

7. Ван-Кревелен Д. В. // Свойства и химическое строение полимеров. М., 1976. 414 с.  
 8. Липатов Ю. С., Матюшов В. Ф., Кроленко А. В., Танцюра Т. П. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 4. С. 850.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
17.XI.1988.

УДК 541.(64+15):536.4

## ВЛИЯНИЕ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Лаврентьев В. В.,  
Гинзбург Б. М., Хамидов Б.

Для конструкционных материалов, эксплуатирующихся в жестких условиях (высокие и низкие температуры, облучение и т. п.) важное значение имеют не только сами величины тепловых констант, но и их изменение в зависимости от внешних воздействий. В работах [1—3] при изучении влияния  $\gamma$ -облучения на структуру и свойства полимеров показано, что облучение сопровождается протеканием процессов деструкции и сшивания цепных молекул, структурирования и т. д. Эти процессы обусловливают изменение ряда физико-механических свойств полимеров. В настоящей работе исследовано влияние радиационного воздействия на структуру и тепловые свойства кристаллической решетки ПТФЭ.

Использовали блочные образцы ПТФЭ толщиной 0,8 и 1,7 мм. Образцы облучали на воздухе и в вакууме ( $10^{-8}$  мм рт. ст.)  $\gamma$ -лучами от источника излучений  $^{60}\text{Co}$  в диапазоне доз  $D=0\text{--}10^9$  рад. Рентгенографические исследования в малых и больших углах рассеяния в сочетании с тепловым воздействием проводили на стандартных установках КРМ-1 и ДРОН-2,0. Во всех исследованиях использовали  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение, фильтрованное никелем. Методика проведения эксперимента описана в работе [4].

На большеугловых рентгенограммах ПТФЭ наблюдается рассеяние от аморфной части и интенсивный кристаллический рефлекс 100 при  $2\theta=17,2$  и  $18,2^\circ$  соответственно. Результаты исследований по определению некоторых параметров структуры и тепловых свойств ПТФЭ приведены в таблице.

Как видно, увеличение  $D$  в интервале  $0\text{--}10^8$  рад не приводит к существенным изменениям в структуре, за исключением некоторого роста степени кристалличности  $C$  образцов. Дальнейшее возрастание  $D$  до  $2\cdot 10^9$  рад

**Некоторые параметры структуры и тепловые коэффициенты ПТФЭ в зависимости от дозы облучения**

| Доза, рад     | $L_K$ , Å | $C_K$ , % | $a$ , Å | $b$ , Å | $c$ , Å | $\rho_K$ , г/см <sup>3</sup> | $T_{пл}^\circ$ |
|---------------|-----------|-----------|---------|---------|---------|------------------------------|----------------|
| —             | 200       | 55        | 5,67    | 5,67    | 19,5    | 2,30                         | 325            |
| $10^5$        | 200       | 55        | 5,67    | 5,67    | 19,5    | 2,30                         | 325            |
| $10^6$        | 200       | 55        | —       | —       | —       | —                            | —              |
| $10^7$        | 200       | 58        | —       | —       | —       | —                            | —              |
| $10^8$        | 200       | 65        | 5,67    | 5,67    | 19,5    | 2,30                         | 325            |
| $10^9$        | 200       | 60        | 5,75    | 5,75    | 19,5    | 2,24                         | 275            |
| $2\cdot 10^9$ | 200       | 55        | 5,76    | 5,76    | 19,5    | 2,23                         | 225            |

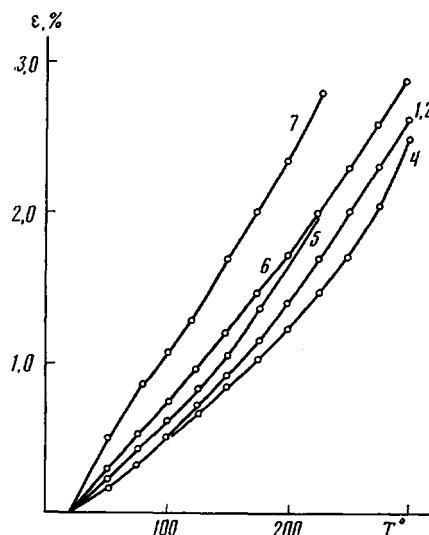


Рис. 1

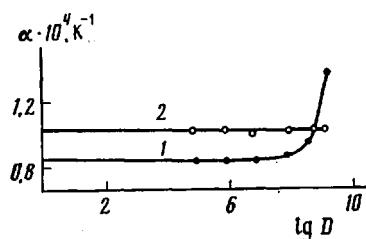


Рис. 2

Рис. 1. Температурные смещения рефлекса 100 ПТФЭ при  $D=0$  (1),  $10^6$  (2),  $10^7$  (3),  $10^8$  (4),  $4 \cdot 10^8$  (5),  $10^9$  (6) и  $2 \cdot 10^9$  рад (7)

Рис. 2. Зависимости термического коэффициента линейного расширения кристаллической решетки (1) и аморфной фазы (2) ПТФЭ от дозы облучения

сопровождается уменьшением  $C$  до значения, соответствующего исходному образцу; ячейка кристаллов остается гексагональной и параметры ячейки изменяются незначительно. При этом плотность кристаллов  $\rho$  падает на  $\sim 3\%$  [5]. Размеры кристаллитов  $L$  во всем диапазоне использованных  $D$  остаются практически неизменными; образцы становятся хрупкими, наблюдается полная потеря деформируемости; температура плавления уменьшается на  $\sim 100^\circ$ . На малоугловых рентгенограммах исходных образцов наблюдается только диффузное рассеяние, интенсивность которого вплоть до  $10^7$  рад не изменяется, а при  $10^8$  рад несколько уменьшается. В дальнейшем с увеличением  $D$  до  $2 \cdot 10^9$  рад интенсивность диффузного рассеяния вновь возрастает до уровня исходного образца. Экстремальное поведение  $C$  и пористости ПТФЭ (увеличение первого и падение второго, и наоборот) в зависимости от  $D$  связано с течением процессов радиационной кристаллизации и сшиванием цепей матрицы; они обусловливают увеличение кристалличности и уменьшение пористости в интервале доз  $0-10^8$  рад; в последующем, при росте  $D$  до  $2 \cdot 10^9$  рад преобладают процессы деструкции цепей в аморфных и кристаллических областях, которые приводят к уменьшению  $C$  до значения, характерного для исходного образца, и увеличению пористости. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с результатами работы [6].

На рис. 1 и 2 представлены температурные смещения рефлекса 100  $\varepsilon=f(T)$  и зависимости относительного изменения термических коэффициентов линейного расширения решетки  $\alpha$  от  $D$ . Из рисунков видно, что изменения  $\varepsilon$  ( $T, D$ ) и  $\alpha$  ( $D$ ) становятся существенными в диапазоне  $D=-10^8-2 \cdot 10^9$  рад. При этом необходимо отметить, что для аморфной фазы рост  $D$  не влияет на ход зависимости  $\varepsilon$  ( $T$ ) и величина  $\alpha_a=(1,05 \pm 0,05) \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$ . Здесь следует отметить, что результаты исследований образцов, подвергнутых облучению на воздухе и в вакууме, идентичны. Явление увеличения  $\alpha$  с ростом  $D$  показывает, что накопление скрытой энергии при поглощении ионизирующего излучения веществом обуславливает развитие не только процессов сшивания, но и деструкции, охватывающих цепные молекулы в аморфных и кристаллических участках, способствует увеличению количества микроразрывов (дефектов) в решетке вдоль определенных кристаллографических направлений, ухудшению порядка в них и т. д.; эти процессы, по-видимому, приводят к некоторому разрыванию структуры кристаллических областей.

**Явление изменения  $\alpha$  в зависимости от дозы облучения характерно для всех полимеров, и оно происходит в них по-разному [4], учет его очень важен в практической технологии и материаловедении.**

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Фторполимеры/Под ред. Уолла Л. М., 1975. 448 с.
2. Бовей Ф. Действие ионизирующих излучений на природные и синтетические полимеры. М., 1959. 295 с.
3. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры. М., 1962. 522 с.
4. Туйчиев Ш., Кузнецова А. М., Мухаммадиева А. М. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 5. С. 375.
5. Гальперин Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 6. С. 1265.
6. Бриксман Б. А., Розман С. И. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1246.

Душанбинский государственный  
педагогический институт  
им. Т. Г. Шевченко  
Таджикский государственный университет  
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию  
24.XI.1988