

УДК 541(64+15):537.226

© 1990 г. В. К. Матвеев, Э. Р. Клиншпонт, В. А. Сурин,
В. П. Кирюхин, В. К. Миличук

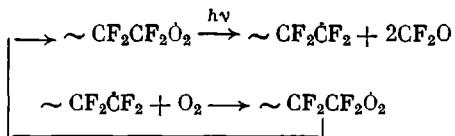
**О ВЛИЯНИИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ
И РАДИАЦИОННО-ФИЗИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ НА ЕГО
ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

Исследовано влияние γ -облучения на диэлектрические потери политетрафторэтилена. Установлена связь максимумов диэлектрических потерь с конкретным типом пероксидных радикалов. Высказано предположение, что радикалы образуются в основном в дефектах структуры полимера.

Увеличение тангенса угла диэлектрических потерь $\tan \delta$ и диэлектрической проницаемости ϵ' в ПТФЭ как в процессе облучения, так и после обусловлено образованием пероксидных радикалов двух типов — концевого ($-\text{CF}_2\text{CF}_2\dot{\text{O}}_2$) и внутрицепочечного ($-\text{CF}_2\text{CF}(\text{O}\dot{\text{O}})\text{CF}_2-$) [1, 2]. Показано [1, 3, 4], что в зависимости от способа приготовления образца, радиационной обработки, условий облучения (температура, среда) на кривой зависимости $\tan \delta$ от температуры может появляться один или несколько (до четырех) максимумов диэлектрических потерь, что нами связывается с двумя причинами: с изменением дефектности материала и с преимущественным формированием того или иного типа пероксидного радикала.

Цель настоящей работы — более детальное установление связи между радиационно-химическими превращениями в ПТФЭ и его диэлектрическими характеристиками, а также выяснение роли дефектов структуры, имеющихся в исходном ПТФЭ, на выход радикалов и радиационное изменение диэлектрических свойств. Кроме того, интересно было установить влияние изменений в дефектности структуры, вызванной облучением, на те же характеристики.

Различную степень дефектности в образцах получали путем фоторадиационного травления (ФРТ) и варьированием условий облучения (температура, среда) [5]. При ФРТ за счет γ -облучения образуются фторалкильные макрорадикалы внутрицепочечного и концевого типов. В результате взаимодействия с кислородом они превращаются в пероксидные макрорадикалы. Последние под действием УФ-света ($\lambda \leq 280$ нм) диссоциируют с разрывом связи C—C, образованием газообразных продуктов и регенерацией фторалкильных радикалов по схеме



Эта фоторадикальная цепная реакция продолжается до тех пор, пока радикалы не рекомбинируют. В результате реакции в ПТФЭ образуются полости, размеры которых зависят от расстояния между макрорадикалами (таблица).

Методом контроля за формированием пероксидных радикалов и дефектности структуры служили ЭПР и диэлектрический метод. Диэлектриче-

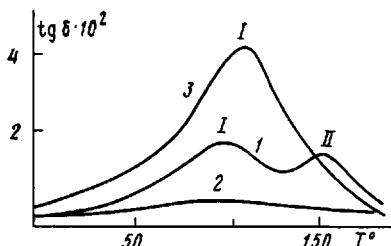


Рис. 1

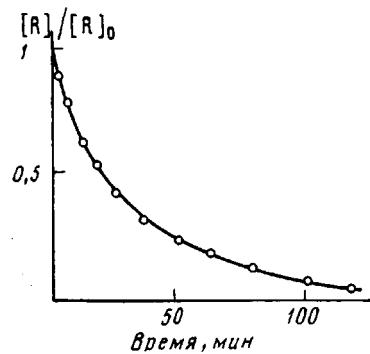


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для облученного ПТФЭ на частоте 300 Гц. 1 – γ -облучение, доза 20 кГр; 2 – γ -облучение, доза 20 кГр и обработка ультрафиолетовым облучением в течение 5 ч (ФРТ); 3 – γ -облучение после ФРТ, доза 20 кГр

Рис. 2. Зависимость относительного изменения концентрации пероксидных радикалов $[R]/[R]_0$ от продолжительности ультрафиолетового облучения

ские характеристики измеряли в диапазоне частот 200–10⁴ Гц и интервале температур 0–240°. Погрешность измерения ϵ' составляла 5%, $\operatorname{tg} \delta$ – 15%.

На рис. 1 представлены зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для γ -облученного дозой 20 кГр на воздухе ПТФЭ (кривая 1); того же образца, но обработанного ультрафиолетовым облучением в течение 5 ч (кривая 2) и вновь облученного дозой 20 кГр на воздухе (кривая 3). Подтверждением связи $\operatorname{tg} \delta$ с пероксидными радикалами служит его уменьшение почти до исходного значения (кривая 2) после фоторадиационного травления. В этом случае пероксидные радикалы исчезают, о чем свидетельствуют данные ЭПР (рис. 2). Различие в кривых 1 и 3 (рис. 1) состоит в том, что в случае облучения на воздухе образуется два типа пероксидных радикалов, причем второй максимум $\operatorname{tg} \delta_{II}$ обусловлен релаксацией внутрицепочечного радикала, а первый – концевого. После ФРТ и дальнейшего γ -облучения образуются в основном концевые радикалы, поэтому второй максимум исчезает. Исчезновение внутрицепочных радикалов подтверждается данными ЭПР (рис. 3) [5]. Действительно, как было указано в работе [5], внутрицепные и концевые пероксидные радикалы отличаются молекулярной подвижностью. Поэтому усреднение анизотропии g -фактора этих радикалов происходит неодинаково. При 300 К из-за усреднения анизотропии g -фактора спектр ЭПР концевого радикала представляет собой симметричный синглет. В случае внутрицепного пероксидного радикала анизотропия усредняется не полностью, и спектр ЭПР асимметричен. Степень асимметрии спектра ЭПР образца, содержащего оба типа радикалов, характеризует долю внутрицепных пероксидных радикалов (рис. 3).

Более высокое значение $\operatorname{tg} \delta_I$ в γ -облученных образцах, подвергнутых ФРТ (рис. 1, кривая 3), обусловлено увеличением радиационно-химического выхода пероксидных радикалов (рис. 4) вследствие увеличения

Параметры полостей, образующихся при ФРТ образцов ПТФЭ в зависимости от дозы γ -облучения

| Доза облучения, кГр | Концентрация радикалов $c \cdot 10^{17}$, г ⁻¹ | Расстояние между радикалами, Å | Средний объем полости, \AA^3 | Доля свободного объема $\Phi \cdot 10^4$ |
|---------------------|--|--------------------------------|---------------------------------------|--|
| 20 | 1,8 | 130 | 930 | 0,84 |
| 50 | 4,5 | 100 | 690 | 1,5 |
| 60 | 5,4 | 90 | 630 | 1,7 |
| 120 | 11 | 72 | 500 | 2,8 |
| 450 | 41 | 47 | 330 | 6,7 |

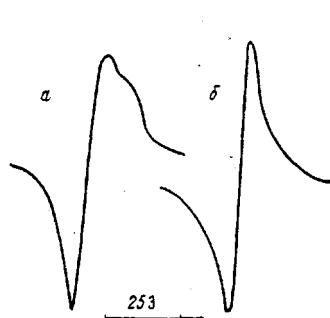


Рис. 3

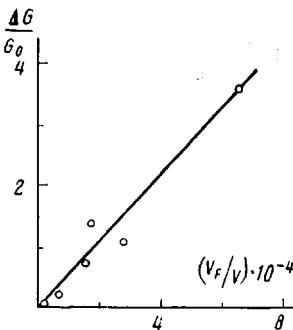


Рис. 4

Рис. 3. Спектры ЭПР пероксидных радикалов: *а* – в γ -облученном ПТФЭ; *б* – то же после предварительного ФРТ

Рис. 4. Зависимость выхода $\Delta G/G_0$ пероксидных радикалов от объема дефектов

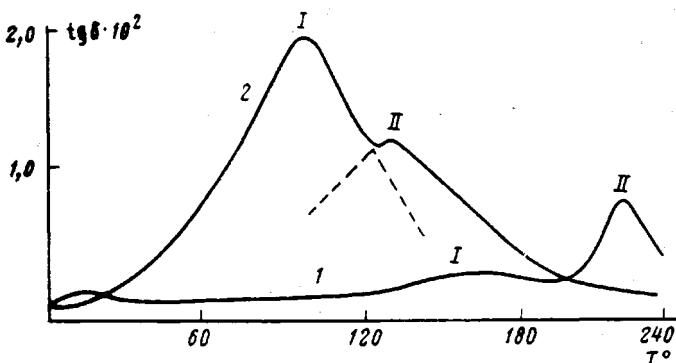


Рис. 5. Зависимость $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для облученного ПТФЭ на частоте 300 Гц. 1 – γ -облучение в вакууме, доза 150 кГр; 2 – γ -облучение на воздухе, доза 100 кГр

свободного объема дефектов [5]. С этим же связано и относительное возрастание выхода концевых пероксидных радикалов.

Размер дефектов и их количество будет зависеть и от условий облучения, на что указывают данные рис. 5, из которых видно, что характер зависимости $\operatorname{tg} \delta$ от температуры для образца, облученного на воздухе дозой 100 кГр (кривая 2), несколько изменяется с увеличением дозы (ср. рис. 1, кривая 1); $\operatorname{tg} \delta_{II}$ второго максимума для данной дозы меньше, чем первого. Это естественно, так как с ростом дозы происходит увеличение объема дефектов, и образуются преимущественно концевые радикалы.

Механизм увеличения дефектов состоит в следующем. При облучении ПТФЭ на воздухе образующиеся фторалкильные макрорадикалы сразу превращаются в пероксидные. Ранее было показано [5], что пероксидные радикалы являются эффективными акцепторами энергии и исчезают под действием излучения, приводя к диссоциации макромолекулы на газообразные продукты, т. е. с образованием микрополости. В процессе дальнейшего облучения свободные радикалы с большей эффективностью образуются вблизи полости из-за уменьшения эффекта клетки. Эти радикалы опять окисляются и т. д. т. е. наблюдается своеобразный цепной процесс разрастания дефекта. Характерным является также то, что вблизи дефекта с большей вероятностью под действием излучения распадаются связи С–С. Об этом свидетельствует увеличение концентрации концевых макрорадикалов с увеличением дозы облучения.

При облучении в вакууме (рис. 5, кривая 1) даже большей дозой, чем на воздухе (150 кГр), изменения $\operatorname{tg} \delta$ менее существенны, максимумы сдвинуты в сторону более высоких температур. Все приведенные факты дают основание предположить, что в данном случае изменений в дефектах

исходной структуры почти не происходит, а образование пероксидных радикалов обусловлено диффузией атмосферного кислорода (образцы перед измерением находились в воздушной среде) в уже имеющиеся дефектные места, где сосредоточены свободные радикалы. При этом следует заметить, что внутрицепных пероксидных радикалов в данном случае образуется больше, чем концевых (больше второй максимум $\text{tg } \delta_{11}$).

Огромнейшая величина эффективного дипольного момента μ_{eff} пероксидного радикала ($70-100D$) при малой их концентрации ($<10^{18} \text{ см}^{-3}$) указывает на то, что пероксидные радикалы должны быть скоррелированы, а это означает их близкое взаимное расположение, т. е. они должны где-то локализоваться. Таким местом локализации, по-видимому, и являются дефекты в виде пор различных размеров. Расчет μ_{eff} по формуле Кирквуда [6] показывает, что число пероксидных радикалов, сосредоточенных в одной поре, может достигать нескольких десятков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ванников А. В., Матвеев В. К., Сичкарь В. П., Тютнев А. П. Радиационные эффекты в полимерах. Электрические свойства. М., 1982. 269 с.
2. Miles J. K., Newell D. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1965. V. 9. № 2. P. 483.
3. Матвеев В. К., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1221.
4. Матвеев В. К., Смирнова Н. А., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 5. С. 427.
5. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. 262 с.
6. Фрэлих Г. Теория диэлектриков./Под ред. Сканави Г. И. М., 1960. 251 с.

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

Поступила в редакцию
30.11.88

V. K. Matveev, E. R. Klinshpont, V. A. Surnin, V. P. Kiryukhin,
V. K. Milinchuk

ON THE EFFECT OF RADIATION-CHEMICAL AND RADIATION-PHYSICAL TRANSFORMATIONS IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE ON ITS DIELECTRIC PROPERTIES

Summary

The effect of γ -irradiation on the dielectrical loss in PTFE has been studied. The relation of maxima of dielectrical loss with the particular type of peroxide radicals is shown. The presumable formation of radicals in defects of the PTFE structure is assumed.