

14,19

## Влияние гамма-облучения на фазовые переходы в политетрафторэтилене, допированном диоксидом кремния растительного происхождения

© В.М. Егоров<sup>1</sup>, П.Н. Якушев<sup>1</sup>, М.А. Арсентьев<sup>2</sup>, А.С. Смолянский<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> АО „МЕТАКЛЭЙ Исследования и разработки“, Москва, Россия

<sup>3</sup> Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия

E-mail: victor\_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 10 апреля 2020 г.

В окончательной редакции 10 апреля 2020 г.

Принята к публикации 11 апреля 2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовано влияние гамма-облучения и допирования диоксидом кремния на твердотельный фазовый переход первого рода в политетрафторэтилене. Проведен количественный анализ профилей пиков теплоемкости на основе теории размытых фазовых переходов. Показано, что элементарный объем фазового превращения зависит от  $\gamma$ -облучения и концентрации диоксида кремния.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен, фазовый переход, калориметрия, радиационное облучение.

DOI: 10.21883/FTT.2020.08.49624.083

В последнее время предпринимаются попытки создания технологии изготовления новых полимерных композитов методом терморadiационной модификации политетрафторэтилена (ПТФЭ) с добавкой наполнителей различной природы, в том числе диоксида кремния растительного происхождения [1,2]. Прогнозирование физико-механических, в частности, прочностных свойств этих композитов связано с учетом структурных особенностей строения полимера. Структура ПТФЭ в температурном диапазоне 200–350 К претерпевает по мере повышения температуры значительные изменения. В кристаллической части полимера вначале происходит двойной фазовый переход из структуры с триклинной элементарной ячейкой (существующей в области температур  $< 290$  К) в структуру, поперечная упаковка молекул в которой близка к гексагональной. При температурах свыше 290 К элементарная ячейка кристаллической фазы ПТФЭ, имеющая вид спирали, включающей 6 витков и содержащей 13 групп  $\text{CF}_2$  (конформация 13/6), трансформируется в спираль, которая содержит уже 7 витков и 15 групп  $\text{CF}_2$  (15/7). Выше 303 К усиливается вращательная подвижность полимерных цепей, что приводит к образованию многочисленных хиральных дефектов. В то же время поперечная упаковка молекул сохраняется близкой к гексагональной вплоть до температуры плавления ПТФЭ [3]. В настоящей работе для исследования этих твердотельных фазовых переходов использовался метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Испытания исследуемых образцов проводились на модуле DSC6100 рабочей станции EXSTAR6000 фирмы „Seiko Instruments“. В качестве образцов для исследования использовался промышленный ПТФЭ марки Ф-4Д производства ОАО „Галоген“. Наполнителем являлся порошкообразный аморфный диоксид кремния, изготовленный из отходов риса (производство — ООО „Карборунда“, Литва). Смешивание наночастиц диоксида кремния с порошком ПТФЭ производилось в смесителе. Результаты электронно-микроскопического анализа, полученные с помощью растрового электронного микроскопа Versa 3D TM Dual Beam TM показали, что порошки диоксида кремния состоят из нано/микрочастиц разнообразной формы. Сами частицы представляют собой рыхлоупакованные конгломераты из более мелких частиц [1]. Радиационную обработку ПТФЭ проводили при температурах от 330 до 370 °С в атмосфере азота с использованием  $\gamma$ -излучения изотопа  $^{60}\text{Co}$  (энергия 1.25 MeV). Расчет дозы  $\gamma$ -излучения, поглощенной нкПТФЭ, проводили согласно требованиям ГОСТ 27602-88. В таблице приведены все виды образцов, исследуемых в настоящей работе.

Перед изложением калориметрических экспериментальных данных необходимо сделать предварительное замечание. Известно [4], что при использовании метода ДСК возникает методическая погрешность (смещение пиков по температуре на величину  $\Delta T$ ), обусловленная наличием термосопротивления  $R$  испытываемого образца в калориметрической ячейке. Величина погрешности зависит от массы образца  $m$  и скорости сканирования  $V$  по соотношению  $\Delta T = R(mV)^{1/2}$ . Однако, в большинстве

**Таблица 1.** Параметры расчета пика теплоемкости ПТФЭ при твердотельном фазовом переходе первого рода и термодинамические параметры перехода второго рода

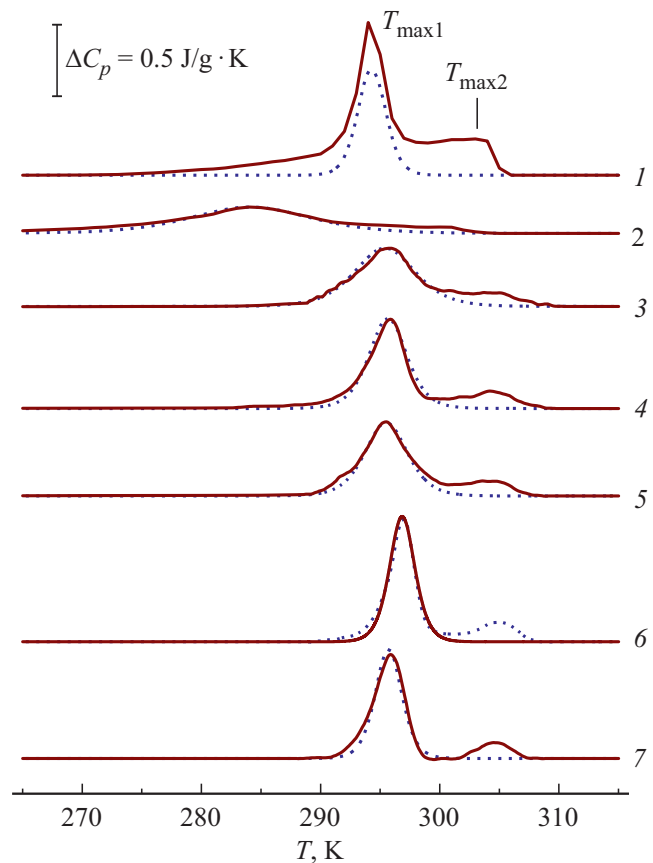
Sample				$T_{\max 1}$	$\Delta C_p \max$	$q$	$B$	$\Delta H_{\Sigma}$	$\Delta H_2$	$T_{\max 2}$	$\Delta S$
№		SiO <sub>2</sub> %	SiO <sub>2</sub> X	К	J/gK	J/g	—	J/g	J/g	К	J/gK
1	Original	—	—	294.3	0.85	2.24	450	8.50	6.25	304.0	0.016
2	RAD + SiO <sub>2</sub>	—	—	281.1	0.14	1.88	85	3.19	1.31	301	0.004
3		0.01	0.0001	295.4	0.33	2.14	180	3.16	1.02	304.0	0.003
4		0.05	0.0005	295.6	0.52	2.17	280	3.26	1.09	304.6	0.004
5		0.1	0.001	295.5	0.42	2.00	250	3.14	1.14	304.6	0.004
6		0.5	0.005	296.8	0.72	2.06	420	3.07	1.01	305.1	0.003
7		1	0.01	295.7	0.75	2.08	400	2.70	0.62	305.1	0.002

опубликованных работ, как правило, не устраняют эту методическую погрешность, что приводит к существенным искажениям значений термодинамических характеристик ФП. Этот недостаток может быть устранен следующим образом: по экспериментальным данным, полученным при вариации скоростей нагревания  $V$ , строится зависимость  $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$ , которая при отсутствии каких-либо структурных трансформаций должна быть линейной. Экстраполяция линейной зависимости к  $V \rightarrow 0$  позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температур переходов и определить методическую погрешность  $\Delta T$ . В настоящей работе использовалась зависимость  $T_{\max} = f(V^{1/2})$ , полученная ранее для одного из исследуемых образцов определенного веса [5,6]. В настоящей работе это позволило избежать трудоемких испытаний с разными скоростями нагрева для определения неискаженных значений  $T_{\max}$  пиков на кривых ДСК. Отметим, что в отличие от температурных значений, экспериментальные данные по энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям

$$\Delta H = \int C_p(T)dT \quad \text{и} \quad \Delta S = \int C_p(T)d(\ln T).$$

На рис. 1 приведены кривые ДСК, полученные при нагревании образцов исходного ПТФЭ (кривая 1), облученного (2) и допированного (3–7) разным количеством диоксида кремния (см. таблицу).

Видно, что во всех случаях процесс изменения фазового состояния происходит в два этапа (температуры максимумов соответствующих им эндотермических пиков  $T_{\max 1}$  и  $T_{\max 2}$ ). На первом этапе (пик с  $T_{\max 1}$ ) происходит фазовый переход первого рода — переход из структуры с триклинной элементарной ячейкой в структуру с гексагональной ячейкой. На втором этапе (пик с  $T_{\max 2}$ ) происходит фазовый переход второго рода типа „порядок–беспорядок“. В таблице приведены экспериментально полученные термодинамические параметры обоих переходов:  $T_{\max 1}$  и  $T_{\max 2}$ , суммарные



**Рис. 1.** Кривые ДСК, полученные при нагревании (жирные линии) и рассчитанные по соотношению (1) (пунктир) для образцов 1–7 (обозначения см. в табл.). Скорость нагревания  $V = 2 \text{ K/min}$ .

значения энтальпии ( $\Delta H_{\Sigma}$ ) и ее составляющие для перехода первого рода ( $q$ ) и второго рода ( $\Delta H_2$ ), амплитуды пиков теплоемкости для перехода первого рода  $\Delta C_p \max$ , энтропия перехода второго рода  $\Delta S$ .

Анализ пиков теплоемкости, наблюдаемых на первом этапе фазового превращения, проводился согласно термодинамической теории самосогласованного поля [7,8]

применительно к  $\Lambda$ -образным размытым переходам первого рода. Тот факт, что переход становится размытым, означает, что изменение фазового состояния происходит в пределах определенного температурного интервала. Теория анализирует образование и последующий рост устойчивых зародышей новой фазы в матрице старой фазы. Механизм нуклеации — гетерогенный, причем зародыши новой фазы возникают в области различного типа дефектов кристаллической фазы ПТФЭ (краевые и винтовые дислокации, микропоры и т.д.). Суть предложенной теории [7,8] состоит в том, что в объеме старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода  $\omega$ . В дальнейшем, по мере развития перехода движение межфазной границы осуществляется путем последовательных добавлений зародышей с объемом  $\omega$  на возникшую межфазную границу. Образование зародышей-доменов требует изменения температуры на малую величину, которая определяется энергией, необходимой на возникновение таких областей. Это и приводит к размытию перехода по температуре. Например, для сегнетоэлектрических материалов было показано, что элементарные объемы превращения сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ( $\sim 10^{-18} - 10^{-17} \text{ cm}^3$ ) и по своему масштабу соответствуют мезоскопическому уровню [9].

Размеры устойчивых зародышей  $\omega$  можно определить из формы пиков  $\Delta C_p(T)$ , соответствующих переходам I рода. В работе [10] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

$$\Delta C_p(t) = 4\Delta C_{p \max} \cdot [B(T - t_0)/t_0] \times [1 + \exp[B(T - T_0)/T_0]]^{-2}, \quad (1)$$

где  $T_0$  — температура ФП первого рода,  $\Delta C_{p \max}$  — максимальное значение теплоемкости при  $T = T_0$ ,  $B$  — атермический параметр, определяющий размытие перехода по температуре [11]:

$$\Delta T_M = 4B^{-1}T_0. \quad (2)$$

Вводя обозначения  $R(T) = \Delta C_p(T)/\Delta C_{p \max}$  и  $K = [1 - R(T)]^{1/2}$ , уравнение (1) можно представить также в виде линейных от температуры зависимостей

$$\text{Ln}[(1 - K)/(1 + K)] = B(t - T_0)/T_0 \quad (3)$$

для высокотемпературного плеча пика, и

$$\text{Ln}[(1 + K)/(1 - K)] = B(T - T_0)/T_0 \quad (4)$$

для низкотемпературного плеча. Согласно соотношениям (3) и (4) наклон этих линейных зависимостей определяется параметром  $B$ .

На рис. 2 для примера представлены такие зависимости применительно к восходящему и нисходящему участкам пика для образца № 5 (см. таблицу).

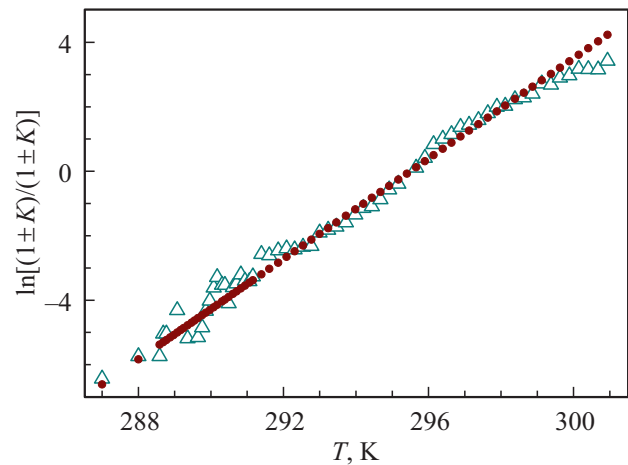


Рис. 2. Зависимости, рассчитанные по соотношениям (3) и (4) для ПТФЭ с 0.1% SiO<sub>2</sub>. Треугольники — экспериментальные данные, точки — результат расчета.

Видно, что в этих координатах обе зависимости составляют прямую линию, по наклону которой был определен параметр  $B$ , а по точке пересечения с осью абсцисс определяется  $T_0 = T_{\max 1}$ , что дает возможность воспользоваться соотношением (1) для построения симметричного  $\Lambda$ -образного пика. Такие же зависимости были получены для всех исследуемых образцов. Амплитуды пиков, т.е. величины  $\Delta C_{p \max}$  определялись по экспериментальным кривым ДСК. Параметры расчета зависимостей  $\Delta C_p(T)$  приведены в таблице. На рис. 1 в виде тонких линий представлены результаты расчета, удовлетворительно описывающие экспериментальные кривые ДСК в температурном диапазоне перехода первого рода.

Параметр  $B$  оказывается структурно чувствительным параметром, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы

$$\omega = kT_0B/\rho q, \quad (5)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $\rho$  — плотность кристаллов ПТФЭ  $\sim 2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  [12]. На рис. 3 показана зависимость элементарного объема фазового превращения  $\omega$  рассчитанная по параметрам, представленным в таблице, от весового содержания добавки SiO<sub>2</sub>, а также для облученного ПТФЭ.

Из рисунка видно, что в облученном ПТФЭ наблюдается сильное уменьшение  $\omega$ . Малые добавки SiO<sub>2</sub> также снижают  $\omega$ , однако, по мере роста содержания добавок элементарный объем увеличивается и при SiO<sub>2</sub>  $\approx 0.5 - 1\%$  достигает уровня наблюдаемого в исходном ПТФЭ.

Как отмечалось выше, рост объема новой фазы при фазовом превращении происходит за счет присоединения новых элементарных объемов к фазовой поверхности. Этот рост будет происходить до тех пор, пока перед фазовой поверхностью не появятся или не накопятся

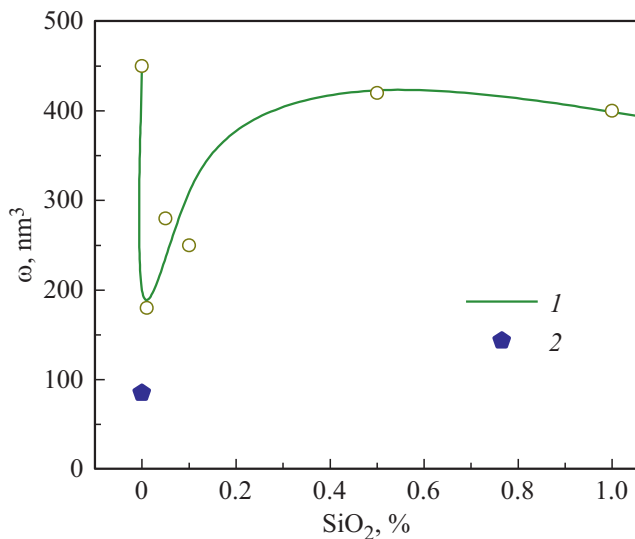


Рис. 3. Зависимость элементарного объема фазового превращения  $\omega$  от добавки  $\text{SiO}_2$  (1). (2) — облученный ПТФЭ.

препятствия, увеличивающие поверхностную энергию. В этом случае группам  $-\text{CF}_2-$  необходимо преодолеть помимо сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) дополнительный барьер, препятствующий присоединению новых объемов к фазовой поверхности.

При радиационном облучении ПТФЭ происходит деградация основных цепей полимера, уменьшение размеров кристаллитов, накопление концевых ( $-\text{CFO}$  и  $-\text{CF}_3$ ) групп и срединных двойных связей. Происходит также разветвление цепей и замыкание этих разветвлений на соседние параллельно уложенные в кристаллите молекулы [13]. Все эти дефекты препятствуют распространению фазовой поверхности и значительно уменьшают элементарный объем фазового превращения. Такую же роль дополнительных барьеров выполняют частицы  $\text{SiO}_2$ , внедренные в кристаллические ламели или фибриллы полимера.

В работе [8] установлена связь между элементарным объемом фазового превращения  $\omega$  и концентрацией дефектов в кристалле  $C$ , препятствующих движению межфазной границы при мартенситном превращении

$$\Delta T_\mu = 3kT_0^2 C / \pi q R^3, \quad (6)$$

где  $k$  — постоянная Больцмана,  $R$  — радиус препятствия, т.е. размытие перехода тем больше, чем больше концентрация препятствий и меньше их радиус. На мезоскопическом уровне гетерофазная мартенситно-аустенитная структура представляет собой систему мартенситных пластинок толщиной от 0.1 до 10 нм. В процессе мартенситного превращения число и ширина пластинок возрастает до тех пор, пока весь кристалл не перейдет в мартенситное состояние. Движение межфазной границы в ламелярной пластине полимера аналогично движению межфазной границы в мартенситной пластине. Боковая часть фазовой границы в ламелях

проходит через относительно слабые вандерваальсовы связи между  $-\text{CF}_2-$  группами соседних молекул. Другая часть фазовой границы, необходимая для образования объема новой фазы, проходит по торцевой поверхности параллельно упакованных молекул или в так называемых межламелярных прослойках. Эти прослойки состоят из сегментов молекул в различной конформации, задаваемой разным набором и последовательностью „гош“ и „транс“ изомеров, обеспечивающих изогнутую форму того или иного элемента структуры. Торцевая поверхностная энергия в такой надмолекулярной структуре значительно превосходит боковую поверхностную энергию. Поэтому распространение фазовой границы в пластине ламели будет происходить за счет боковой поверхности, то есть за счет увеличения ширины полимерной ламели, как и в мартенситной пластине.

Наличие препятствий приводит к тому, что общее увеличение объема новой фазы происходит за счет присоединения меньших по объемам  $\omega$ . Массовая доля  $X$  добавок  $\text{SiO}_2$ , создающих препятствия для движения фазовой границы в полимере, равна  $X = m_1 / m_1 + m_2$ , где  $m_1$  и  $m_2$  массы  $\text{SiO}_2$  и ПТФЭ, соответственно. Если объем препятствия представить в виде  $W = 4/3\pi R^3$ , то  $X = 4/3 \cdot \pi R^3 \rho_1 C(X) / (4/3\pi R^3 \rho_1 C(X) + \rho_2 \omega)$ , где  $\rho_1$  — плотность  $\text{SiO}_2$  ( $\sim 2-2.2 \text{ g/cm}^3$ ) и  $\rho_2$  — плотность ПТФЭ. С учетом  $\rho_1 \approx \rho_2$  получаем выражение  $R^3 = 1/4 \cdot C(X) \cdot \omega \cdot \{X/(1-X)\}$ . Для размытия перехода по температуре соответственно находим

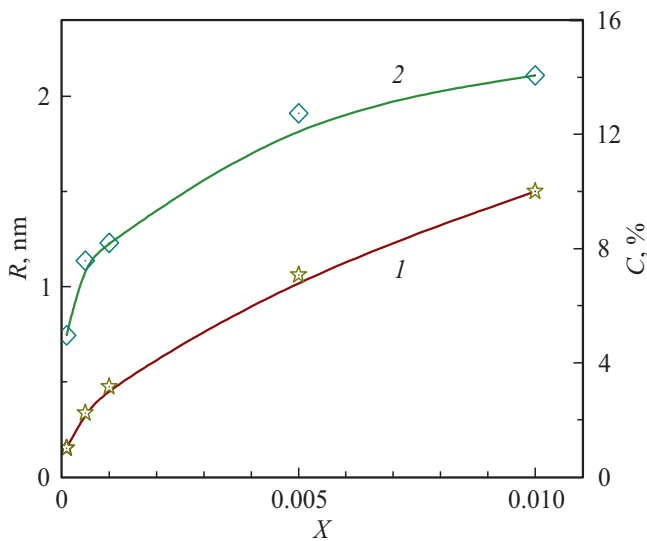
$$\Delta T_\mu = 12kT_0^2 C^2(X) \cdot \{(1-X)/X\} / \pi 1\omega. \quad (7)$$

Из сопоставления полученного выражения и (2) следует условие  $C^2(X) \cdot \{(1-X)/X\} = \pi/3$ . Учитывая малую долю добавок  $\text{SiO}_2$  ( $X \ll 1$ ) последнее соотношение можно записать в виде  $C(X) \approx (X)^{1/2}$ , что позволяет рассчитать зависимости концентрации и радиуса препятствий от весовой доли добавок  $\text{SiO}_2$ . На рис. 4 представлены эти зависимости.

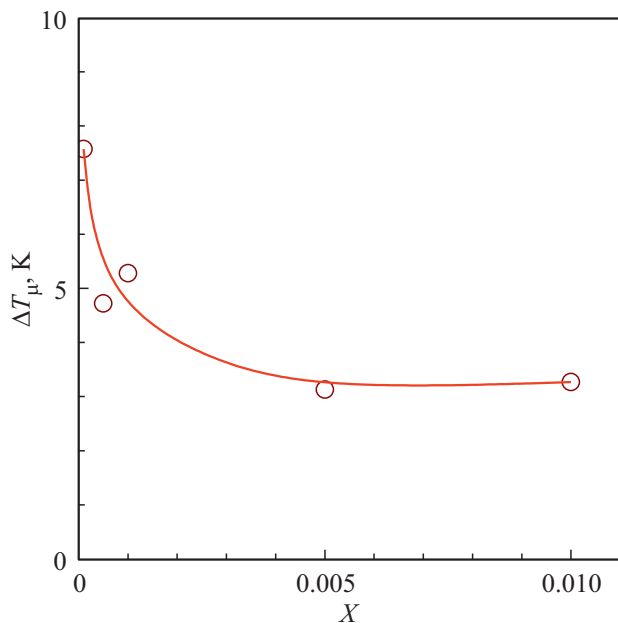
Видно, что по мере увеличения  $X$  обе зависимости носят возрастающий характер — увеличиваются как концентрация препятствий, так и их радиус.

Диапазон изменения размеров препятствий при этом составляет  $2R \sim 1.5-4 \text{ nm}$ , а в объем препятствий захватывается от  $\sim 40$  до  $\sim 1000$  групп  $\text{SiO}_2$ . По отношению к элементарному объему фазового превращения, объем препятствий составляет незначительную величину. Если объем препятствий будет сопоставим с  $\omega$ , то соотношение  $C(X) \approx (X)^{1/2}$  нельзя использовать для расчета  $\Delta T_\mu(X)$ , поскольку для его вывода требовалось условие  $X \ll 1$ .

По отношению к температурному интервалу фазового превращения зависимости  $R(X)$  и  $C(X)$ , как это видно из соотношения (6), носят противоположный характер. Они вступают в „конкуренцию“ по определению характера зависимости  $\Delta T_\mu(X)$ , поскольку размытие перехода тем больше, чем больше концентрация препятствий и меньше их радиус. На рис. 5 представлена зависимость



**Рис. 4.** Зависимости концентрации  $C$  препятствий (кривая 2) и радиуса  $R$  препятствий (кривая 1) от весовой концентрации  $X$  добавок  $\text{SiO}_2$ .



**Рис. 5.** Зависимость величины размытия перехода  $\Delta T_\mu(X)$  от весовой концентрации добавок  $\text{SiO}_2$ .

$\Delta T_\mu(X)$ , рассчитанная с использованием полученных зависимостей  $R(X)$  и  $C(X)$ .

Видно, что размытие перехода уменьшается с возрастанием  $X$ . Заметим, что в совершенном монокристалле, при отсутствии препятствий ( $C = 0$ ), элементарный объем превращения  $\omega = W$ , где  $W$  — объем кристалла, а размытие перехода по температуре  $\Delta T_\mu = 0$ . То есть в этом случае вместо размытого перехода будет точечный переход, а зависимость теплоемкости от температуры будет представлять собой  $\delta$ -функцию. Наличие препятствий делает недостижимым предел  $\Delta T_\mu \rightarrow 0$  однако

характер зависимости  $\Delta T_\mu(X)$  при более высоком содержании  $\text{SiO}_2$  в сравнении с полученным в настоящей работе, может измениться.

Возвращаясь к фазовому переходу второго рода, частично охарактеризованному выше, следует отметить, что он связан с потерей спиральной хиральности длинноцепочечной молекулы кристалла ПТФЭ, то есть с потерей элемента симметрии кристалла. Потеря спиральной хиральности кристалла ПТФЭ приводит к увеличению конформационной энтропии на величину  $\Delta S$ . Этот процесс на молекулярном уровне можно рассматривать как переход элементарных независимых групп, состоящих из  $Z$  звеньев  $-\text{CF}_2-$ , из одного состояния в другое, то есть до и после перехода. Изменение конформационной энтропии для одного моля звеньев  $-\text{CF}_2-$  кристалла ( $N_a$ ) тогда можно представить в виде соотношения  $\Delta S = (N_a/Z)k \ln(2)$  [14]. Оценка величины  $Z$ , исходя из экспериментально определенной энтропии фазового перехода второго рода для исходного ПТФЭ, дает 14–15 звеньев  $\text{CF}_2$ -групп. Эта величина сопоставима с периодом спирали молекулы ПТФЭ.  $\gamma$ -облучение и допирование диоксидом кремния приводит к резкому уменьшению энтропии фазового перехода (см. табл.). Оценка величины  $Z$  для облученного и допированного ПТФЭ приводит к значениям  $Z \sim 60$ –100, указывающим на приближение исходной спиралевидной молекулы полимера к конформации типа „плоский зигзаг“.

Проведенный в данной работе анализ влияния  $\gamma$ -облучения и допирования диоксидом кремния на твердотельный фазовый переход первого рода в политетрафторэтилене показал следующее: 1) облучение и допирование (малым количеством добавок  $\text{SiO}_2$ ) влияют на надмолекулярную структуру полимера сходным образом, что проявляется в виде резкого уменьшения элементарного объема фазового превращения; 2) увеличение весового количества добавок  $\text{SiO}_2$  приводит к увеличению элементарного объема фазового превращения, что обусловлено определенным соотношением между размером частиц допанта и их концентрацией; 3) вариацией этого соотношения путем изменения распределения размеров добавок  $\text{SiO}_2$  или подбором других допантов можно, по-видимому, регулировать дисперсность надмолекулярной структуры полимера.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] А.Ю. Рашковский, Е.Д. Политова, А.О. Меркушкин, М.А. Арсентьев, Е.В. Масленкова, А.С. Смолянский. Безопасность в техносфере **1**, 38 (2018).
- [2] А.С. Смолянский, М.А. Арсентьев, А.Ю. Рашковский, Е.Д. Политова. Кристаллография **64**, 4, 529 (2019).
- [3] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1984). Т. 3, 479 с.

- [4] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [5] В.М. Егоров, П.Н. Якушев. ФТТ **60**, 9, 1824 (2018).
- [6] В.М. Егоров, П.Н. Якушев, М.А. Арсентьев, А.С. Смолянский. ФТТ **61**, 7, 1386 (2019).
- [7] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с.
- [8] Г.А. Малыгин. Успехи физ. наук **171**, 187 (2001).
- [9] В. Кенциг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 347 с.
- [10] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
- [11] Г.А. Малыгин. ФТТ **36**, 1489 (1994).
- [12] D.M. Small. The Physical Chemistry of Lipids. Plenum Press, N.Y — London (1986). 262 p.
- [13] С.А. Хатипов, Е.М. Конова, Н.А. Артамонов. Рос. хим. журн. **5**, 64 (2008).
- [14] G.A. Adam, J.H. Gibbs. J. Chem. Phys. **43**, 139 (1965).

*Редактор К.В. Емцев*