

8. Bolton K., Lister D. G., Sheridan J. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. II. 1974. V. 70. № 1. P. 113.
9. Вилков Л. В., Мастрюков В. С., Садова Н. И. Определение ионометрического строения молекул. Л., 1978. С. 224.
10. Макушка Р. Ю., Байрас Т. И., Шульц Ю. К., Болотан А. Б., Роганова З. А., Смоленский А. Л. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 567.
11. Громов В. Ф., Хомиковский П. М. // Успехи химии. 1979. Т. 46. № 11. С. 1943.

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

Поступила в редакцию  
27.09.88

УДК 541.64:536.6:539.26

**Б. А. Брискман, В. Н. Рогова, В. Я. Дударев,  
А. И. Нойфех**

## **ИССЛЕДОВАНИЕ КРИСТАЛЛИЧНОСТИ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОСТРУКТУРНОГО АНАЛИЗА И ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ СКАНИРУЮЩЕЙ КАЛОРИМЕТРИИ**

При исследовании кристаллической структуры ПТФЭ методом рентгеноструктурного анализа происходит облучение образцов дозами 0,1–1 кГр рентгеновского излучения в зависимости от экспозиции. Облучение ПТФЭ малыми дозами как рентгеновского, так и  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  приводит к существенному росту кристалличности, регистрируемому ДСК, но не рентгеновским методом. Полагают, что причиной наблюдаемого различия является регистрация методом ДСК только термодинамически стабильных кристаллов, а рентгеновским методом – суммарного отклика от кристаллической и паракристаллической фаз.

Использование методов рентгеноструктурного анализа (РСА) и ДСК для определения кристаллической структуры и степени кристалличности различных, в частности полимерных, материалов традиционно. Нами оба метода применялись одновременно при исследовании радиационных эффектов в ПТФЭ. Сопоставление полученных результатов привело к неожиданным выводам, что является предметом нашего сообщения.

Исследовали пленку фторпласта-4 (ГОСТ 10007-80) толщиной 100 и 50 мкм. Пленку облучали  $\gamma$ -квантами  $^{60}\text{Co}$  при мощности поглощенной дозы 6 Гр/с вплоть до дозы 300 кГр при 333 К (здесь и далее значения поглощенных доз даются для воды). Степень кристалличности методом РСА определяли на рентгеновской установке ДРОН-2 при рассеянии  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения в области больших углов в режиме съемки  $U=30$  кВ,  $I=30$  мА. Для уменьшения влияния текстуры пленки степень кристалличности определяли в условиях непрерывного вращения образца в его собственной плоскости. Степень кристалличности методом ДСК определяли в калориметре ДСМ-2 при скорости сканирования 12,5 К/мин. Теплоту плавления  $\Delta H$  исходного ПТФЭ принимали равной 82 Дж/г [1]. Эта величина рекомендована для банка данных макроскопических термодинамических свойств линейных макромолекул, будучи ниже значения  $\Delta H$ , полученного в работе [2], на 24% и выше значения  $\Delta H$ , рекомендуемого в работе [3], на 23%.

По многочисленным литературным данным, значения кристалличности образцов ПТФЭ составляют 50–90% [4, 5]. По данным работы [1], для образцов ПТФЭ различной ММ степень кристалличности, определенная методом ДСК, составила 33–66%, а для образцов с  $M > 10^7$  – ~100% (методы РСА, ИК-спектроскопии и ЯМР).

Для наших исходных образцов были получены следующие значения массовой степени кристалличности  $X=26$  (метод ДСК) и 68% (метод РСА). Указанное различие (в ~2,6 раза) потребовало детальной провер-

ки надежности результатов эксперимента. Во-первых, измерения  $X$  тех же образцов были повторены<sup>1</sup> в калориметре «Perkin — Elmer» и полностью воспроизвели данные, полученные на калориметре ДСК-2. Во-вторых, исходя из плотности кристаллической фазы  $\rho_k = 2,30 \text{ г/см}^3$  [4], в рамках двухфазной модели полимера значения  $X$  можно определять из соотношения

$$\rho = 2,0 + 0,3X,$$

приведенного для ПТФЭ в работе [6] и подтвержденного в работах [4, 7]. Полученное нами для пленки при 293 К значение  $\rho = 2,08 \text{ г/см}^3$  соответствует  $X = 27\%$ , что совпадает с  $X$ , измеренным методом ДСК.

Затем было проведено облучение образцов дозами 10, 30, 100 и 300 кГр  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  с последующим определением степени кристалличности. Результаты измерений представлены на рис. 1. Как видно, начиная с дозы 10 кГр значения  $X$ , полученные двумя методами, совпадают. Таким образом, облучение дозой 10 кГр практически не изменяет значения  $X$  (метод РСА) и увеличивает значения  $X$  (метод ДСК) с 26 до  $\sim 75\%$ . Понятно, что такой рост  $X$  должен сопровождаться изменением макроскопических свойств полимера.

Для проверки измеряли степень кристалличности пленок ПТФЭ, облученных малыми дозами от 0,1 до 3 кГр  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  при мощности дозы 0,5 Гр/с, поскольку ранее было установлено, что относительное удлинение при разрыве существенно изменяется в этом диапазоне доз<sup>2</sup>.

Результаты измерений представлены на рис. 1. Участок малых доз дополнительно выделен в правой верхней части рис. 1. Полученные результаты приводят к предположению об облучении образцов исследуемого материала в процессе рентгеновской съемки дозой, достаточной для изменения структуры материала.

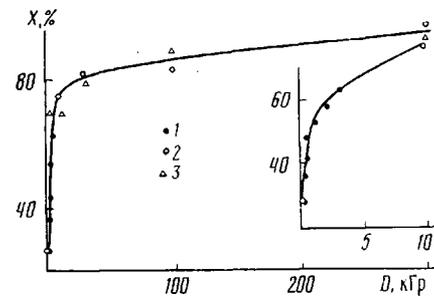


Рис. 1. Зависимость степени кристалличности ПТФЭ от поглощенной дозы  $\gamma$ -излучения. Метод ДСК:  $D=6$  (1) и 0,5 Гр/с (2); метод РСА:  $D=6$  Гр/с (3)

ского излучения в дозу достигает 75%. Дозиметрия такого мягкого фотонного излучения представляет собой весьма непростую задачу. С этой целью использовали конденсаторный дозиметр КД-2мп с диафрагмовой камерой, работающей в интервале энергий 10–60 кэВ. Возможность ее применения оценивали путем измерения слоя половинного ослабления в алюминии. Эта величина оказалась равной 50 мкм, для которой и находили градуировочные коэффициенты камеры. Значение экспозиционной мощности дозы  $\dot{D}_0$  получено равным 30 Р/с. Погрешность измерения оценивается в 20%. Расхождение между данными для диафрагм диаметром 3 и 5 мм  $< 10\%$ . Переход от  $\dot{D}_0$  к мощности поглощенной дозы в воде  $\dot{D}$  (Гр/с) проводили по соотношению

$$\dot{D} = 0,87 \cdot 10^{-2} \dot{D}_0 \int_{6 \text{ кэВ}}^{30 \text{ кэВ}} (\mu_a/\rho)_{\text{H}_2\text{O}}(E) \varphi(E) dE / \int_{6 \text{ кэВ}}^{30 \text{ кэВ}} (\mu_a/\rho)_{\text{возд}}(E) \varphi(E) dE,$$

<sup>1</sup> Эти измерения были выполнены в НИФХИ им. Л. Я. Карпова в лаборатории Ю. К. Годовского.

<sup>2</sup> Эта часть работы выполнена Е. Н. Табалиным.

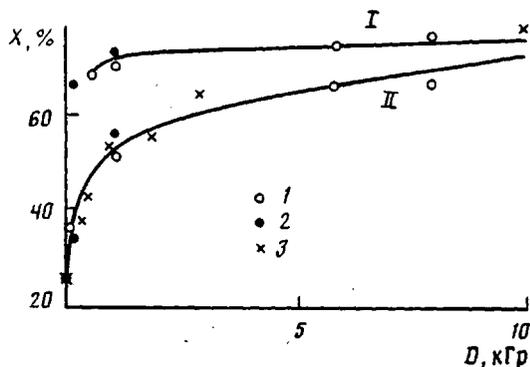


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость степени кристалличности ПТФЭ от поглощенной дозы фотонного излучения (методы РСА (I) и ДСК (II)). Рентгеновское излучение:  $D=0,27$  (I) и  $0,027$  Гр/с (2);  $\gamma$ -излучение:  $D=0,5$  Гр/с (3)

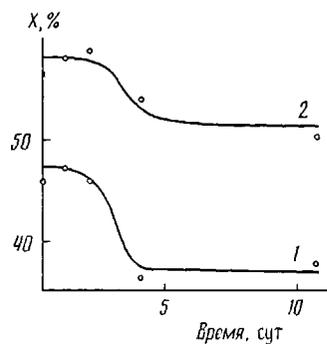


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость степени кристалличности ПТФЭ от времени хранения после рентгеновского облучения (метод ДСК) при дозе  $0,45$  (I) и  $0,97$  кГр (2)

где  $\mu_a/\rho$  — массовый коэффициент поглощения энергии фотонного излучения для воды и воздуха;  $\phi(E)$  — спектральная интенсивность излучения, отн. ед. Значения  $\mu_a/\rho$  брали из работы [9]. Для заданного спектра излучения получено  $D=0,9 \cdot 10^{-2} D_0$ , т. е.  $D=0,27$  Гр/с.

Параллельно дозиметрию проводили по накоплению стабильных пероксидных радикалов при облучении пленок ПТФЭ. С этой целью сопоставляли концентрации радикалов в образцах, облученных заданной дозой  $\gamma$ -излучения  $^{60}\text{Co}$  и заранее неизвестной дозой рентгеновского излучения. Основное допущение — равенство радиационно-химических выходов радикалов в обоих случаях. Концентрацию радикалов определяли<sup>3</sup> методом ЭПР на радиоспектрометре РЭ-1306. Получено значение  $D=0,20$  Гр/с. Отклонение от данных для ионизационной камеры находится в пределах погрешности обоих методов дозиметрии и составляет 25%. В дальнейшем использовали значение  $D=0,27$  Гр/с.

За одну экспозицию при рентгеновской съемке образец получал дозу  $\sim 450$  Гр. На рис. 2 представлена зависимость  $X$  от поглощенной дозы рентгеновского излучения. Значения  $X$  измерены методами РСА (кривая I) и ДСК (кривая II). Уже при дозе 86 Гр значение  $X$ , измеренное методом ДСК, составляет 36% по сравнению с 26% для исходного образца. Влияние облучения на значения  $X$ , измеренные методом РСА, несравненно ниже. На кривую 2 нанесены экспериментальные точки, полученные при  $\gamma$ -облучении образцов ПТФЭ. Данные для  $\gamma$ - и рентгеновского излучений совпадают, что говорит об отсутствии специфики воздействия этих излучений.

Таким образом, становится ясным, что различие в показаниях двух методов — это достоверный факт, связанный с облучением образцов при проведении РСА. Каков же механизм обнаруженного эффекта? Первоначально предполагали, что наблюдаемое различие связано с обратимым радиационным изменением структуры полимера — обратимым переходом части аморфной фазы в кристаллическую при рентгеновском облучении. В этом случае величина эффекта должна зависеть от мощности дозы, как это наблюдается для других свойств полимеров. Для проверки этой гипотезы  $\gamma$ - и рентгеновское облучение провели при мощностях дозы, в 10–12 раз меньших исходных. Результаты этих опытов также показаны на рис. 2. Отсутствие предполагаемой зависимости исключает обсуждаемый механизм.

<sup>3</sup> Эта часть работы выполнена Э. Р. Клишпонтном.

Обратимся к известным данным о структурных изменениях в ПТФЭ и методических аспектах их излучения. Как показано в работе [10], продольные размеры кристаллов для ориентированного неотожженного образца ПТФЭ, по электронно-микроскопическим данным, получаются в  $\sim 7$  раз выше, чем по данным РСА. Причиной расхождения показаний двух методов является то, что метод РСА чувствителен к дефектам структуры и регистрирует области, когерентно рассеивающие моноэнергетическое рентгеновское излучение, так называемые кристаллиты. Обнаруженный в работе [10] резкий рост продольных размеров кристаллитов при отжиге связывают с перестройкой и упорядочением границ кристаллитов, образованных дефектами. Этими дефектами могут быть точки переворота спиралей ПТФЭ. Обнаруженное там же увеличение объемной степени кристалличности при охлаждении ПТФЭ из расплава связывают с переходом паракристаллической фазы в кристаллическую. Под паракристаллической фазой понимаем упорядоченные участки аморфной фазы, не закристаллизовавшиеся из-за стерических ограничений. При повышенной температуре стерические ограничения снимаются из-за увеличения молекулярной подвижности и уменьшения количества дефектов. Аналогичное объяснение повышению  $X$  дается и в работе [5].

Отметим также, что при обсуждении достоверности данных работы [2] о повышенном значении теплоты плавления кристаллов ПТФЭ (102 Дж/г) и появившемся при этом расхождении между данными ЯМР и ДСК пришли к выводу о том, что причиной этому может быть регистрация методом ЯМР межфазных «неподвижных аморфных» участков молекул, т. е. что в этом случае нарушается двухфазная модель частично кристаллического полимера [11].

Учитывая приведенные выше данные, предлагаем следующую модель структурных изменений в ПТФЭ, происходящих как при рентгеновском, так и при  $\gamma$ -облучении. Метод РСА регистрирует суммарный отклик — дифракцию рентгеновских лучей как от кристаллической, так и от паракристаллической фаз полимера, хотя, возможно, и с разной чувствительностью из-за различной степени упорядоченности. Метод ДСК регистрирует только плавление термодинамически стабильных кристаллов. Действительно, для исходного ПТФЭ при сканировании по температуре от 330 до 600 К с различной скоростью не обнаружено каких-либо фазовых переходов, кроме основного пика плавления при  $598 \pm 2$  К. Аналогично в работе [1] указывается, что только малая доля ( $< 5\%$ ) плавится при температурах, меньших равновесной температуры основного пика (ниже 605 и вплоть до 500 К), что свидетельствует об очень малой доле дефектных кристаллов. Радиационное воздействие приводит к постепенному переходу от паракристаллической фазы к кристаллической, например, путем радиационной деструкции с подстройкой фрагментов полимерных цепей друг к другу. Тогда с ростом дозы облучения метод ДСК регистрирует увеличение кристалличности, а метод РСА лишь в малой степени отражает эти структурные перестройки. По мере расходования паракристаллической фазы показания обоих методов сближаются и начиная с дозы 10 кГр практически совпадают.

Возможно, в указанные выше 5% укладываются энергетические затраты на перевод паракристаллической фазы в кристаллическую. Выполним следующую оценку. На перевод аморфной фазы в кристаллическую (повышение  $X$  от 26 до 75%) необходимо затратить  $\Delta X \cdot \Delta H = (0,75 - 0,26) \cdot 82 = 40$  Дж/г. Если справедлива 5%-ная оценка, то на перевод паракристаллической фазы в кристаллическую расходуется  $< 2$  Дж/г. Поглощенная энергия ионизирующего излучения 10 кГр эквивалентна 10 Дж/г (1 Гр = 1 Дж/кг), т. е. энергетический баланс представляется непротиворечивым.

В пользу такого механизма свидетельствует также сопоставление данных о поведении кристалличности при закалке образцов ПТФЭ. После выдержки образцов ПТФЭ при 653 К в течение 15 мин степень кристаллич-

ности (метод ДСК) снизилась почти втрое [12]. В то же время, по данным работы [5], при закалке образцов в жидком азоте после выдержки в расплаве в течение 1 ч степень кристалличности (метод РСА) практически не изменилась (69,7 и 67,3%). Закалка приводит к переходу части кристаллической фазы в паракристаллическую, что и обуславливает различие показаний методов ДСК и РСА.

Наиболее прямым, на наш взгляд, подтверждением предложенной модели являются результаты определения кристалличности сырой каландрированной ленты ПТФЭ Ф-4Д, содержание в которой паракристаллической фазы минимально. По данным РСА, степень кристалличности такой ленты составила 93%, по данным метода ДСК — 74%. Образцы, подвергнутые РСА, были затем проверены методом ДСК. Степень кристалличности повысилась с 74 до 94%.

На рис. 3 представлена зависимость массовой степени кристалличности  $X$  образцов ПТФЭ, облученных дозами 0,45 и 0,97 кГр рентгеновского излучения (метод ДСК) от длительности хранения после облучения. Заметный постэффект в значениях  $X$  указывает, по-видимому, на то, что кристаллы, образующиеся из паракристаллической фазы, термодинамически менее стабильны, чем исходные, и постепенно разупорядочиваются при хранении на воздухе при комнатной температуре. Возможно и влияние кислорода воздуха, взаимодействующего при диффузии в образце со стабильными продуктами радиолитического распада. В дальнейшем планируется проверка постэффекта для образцов, хранящихся в вакууме. Интересно отметить, что для ПЭ, кристалличность которого обычно падает при облучении, отмечена [13] противоположная тенденция при старении — повышение кристалличности, особенно резко выраженное для ПЭ ультравысокой ММ ( $M > 3 \cdot 10^6$ ).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lau S. F., Suzuki H., Wunderlich B. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1984. V. 22. № 2. P. 379.
2. Starkweather H. W., Zoller P., Jr., Jones G. A., Vega A. J. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 4. P. 751.
3. Sperati C. A. // Polymer Handbook / Ed. by Brandrup J., Immergut E. H. N. Y., 1975. P. 29.
4. Брискман Б. А. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 830.
5. Алексанина О. С., Гордеев Ю. М., Сичкарь В. П., Чевычелов В. А. // Высокомолекулярный соед. Б. 1987. Т. 29. № 12. С. 934.
6. Heise B., Killian H. G., Müller F. H. // Kolloid-Z. und Z. für Polymere. 1966. № 1/2. В. 213.
7. Биль В. С., Самардуков Е. В., Гастева Н. Ю., Шонова Р. М. // Тепло- и массоперенос. Т. 7. Минск, 1968. С. 452.
8. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. С. 26.
9. Сторм Э., Исразль Х. Сечения взаимодействия гамма-излучения / Пер. с англ. М., 1973. 256 с.
10. Шурина Н. Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1986. 34 с.
11. Starkweather H. W. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1982. V. 20. № 11. P. 2159.
12. Fischer W. K., Corelli J. C. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 10. P. 2645.
13. Bhateja S. K. // Polymer. 1982. V. 23. № 5. P. 654.

Филиал Научно-исследовательского  
физико-химического института  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
4.10.88