

Радиационно-химическое модифицирование политетрафторэтилена в расплаве

С.А. Хатипов

ФГУП НИФХИ им. Л.Я. Карпова
105064, Россия, Москва, ул. Воронцово поле 10



Содержание доклада



- ◆ Специфика структуры, морфологии и макроскопических свойств ПТФЭ.
- ◆ Особенности высокотемпературного радиолиза ПТФЭ.
- ◆ Влияние условий облучения ПТФЭ в расплаве на макроскопические свойства.
- ◆ Возможный “сценарий” радиационно-химических превращений вблизи температуры плавления кристаллитов.

Особенности высокотемпературного радиоллиза ПТФЭ

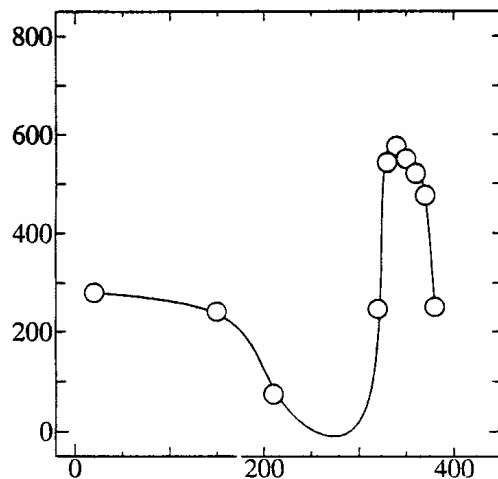


Рис. 1. Зависимость удлинения при разрыве пленки ПТФЭ толщиной 0.5 мм после облучения 5 кГр γ -лучами при различных температурах в вакууме

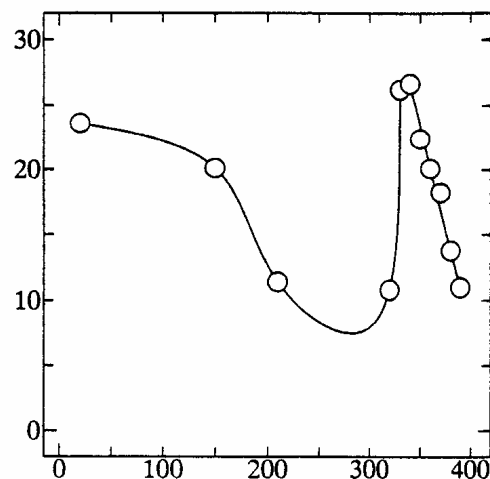


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности пленки ПТФЭ толщиной 0.5 мм после облучения 5 кГр γ -лучами при различных температурах в вакууме.

- Oshima A. // Rad. Phys. Chem. 1995.
Oshima A. // Rad. Phys. Chem. 1997.
Oshima A. // Rad. Phys. Chem. 1999.
Kato E. // Rad. Phys. Chem. 1999.
Tabata Y. // Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. 2001.
Lappan U. // Rad. Phys. Chem. 2000.
Lappan U. // J. Appl. Polym. Sci. 1999.
Lappan U. // Nucl. Instrum. and Meth. in Phys. Res. B. 2001.
Lunkwitz K. // J. Fluor. Chem. 2004.
Словохотова Н.А. // Отв. ред. С.Я. Пшежецкий. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
Янова Л.П., Таубман А.Б. // Отв. ред. С.Я. Пшежецкий. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
Абрамова И.М. // Высокомолек. соедин. 1975.
Абрамова И.М. // Высокомолек. соедин. 1991.

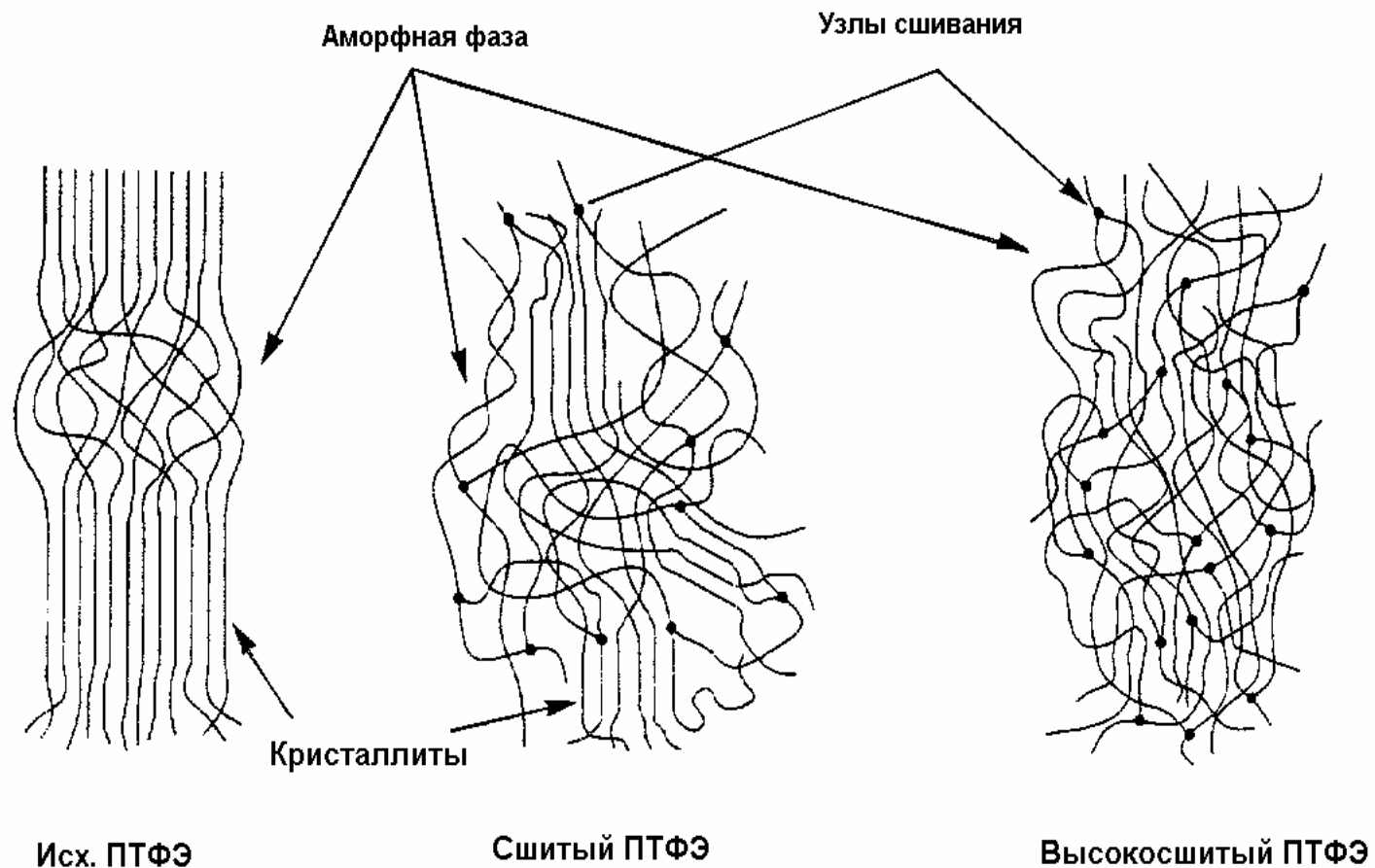
The figure shows a ^{13}C NMR spectrum of poly(vinylidene fluoride) with the following assignments:

- $\sim\text{CF}_2\text{-CF-CF}_2\sim$ (pointing to the peak at ~ -125 ppm)
- CF_3 (pointing to the peak at ~ -120 ppm)
- $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2\sim$ (pointing to the peak at ~ -115 ppm)
- $\sim\text{CF}_2\text{-CF-CF}_2\sim$ (pointing to the peak at ~ -80 ppm)
- $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2\text{-CF}_2$ (pointing to the peak at ~ -75 ppm)
- $>\text{CF-CF}_2\text{-CF}_2$ (pointing to the peak at ~ -70 ppm)
- CF-CF_2 (pointing to the peak at ~ -65 ppm)
- $>\text{C}=\text{C-CF}_2$ (pointing to the peak at ~ -60 ppm)
- $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2$ (pointing to the peak at ~ -135 ppm)
- $>\text{CF-CF}<$ (pointing to the peak at ~ -155 ppm)
- $\sim\text{CF}=\text{CF-}$ (pointing to the peak at ~ -175 ppm)
- $\sim\text{CF}$ (pointing to the peak at ~ -185 ppm)

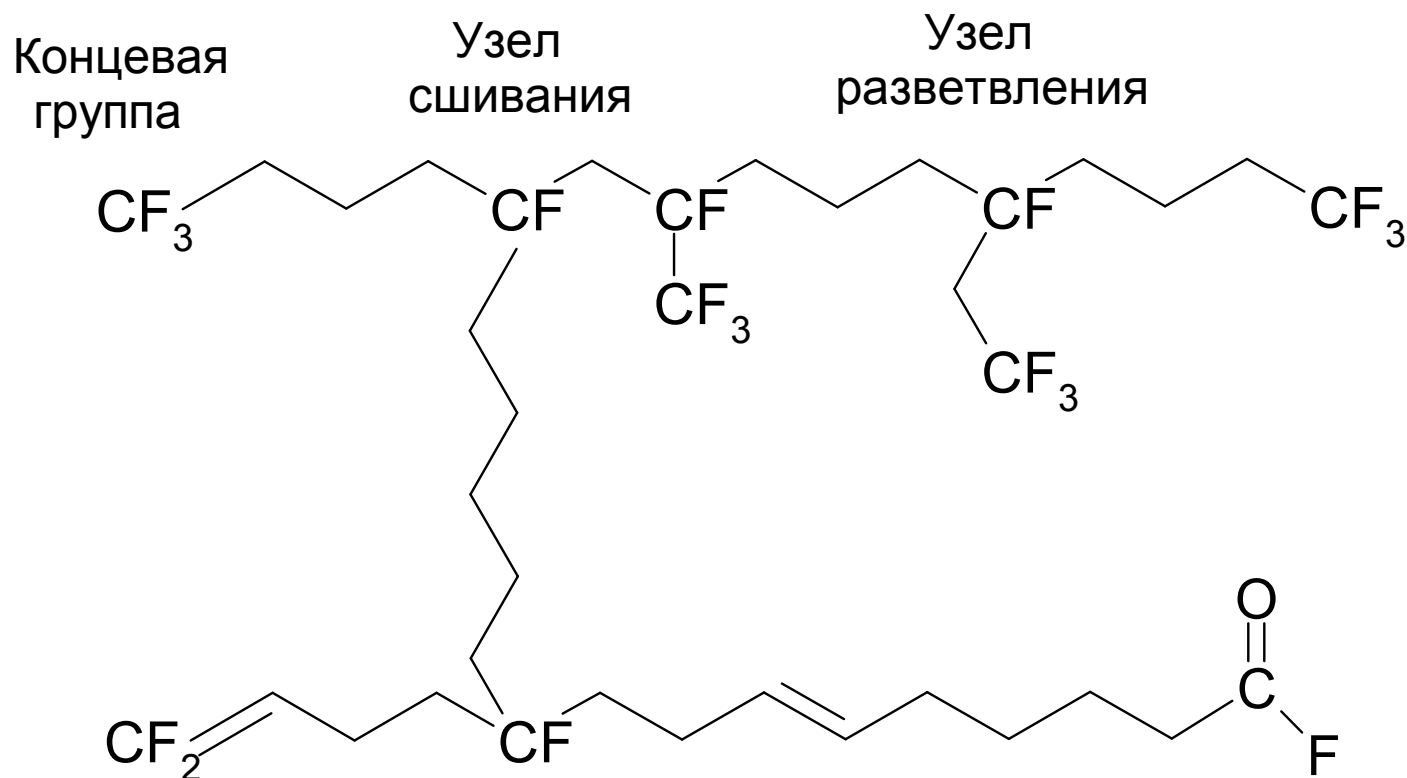
| Dose /MGy | Crosslinking Density /% (Solid line) | G(X)-value of Crosslinking (Dashed line) |
|-----------|--------------------------------------|--|
| 0 | 0.0 | 0.0 |
| 0.5 | 0.1 | 0.0 |
| 1.0 | 1.0 | 0.1 |
| 2.0 | 4.2 | 0.4 |
| 2.5 | 4.4 | 0.5 |
| 5.0 | 2.7 | 0.8 |
| 10.0 | 2.1 | 1.1 |

Рис. 4. Плотность сшивок и радиационно-химический выход сшивок ПТФЭ облученного в расплаве.

Особенности высокотемпературного радиоллиза ПТФЭ



Особенности высокотемпературного радиоллиза ПТФЭ



Модель полимерной цепи ПТФЭ, облученного выше температуры плавления



Специфика радиационного модифицирования блочных образцов



- ◆ Необходимость использования гамма-излучения, обладающего низким уровнем мощности дозы.
- ◆ Наличие трудноудаляемой примеси молекулярного кислорода, растворенного в объеме образца.
- ◆ Вероятность проявления эффекта мощности дозы, связанного с микро- и макродиффузионными стадиями радиационно-химических процессов, при гамма-облучении по сравнению с электронным облучением.
- ◆ Вероятность проявления размерного эффекта как следствие эффекта мощности дозы.

Влияние условий облучения расплава ПТФЭ на макроскопические свойства.

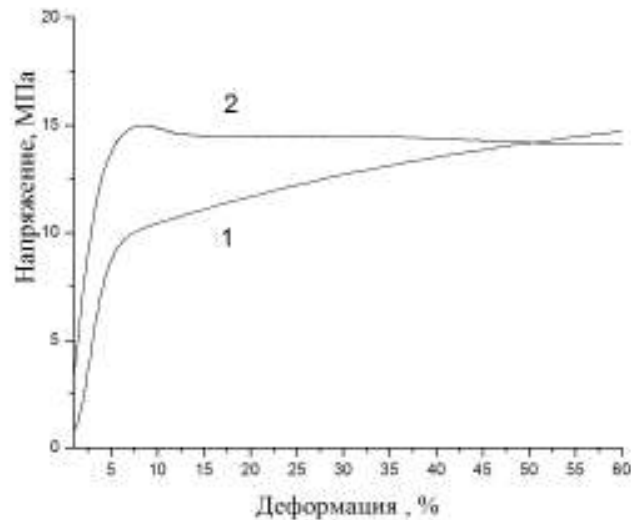


Рис. 5. Деформационные кривые при растяжении ПТФЭ (пластины 2 мм). 1 — исходный, 2 — облученный в расплаве.

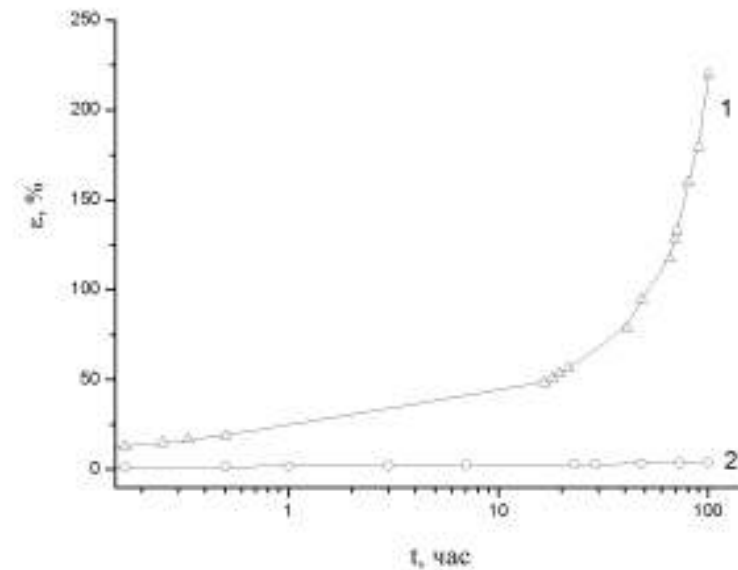


Рис. 6. Крип ПТФЭ (пленка 100 мкм). 1 — облученный в расплаве, 2 — исходный. Нагрузка 75% от разрывной.

Влияние условий облучения расплава ПТФЭ на макроскопические свойства.

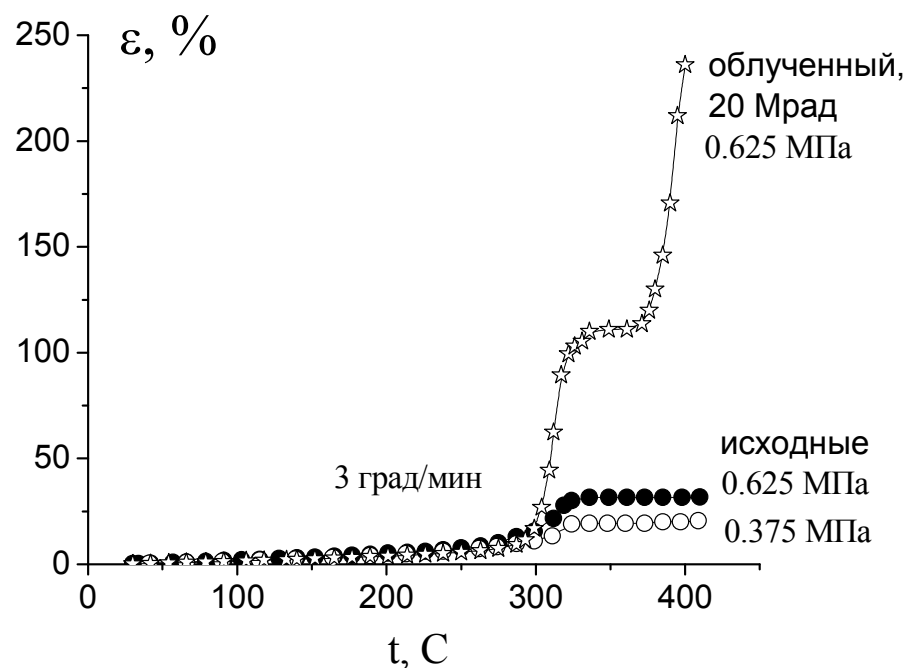


Рис. 7. Термомеханические кривые пленочных образцов исходного и облученного в расплаве ПТФЭ.

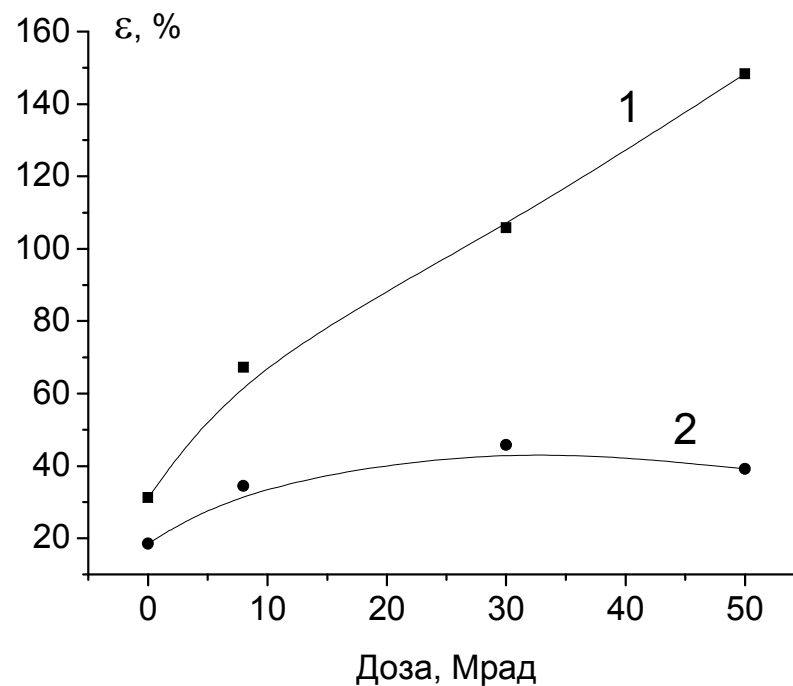


Рис. 8. Относительная деформация пленок ПТФЭ, облученных дозой 20 Мрад в области температур выше точки плавления
1 – общая деформация, 2 – необратимая часть деформации.

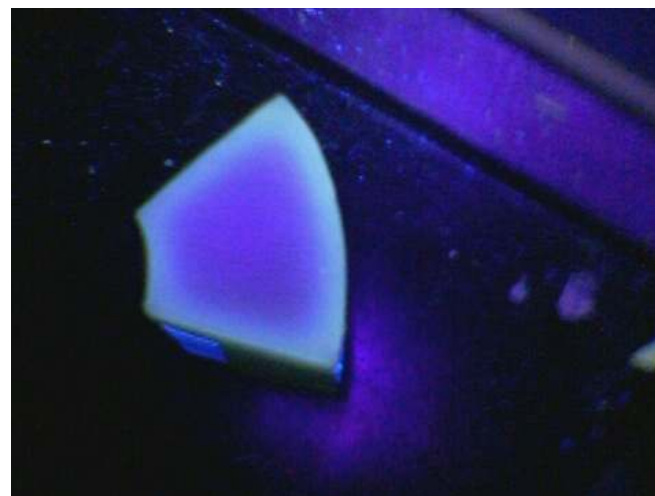
Влияние условий облучения расплава ПТФЭ на макроскопические свойства.

| Образец | Поглощенная доза, D, кГр | Среда облучения (давление воздуха в ампуле), P, мм рт. ст. | Температура облучения, T _{обл} , °C | Массовый износ, мг/час |
|----------|--------------------------|--|--|------------------------|
| Исходный | 0 | | | 900 |
| 1*) | 200 | 10 ⁻³ | 330 | 0.3 |
| 2*) | 200 | 10 ⁻³ | 340 | 0.4 |
| 3*) | 200 | 10 ⁻³ | 360 | >900 |
| 4*) | 200 | 10 ⁻³ | 320 | >900 |
| 5 | 200 | 10 ⁻³ | 330 | <0.1 |
| 6 | | 10 ⁻² | | <0.1 |
| 7 | | 10 ⁻¹ | | <0.1 |
| 8 | | 4 | | <0.1 |

Влияние условий облучения расплава ПТФЭ на макроскопические свойства.



1



2

Политетрафторэтилен, облученный в расплаве.
1 – в белом свете, 2 – в ультрафиолетовом свете.

Влияние условий облучения расплава ПТФЭ на макроскопические свойства.

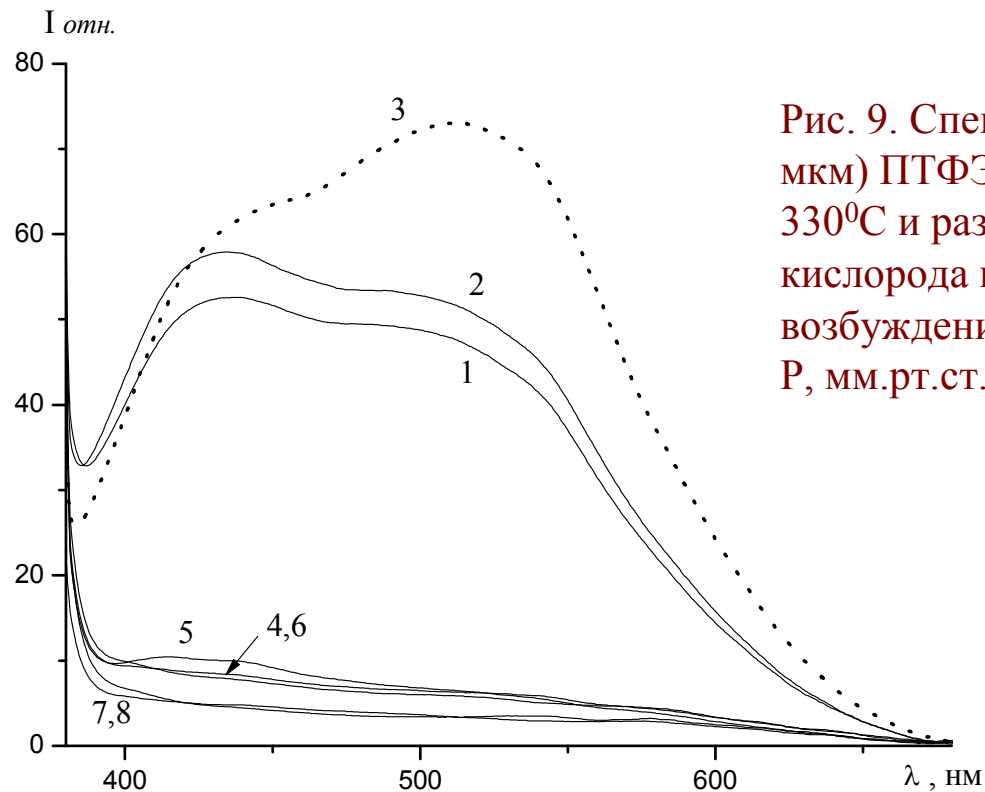
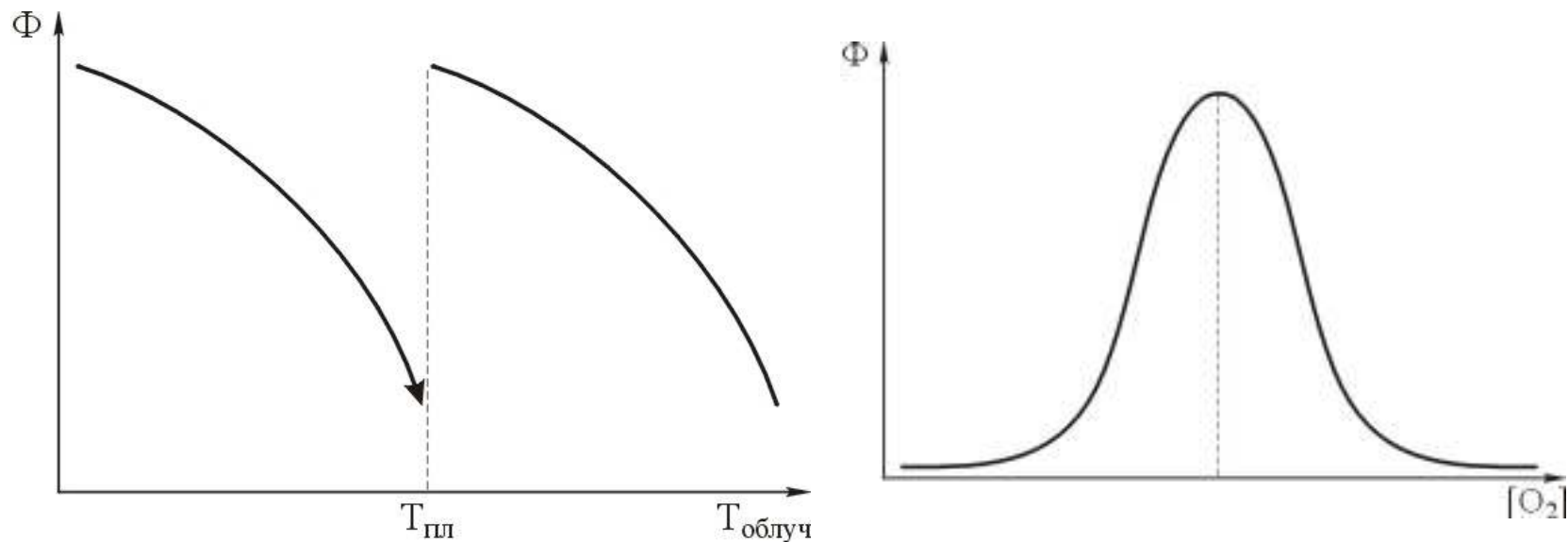


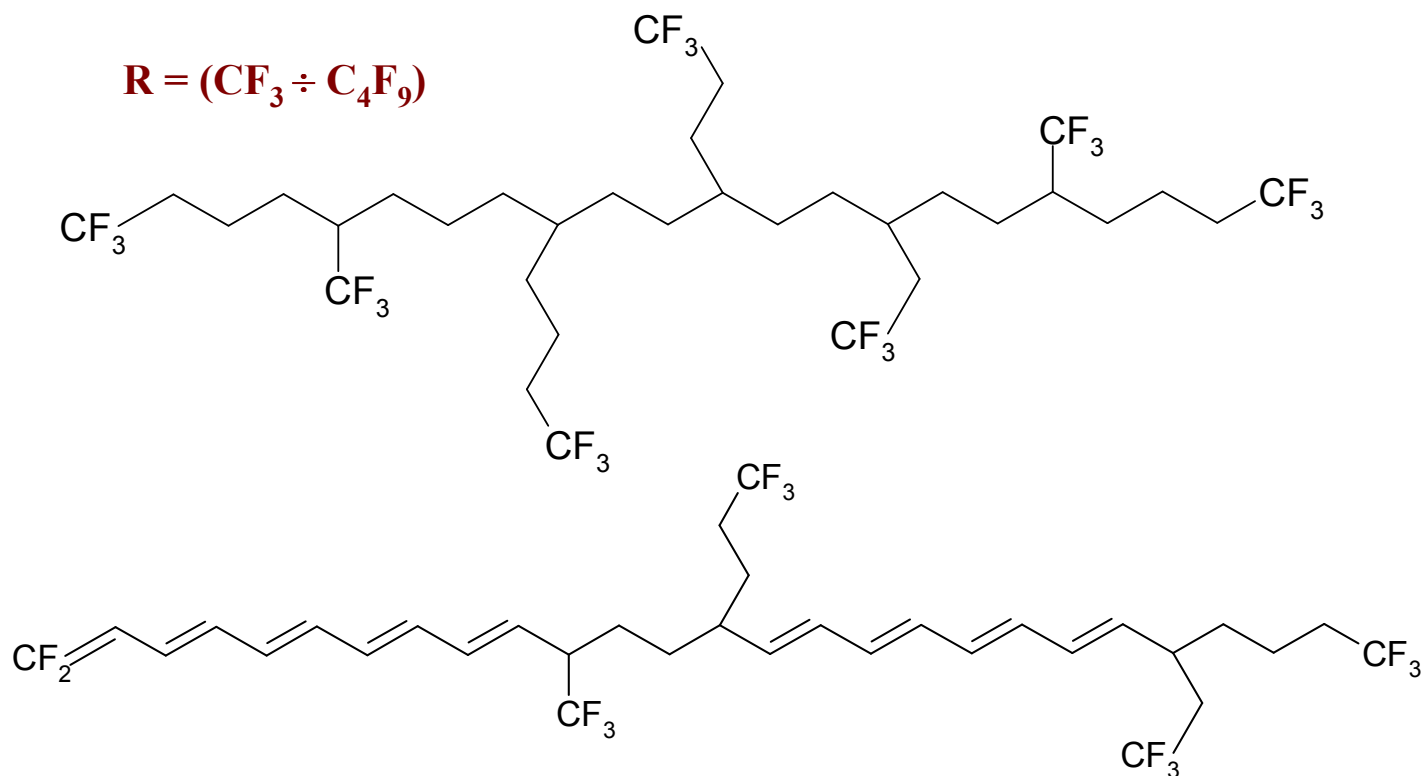
Рис. 9. Спектры флуоресценции пленок (100 мкм) ПТФЭ, облученных дозой 20 Мрад при 330⁰С и различном содержании молекулярного кислорода в объеме полимера, при возбуждении светом с длиной волны $\lambda=365$ нм. Р, мм.рт.ст.: 1 – 10⁻³, 2 – 10⁻¹, 3 – 1, 4 – 100.

Влияние условий облучения расплава ПТФЭ на макроскопические свойства.



Влияние температуры облучения и примеси
молекулярного кислорода

Модель полимерной цепи ПТФЭ, облученного в расплаве

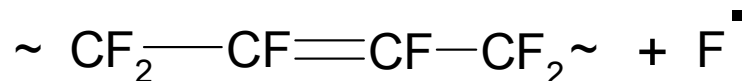
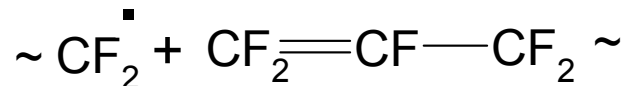
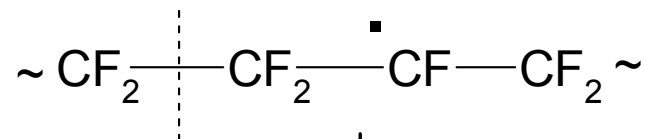
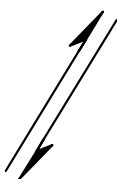
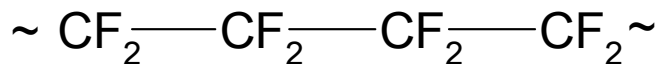


$CF_2-(CF=CF)_n-$, $n = 4 - 7$

Концентрация полиеновых структур – $(2-8) \times 10^{-4}$ моль/л

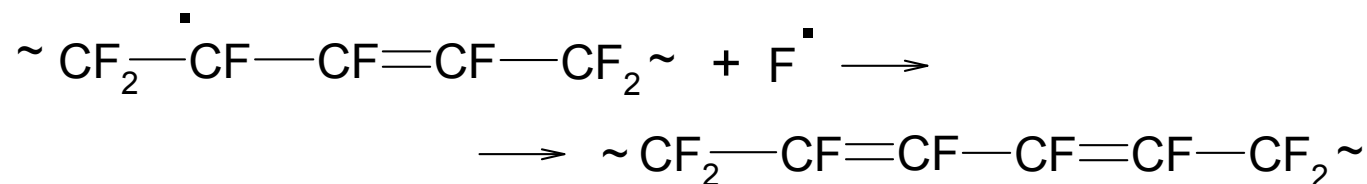
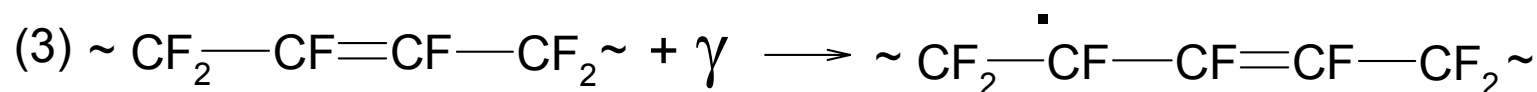
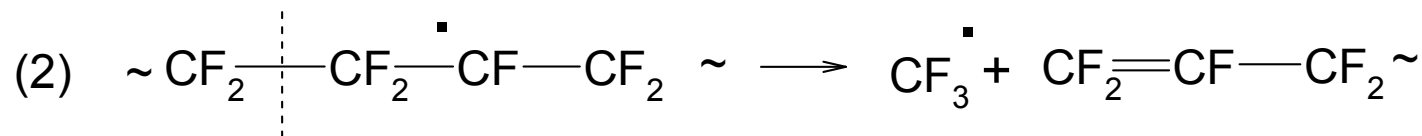
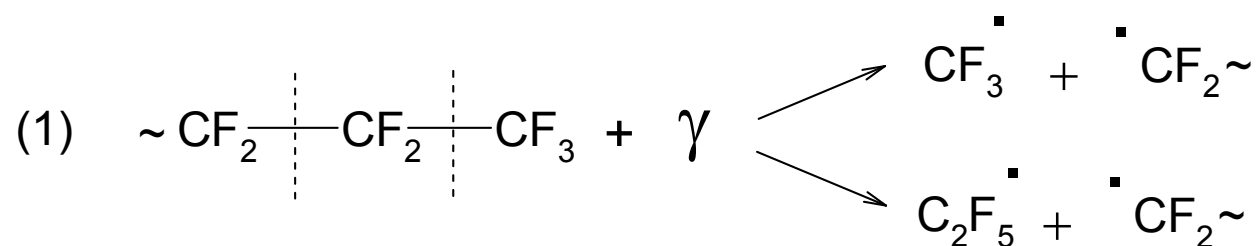
Возможный “сценарий” радиационно-химических превращений выше температуры плавления кристаллитов.

В инертной среде



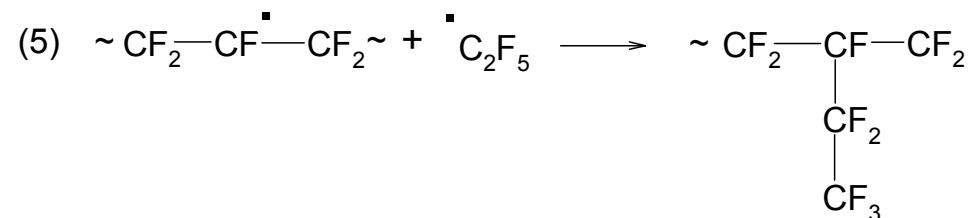
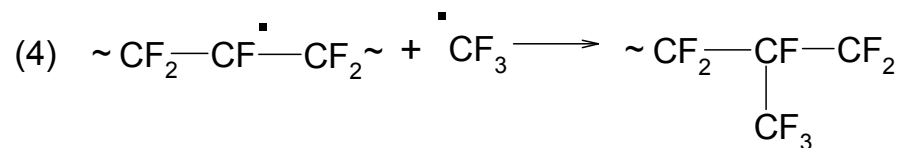
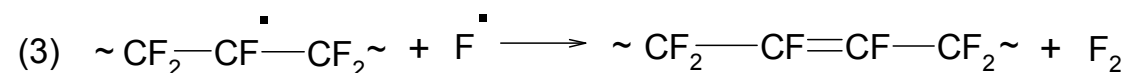
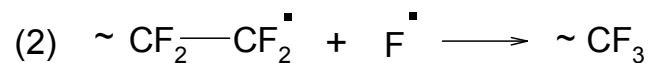
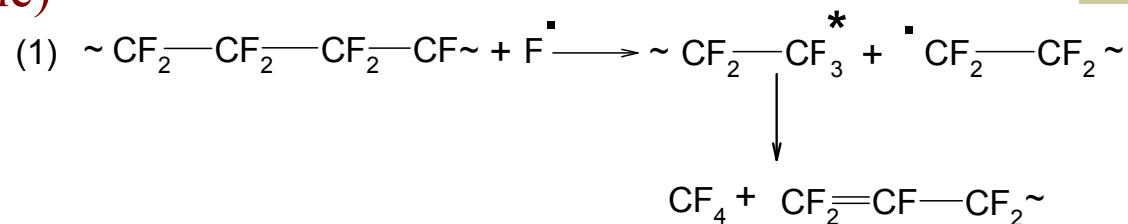
Возможный “сценарий” радиационно-химических превращений выше температуры плавления кристаллитов.

(продолжение)



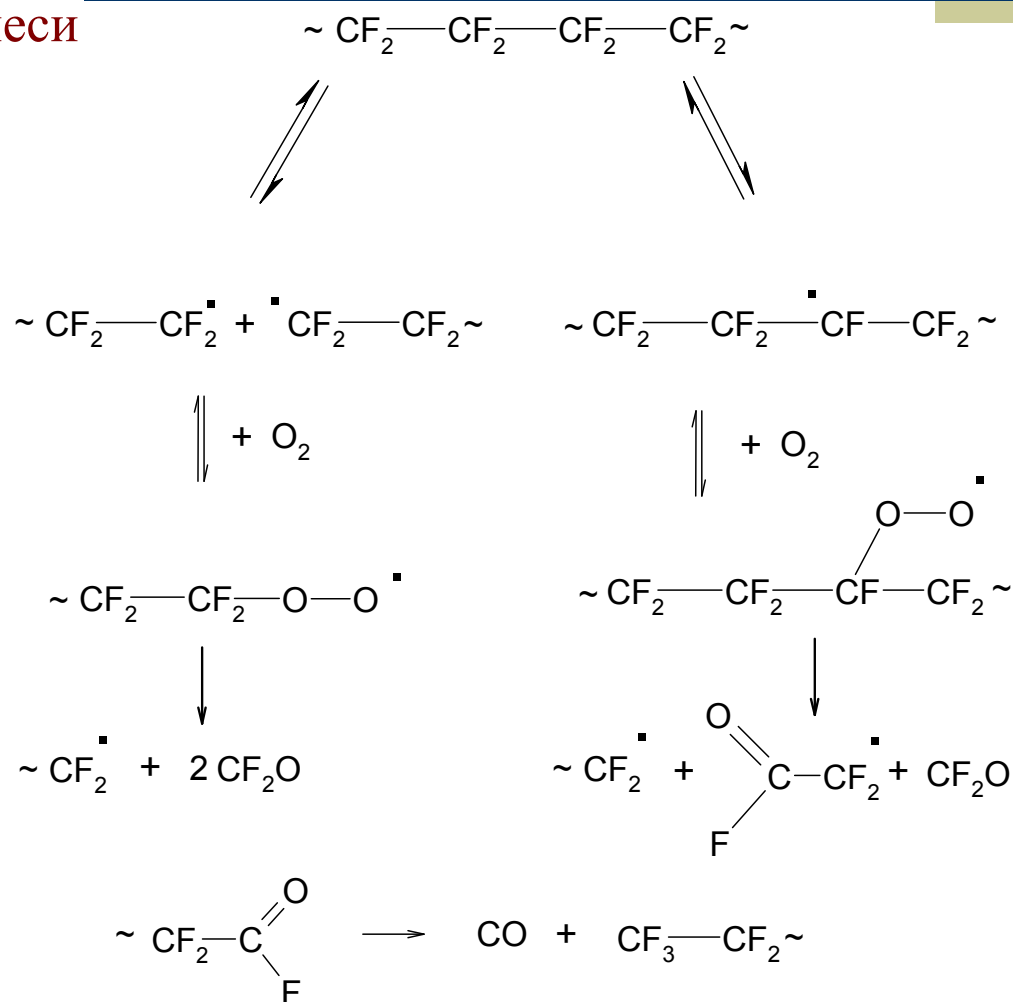
Возможный “сценарий” радиационно-химических превращений выше температуры плавления кристаллитов.

(продолжение)



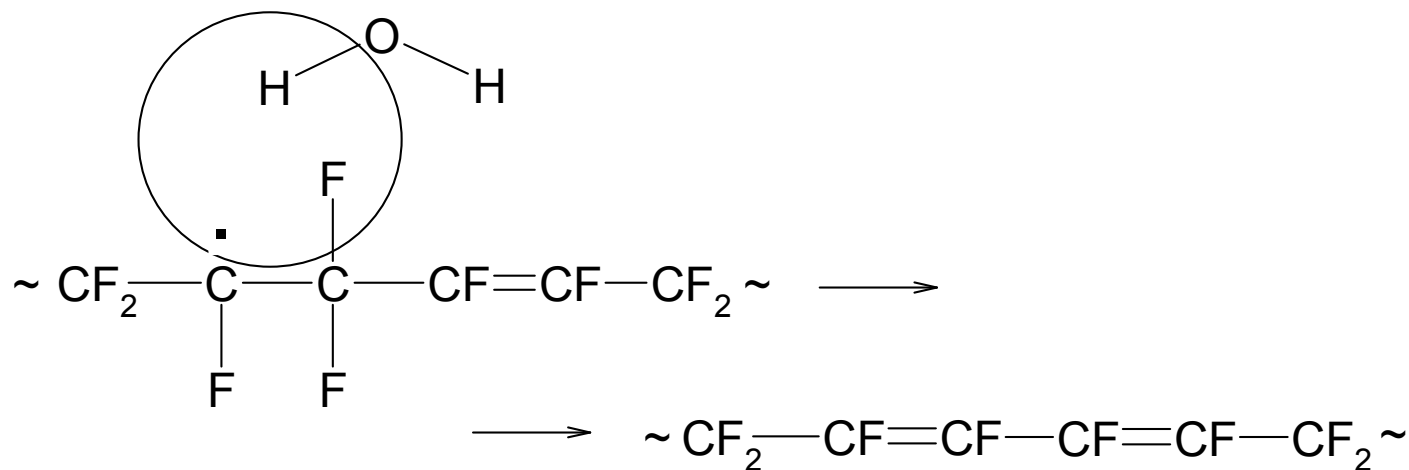
Возможный “сценарий” радиационно-химических превращений выше температуры плавления кристаллитов.

При наличии примеси кислорода



Возможный “сценарий” радиационно-химических превращений выше температуры плавления кристаллитов.

При наличии примеси воды





Выводы



1. Радиационно-индуцированные изменения макроскопических свойств ПТФЭ после гамма-облучения выше температуры плавления обусловлены следующими структурными изменениями:
 - уменьшением молекулярной массы;
 - уменьшением степени кристалличности и размера кристаллитов;
 - увеличением конформационной подвижности полимерной цепи;
 - формированием сетки физических узлов в аморфной фазе.

Выводы

2. Структурные изменения ПТФЭ при гамма-облучении выше температуры плавления определяются конкуренцией:

- процессов термического распада макрорадикалов и процессов образования короткоцепных разветвлений (в инертной среде);
- процессов терморadiационной окислительной деструкции, термического распада макрорадикалов, образования короткоцепных разветвлений и образования полиеновых сопряженных структур (в присутствии примеси кислорода);
- процессов термического распада макрорадикалов, образования короткоцепных разветвлений и образования полиеновых сопряженных структур (в присутствии примеси воды).



Выводы



3. Условия облучения ПТФЭ в расплаве (температура, состав среды, мощность дозы) изменяют относительные вклады конкурирующих процессов и определяют величину и направление изменений структуры и макроскопических свойств.