят от температуры, что, возможно, связано с сильным рассеянием фононов в кристаллитах таких полимеров на дефектах. Последнее может быть обусловлено более сложным строением повторяющихся звеньев в полимерах этой группы. Определив из формулы (1) значение X для неблуженного образца (при 25°) по значениям ρ , из соотношения (5) нашли значение λ_a для той же температуры, равное 0,179 Вт/м·К. Принимая $k_{\parallel}=50$, по формуле (6) нашли значение $k_{\perp}=0,66$. Отсюда $\lambda_{k_{\perp}}=\lambda_a k_{\perp}=0,118$ Вт/м·К. Для ПЭТФ, принадлежащего к той же группе полимеров, $\lambda_{k_{\perp}}=0,09-0,1$ Вт/м·К [16].

Решение уравнения (6) относительно λ_a дает

$$\lambda_a = \frac{-[\lambda_{k_{\perp}}(X+0,5)-\lambda] + \{[\lambda_{k_{\perp}}(X+0,5)-\lambda]^2 + 2\lambda\lambda_{k_{\perp}}(1-X)\}^{1/2}}{2}, \quad (7)$$

Таким образом, принимая значения $\lambda_{k_{\perp}}$ и X не зависящими от температуры, можно получить $\lambda_a(T)$ из формулы (7), а затем $\lambda_k(T)$ из уравнения (3), $\rho_a(T)$ из уравнения (5) и $\rho_k(T)$ из соотношения (2). Справедливость посылки о независимости X от температуры достаточно надежна, поскольку расчет ведется в области, далекой от температуры плавления ПТФЭ ($T_{пл}=314^{\circ}$). Зависимости λ_a и λ_k от T_i приведены на рис. 5. Значение ρ , ρ_a и ρ_k приведены в табл. 1.

Перейдем к определению зависимости этих величин от D . Имеем пять неизвестных величин: X , λ_a , λ_k , ρ_a , ρ_k . Их связывают уравнения (2), (3) и (5). Уравнение (6) использовать не будем из-за неясности изменения k_{\perp} и k_{\parallel} с дозой. Для решения системы уравнений (2), (3) и (5) были зафиксированы значения ρ_k и ρ_a в связи с наименьшей зависимостью плотности от дозы облучения. Результаты расчета λ_k и λ_a представлены на рис. 5, а значения X для $T_0=30^{\circ}$ — в табл. 2. В знаменателе дроби приведены значения X для $T_0=180^{\circ}$. В последней строке таблицы помещены усредненные значения X .

Анализ полученных результатов показывает, что в диапазоне D до ~0,5–1 МГр ρ и λ ПТФЭ возрастают вследствие увеличения кристалличности полимера. Основная область такого роста 0–0,5 МГр. В диапазоне 0,05–1 МГр расчетные значения λ_a и λ_k практически не изменяются

Таблица 1

Плотность исходного ПТФЭ (кг/м³)

T_i°	ρ	ρ_k	ρ_a	T_i°	ρ	ρ_k	ρ_a
-100	2301	2470	2047	25	2180	2300	2000
-75	2282	2429	2061	50	2150	2269	1971
-50	2261	2393	2063	100	2108	2211	1954
-25	2239	2368	2045	150	2066	2155	1932
0	2220	2345	2033	180	1992	2075	1868

Таблица 2

Массовая кристалличность ПТФЭ

T_i°	X при D (МГр)					
	0	0,05	0,2	0,5	1,0	3,0
-100	60	66	68	70	68/82	67/84
-50	60	70	73	75	74/84	72/76
0	60	70	73	75	73/82	70/69
+50	60	73	76	80	79/88	78/76
+100	60	74	80	87	87/89	86/78
X	60	70	74	77	76/85	75/77

(различия находятся в пределах 1–4%). С дальнейшим увеличением D до 3 МГр ρ и λ уменьшаются, причем тем сильнее, чем выше температура облучения. Поскольку спад кристалличности (при $T_0=30^\circ$) в этом диапазоне D очень мал, наиболее логично предположить, что основной причиной снижения λ является возникновение макродефектов (пор) в объеме полимера как в кристаллической, так и в аморфной фазах. Это и приводит к снижению λ_a и λ_c . Если бы решающим фактором была радиационная деструкция, то уменьшались бы только значения λ_a . Повышение T_0 приводит к росту радиационно-химического выхода деструкции в аморфной фазе и, следовательно, к ускоренному росту кристалличности (табл. 2). Действительно, при дозе 1 МГр значения X составляют 76% при $T_0=30^\circ$ и 85% при $T_0=180^\circ$. Этим объясняются повышенные значения плотности (рис. 2) при $T_0=180^\circ$. Однако, по-видимому, в этом случае резко ускоряется также образование пор, что приводит к большему снижению λ_c и λ_a (рис. 5). Возможно, максимум X при $T=180^\circ$ приходится на дозы <1 МГр, на что указывает поведение кривых $\lambda=f(D)$ (рис. 1).

Резкий спад кристалличности, обнаруженный в работе [4] в интервале $D=3-9,4$ МГр при $T_0=30^\circ$, в нашем случае при $T_0=180^\circ$ смещается в область $D=1-3$ МГр. Это может быть связано с ускорением процесса деполимеризации при высоких температурах облучения, что приводит к аморфизации ПТФЭ в силу образования более разветвленного полимера. Косвенно подтверждает это резко сниженная механическая прочность образцов ПТФЭ, облученных при $T_0=180^\circ$.

Литература

1. Hsu K. L., Kline D. E., Tomlinson J. N. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 11, p. 3567.
2. Бондарев В. Д., Брикман Б. А., Савина В. П. Пласт. массы, 1973, № 7, с. 7.
3. Licht W. R., Kline D. E. J. Polymer Sci. A, 1964, v. 2, № 12, p. 4673.
4. Peffley W. M., Honnold V. R., Binder D. J. Polymer Sci. A, 1966, v. 4, № 3, p. 977.
5. Ferse A., Koch W., Wuckel L. Kolloid-Z., 1967, B. 219, № 1, S. 20.
6. Ferse A., Koch W., Wuckel L. Kolloid-Z., 1968, B. 224, № 1, S. 33.
7. Брикман Б. А., Розман С. И. Измер. техника, 1983, № 2, с. 29.
8. Брикман Б. А., Розман С. И. Инж.-физ. журн., 1982, т. 43, № 2, с. 288.
9. Furukawa G. T., McCoskey R. E., King G. J. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1952, v. 49, № 1, p. 213.
10. Eiermann K., Hellwege K.-H. J. Polymer Sci., 1962, v. 57, № 1, p. 99.
11. Steere R. J. Appl. Polymer Sci., 1966, v. 10, № 5, p. 1673.
12. Перепечко И. И. Свойства полимеров при низких температурах. М.: Химия, 1977, с. 101.
13. Araki Y. J. Appl. Polymer Sci., 1965, v. 9, № 11, p. 3575.
14. Биль В. С., Самардуков Е. В., Гастева Н. Ю., Шонова Р. Н. Тепло- и массоперенос. Минск: Наука и техника, 1968, т. 7, с. 452.
15. Годовский Ю. К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982, с. 73.
16. Choy C. L. Polymer, 1977, v. 18, № 10, p. 984.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
8.X.1984

THERMAL CHARACTERISTICS OF IRRADIATED POLYTETRAFLUOROETHYLENE

Briskman B. A., Rozman S. I.

Summary

The influence of γ -irradiation from ^{60}Co and electrons beam on heat-conductivity, density and coefficient of linear thermal expansion of PTFE has been studied. The mechanism of the irradiation-induced changes of properties of PTFE is proposed basing on analysis of behavior of crystalline and amorphous phases.