

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ВЛИЯНИЕ ДОЗЫ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ СТРУКТУРУ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА

© 2024 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исматов^а, С. В. Демидов^б, С. Р. Аллаяров^{б, *}

^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан,
Ташкент, 100214 Узбекистан

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.08.2024 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Исследовано влияние дозы гамма — облучения на структуру сополимера этилена и тетрафторэтилена. Кристаллическая структура порошка сополимера является триклинной с пространственной группой $P-1$ и параметрами элементарной ячейки: $a = 8.84 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 4.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.11^\circ$, $\beta = 85.84^\circ$, $\gamma = 90.89^\circ$. С увеличением поглощенной дозы гамма — облучения до 2000 кГр область когерентного рассеяния сополимера линейно растет от 4.3 нм до 6.8 нм. Степень его кристалличности при облучении до 100 кГр снижается на 2.1%, а затем, с повышением дозы до 2000 кГр происходит рост степени кристалличности. Отсутствие существенных изменений параметров в кристаллической структуре сополимера при облучении дозой до 2000 кГр свидетельствует о стойкости кристаллической структуры сополимера к радиации.

Ключевые слова: сополимер этилена и тетрафторэтилена, гамма-облучение, рентгеновская дифракция, рентгенограмма, кристаллическая решетка, размер кристаллитов, кристалличность

DOI: 10.31857/S0023119324020068 EDN: VSLPZT

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокой прочности связи фтора с углеродом фторсодержащие полимеры имеют высокую химическую стойкость в широком диапазоне температур и большой диапазон рабочих температур. В дополнение у фторопластов можно отметить отличные диэлектрические свойства, высокую сопротивляемость износу, ультрафиолетовому разрушению и низкий коэффициент трения. Наибольшее практическое применение среди фторсодержащих полимеров получил политетрафторэтилен (ПТФЭ) из-за своей исключительной химической инертности по отношению практически ко всем агрессивным средам и уникальных антифрикционных характеристик. Однако даже при температуре выше начала своего разложения, ПТФЭ не переходит в вязкотекучее состояние. Поэтому его переработка возможна только методом спекания отпрессованных изделий. Это существенно осложняет технологический процесс формирования изделий из ПТФЭ и их вторичную переработку, а также низкая радиационная стойкость перфторированных полимеров сильно ограничивает их возможности применения в присутствии ионизирующего излучения. Для устранения этих недостатков синтезируются различные сополимеры тетрафторэтилена, среди ко-

торых особое положение занимает чередующийся сополимер этилена и тетрафторэтилена 1 : 1 (ЭТФЭ), обладающий более высокой радиационной стабильностью и демонстрирующий превосходные механические свойства, модуль упругости при изгибе и сопротивление ползучести, чем его перфторированные аналоги, такие, как ПТФЭ, сополимеры тетрафторэтилена с гексафторпропиленом или перфторалкивиниловыми эфирами [1–4]. Сочетание таких свойств с более высокой, чем у перфторированных полимеров и сополимеров радиационной устойчивостью, делает ЭТФЭ очень привлекательным материалом для применения в атомной промышленности и в областях, где может присутствовать радиация.

Изделия из ЭТФЭ широко используются для изоляции кабелей в аэрокосмической отрасли [5, 6]. Одним из актуальных задач для безопасного использования ЭТФЭ в присутствии излучения высоких энергий является сохранение его физико — химических свойств после облучения, в том числе кристалличности и кристаллической структуры сополимера. В связи с этим предметом настоящего исследования было изучение влияния дозы γ -облучения до 2000 кГр на кристалличность ЭТФЭ.

Для изучения кристаллической структуры ЭТФЭ широко используется метод рентгеновской дифракции [7, 8]. Согласно данным [9], структура ЭТФЭ имеет моноклинную ячейку (пр. гр. $C2/m$) с параметрами: $a = 9.6 \text{ \AA}$, $b = 9.2 \text{ \AA}$, $c = 5.00 \text{ \AA}$, $\gamma = 89.7^\circ$. В то же время в другой работе [10] описана, что кристаллическая структура ЭТФЭ имеет орторомбическую элементарную ячейку с параметрами решетки $a = 8.57 \text{ \AA}$, $b = 11.2 \text{ \AA}$, $c = 5.04 \text{ \AA}$. По данным работы [11] кристаллической фазе ЭТФЭ принадлежит триклинная элементарная ячейка (пр. гр. $P1$) с параметрами $a = 8.46 \text{ \AA}$, $b = 5.67 \text{ \AA}$, $c = 5.00 \text{ \AA}$, $\alpha = 83.0^\circ$, $\beta = 97.0^\circ$ и $\gamma = 89.7^\circ$. Определена степень кристалличности [12] и размер кристаллитов ЭТФЭ [8, 12, 13] при облучении гамма-излучением [8, 12] и ускоренными электронами [13]. Обнаруженное в работе [8] увеличение размера кристаллитов в облученном ЭТФЭ при дозах облучения выше 100 кГр авторы связывают с перестройкой молекулярных цепей с образованием более упорядоченных кристаллов. В работе [13] при облучении ЭТФЭ ускоренными электронами дозой 800 кГр, наоборот, заметили снижение степени кристалличности от 45.3 до 25.3% из-за радиационной сшивки сополимера.

Среда облучения также заметно влияет на кристалличность и размер кристаллитов ЭТФЭ [12]. После облучения 20 кГр в среде азота степень кристалличности сополимера из-за радиационной деструкции снизилась на 15.5% и составила 33.5%.

Целью настоящей работы является исследование влияния дозы гамма – облучения на структуру, кристалличность и размеры кристаллитов ЭТФЭ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе был использован порошок ЭТФЭ марки “Фторопласт – 40АМ” производства ООО “Гало-Полимер Кирово-Чепецк”. Образцы сополимера не были подвергнуты дополнительной очистке.

Рентгенодифракционные исследования структуры ЭТФЭ осуществлялись на дифрактометре Empyrean. Обработка рентгенодифракционных данных проводилась программой Fullprof методом Ритвельда [14, 15] в предположении присутствия триклинной фазы, а для визуализации кристаллической структуры использовалась программа Vesta [17].

Гамма-облучение образцов ЭТФЭ проводилось γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с. Особенности данной установки и возможности ее использования подробно описаны в работе [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выполненные расчеты рентгенограммы исходного образца ЭТФЭ, приведенного на рис. 1, показали, что элементарная ячейка кристаллической структуры ЭТФЭ хорошо описывается в триклинной фазе с пространственной группой $P-1$. Параметры элементарной ячейки имеют следующие значения: $a = 8.84 \text{ \AA}$; $b = 5.34 \text{ \AA}$; $c = 4.90 \text{ \AA}$; $\alpha = 99.11^\circ$; $\beta = 85.84^\circ$; $\gamma = 90.89^\circ$, и они хорошо согласуются с результатами работы [11].

Расположение атомов фтора, углерода и водорода в элементарной ячейке кристаллической решетки ЭТФЭ приведена на рис. 2, их координаты перечислены в табл. 1.

Таблица 1. Координаты атомов необлученного образца ЭТФЭ в триклинной фазе (пр. гр. $P-1$)

Атомы	Координаты атомов		
	x/a	y/b	z/c
H1	0.389	0.718	0.675
H2	0.307	0.951	0.619
H3	0.239	0.502	0.891
H4	0.117	0.707	0.853
C1	0.284	0.780	0.119
C2	0.216	0.675	0.382
C3	0.294	0.769	0.648
C4	0.212	0.652	0.887
F1	0.436	0.742	0.152
F2	0.222	0.993	0.100
F3	0.261	0.451	0.440
F4	0.053	0.662	0.320

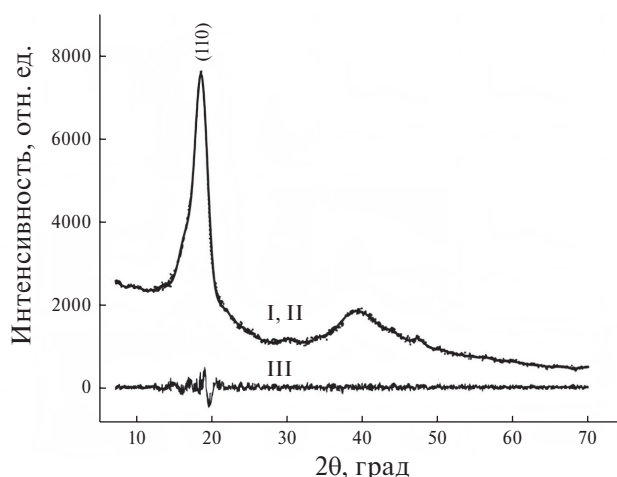


Рис. 1. Рентгенограмма ЭТФЭ с триклинной фазой (пр. гр. $P-1$): I — экспериментальные и расчетные данные; II — Брэгговские отражения; III — разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными.

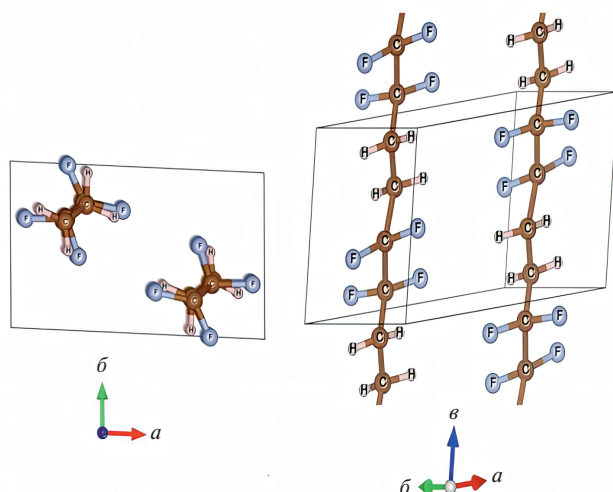


Рис. 2. Расположение атомов этилена-тетрафторэтилена в элементарной ячейке с триклинной фазой (пр. гр. $P-1$).

Длины связей и их углы в изученном образце сополимера существенно не отличаются от имеющихся литературных данных (табл. 2). Незначительные различия экспериментальных и литературных данных в табл. 2, скорее всего, связаны с тем, что в работе [18] в качестве модельной структуры была использована ромбическая ячейка с параметрами $a = 7.955 \text{ \AA}$, $b = 5.200 \text{ \AA}$ и $c = 5.000 \text{ \AA}$ ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$), а в настоящей работе кристаллическая структура имеет триклинную ячейку.

Размеры кристаллитов ЭТФЭ определяли из рентгенограммы по рефлексу (110) с использованием формулы Шеррера [19]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_S \cos \theta},$$

где K — поправочный коэффициент для учета формы зерна ($K \sim 0.9$), λ — длина волны излучения (например, 0.15406 нм), θ — угол Брэгга для дифракционного пика, β_S — наблюдаемая ширина на половине высоты пика (в радианах). В исследованном образце ЭТФЭ размер кристаллитов составляет 4.3 нм , и такой размер хорошо согласуется с имеющимися в литературе данными $4\text{--}5 \text{ нм}$ [12, 20].

Степень кристалличности была определена по рентгенограмме (рис. 3), измеренной в диапазоне

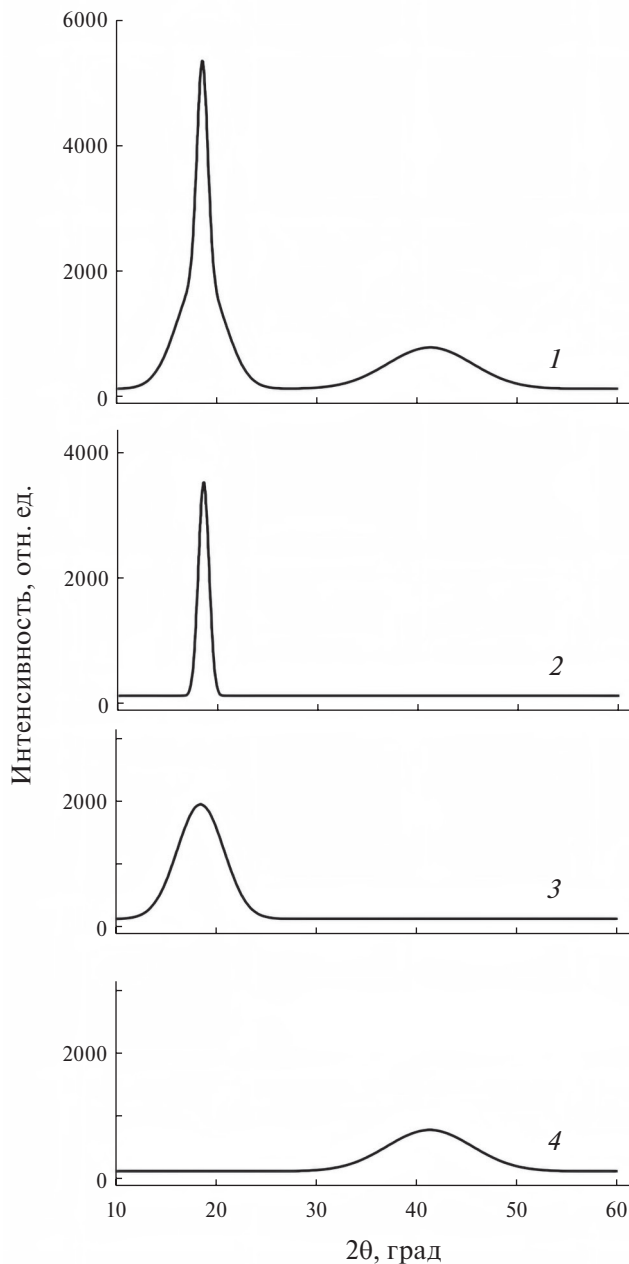


Рис. 3. Разделение пиков кристаллической (2) и аморфных (3, 4) фаз облученного дозой 50 кГр сополимера (1).

углов $2\theta_B = 12^\circ - 55^\circ$ с учетом площади аморфной (A_a) и кристаллической (A_k) составляющей образцов сополимера ЭТФЭ, аналогично методики, использованной в работах [20–22]. Разделение пиков осу-

Таблица 2. Длины и углы связей в образце ЭТФЭ

Связь	Длина связи, $\text{\AA}$	Длина связи, $\text{\AA}$ [18]	Связь	Угол связи, град	Угол связи, град [18]
C–H	0.928	1.101	H–C–H	116	108
C–F	1.375	1.381	C–H–C	110	111
C–C	1.545	1.505	C–C–C	107	111–115
H–H	1.550	1.777	F–C–F	118	106
F–F	2.365	2.207	C–F–C	97	107

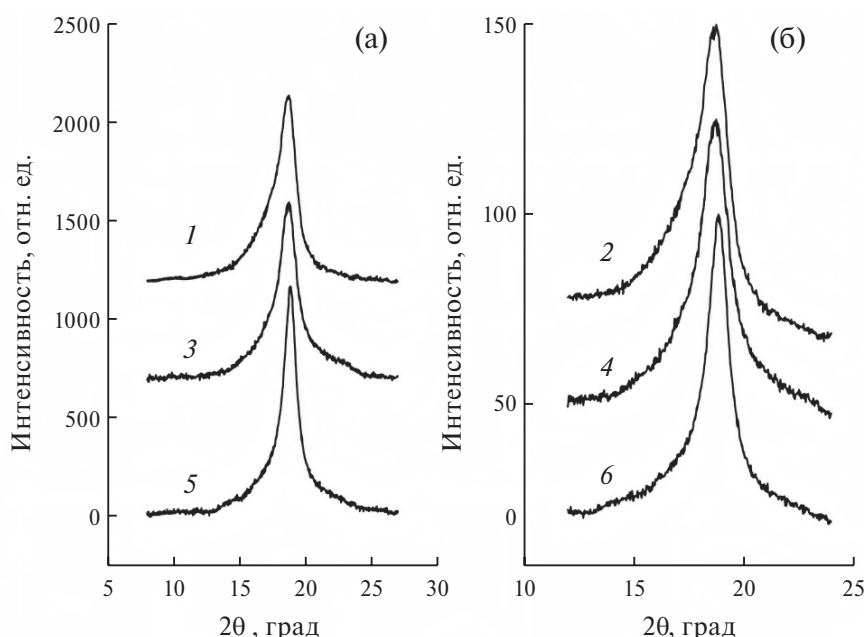


Рис. 4. Рентгенограммы в областях $2\theta = 8^\circ\text{--}26^\circ$ (а) и $2\theta_{\text{б}} = 12^\circ\text{--}24^\circ$ (нормированная по рефлексу (110)) (б) образцов исходного ЭТФЭ (1, 2) и сополимера, облученного дозой (кГр): 50 (3, 4), 2000 (5, 6).

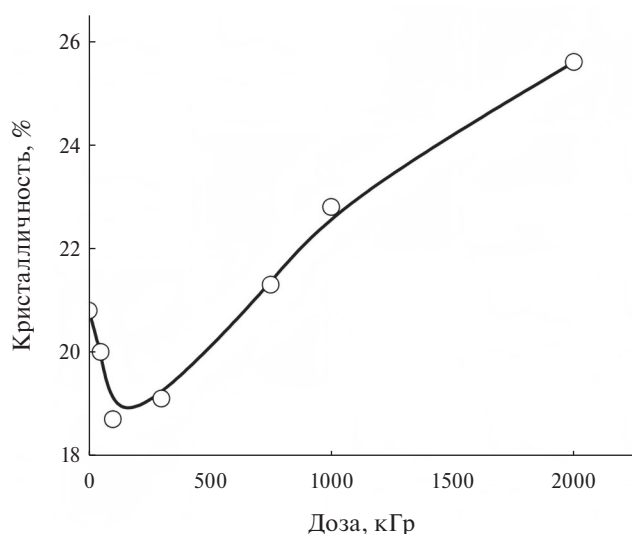


Рис. 5. Зависимость степени кристалличности ЭТФЭ от дозы гамма-облучения.

существовало с использованием функции Гаусса и значение степени кристалличности определялось из выражения [21, 22]:

$$X_k = \frac{A_k}{(A_k + A_a)} \cdot 100\%.$$

Степень кристалличности ЭТФЭ, определенная из рентгенограмм исследованного сополимера, составляет 20.8%.

Анализ рентгенограмм облученных образцов ЭТФЭ показал, что облучение дозой до 2000 кГр

не вносит существенные изменения в параметры кристаллической структуры сополимера, что свидетельствует о стойкости кристаллической структуры сополимера к радиации. Однако обнаружено снижение интенсивности рефлекса (110) при дозах облучения до 100 кГр (рис. 4), что свидетельствует об уменьшении степени кристалличности сополимера. Вместе с тем, дальнейшее повышение поглощенной дозы до 2000 кГр приводит к росту интенсивности кристаллического рефлекса. Результаты расчетов зависимости степени кристалличности ЭТФЭ от дозы облучения приведены на рис. 5. Видно, что степень кристалличности ЭТФЭ уменьшается от 20.8 до 18.7% при облучении до 100 кГр, а затем с увеличением дозы облучения степень кристалличности растет и достигает 25.6% при дозе облучения 2000 кГр.

В отличие от степени кристалличности, когда при дозах до 100 кГр наблюдается ее снижения, в ходе облучения наблюдается линейное с дозой увеличение размера кристаллитов сополимера (табл. 3). В результате, после дозы облучения 2000 кГр размер кристаллитов ЭТФЭ составляет 6.8 нм, что на 2.5 нм больше, чем в необлученном сополимере.

В заключение можно выделить следующие особенности влияния γ -облучения на кристаллическую фазу сополимера ЭТФЭ.

На основании исследований рентгенограмм гамма-облученного ЭТФЭ можно прийти к выводу

Таблица 3. Размеры кристаллитов исходного и гамма облученного ЭТФЭ

Доза, кГр	β (FWHM)	D, нм
0	1.87	4.3
50	1.83	4.4
100	1.75	4.6
300	1.72	4.7
750	1.51	5.3
1000	1.44	5.6
2000	1.18	6.8

о том, что γ -облучение дозой до 2000 кГр не оказывает существенное влияние на параметры кристаллической структуры сополимера, они аналогичные параметрам элементарной ячейки в исходном ЭТФЭ. Кристаллическая структура порошка ЭТФЭ является триклинной с пространственной группой $P-1$ с параметрами элементарной ячейки: $a = 8.84 \text{ \AA}$, $b = 5.34 \text{ \AA}$, $c = 4.90 \text{ \AA}$, $\alpha = 99.11^\circ$, $\beta = 85.84^\circ$, $\gamma = 90.89^\circ$. Область когерентного рассеяния линейно увеличивается от 4.3 нм до 6.8 нм с увеличением дозы облучения ЭТФЭ до 2000 кГр. При этом, степень кристалличности ЭТФЭ сначала снижается при дозах облучения до 100 кГр, а затем с увеличением дозы облучения возрастает, достигая при дозе 2000 кГр 25.6% кристалличности, что на 4.8% больше, чем в исходном сополимере.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники. С Российской стороны работа поддержана Государственным заданием FFSG-2024-0007 № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Forsythe J.S., Hill D.J.T. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 1. P. 101.
2. Kerbow D. L. // Modern Fluoropolymers: High Performance Polymers for Diverse Applications. Sheirs J. (ed). New York: Wiley, 1997. Chapt.15.
3. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Ленинград: Химия. Ленинградское отделение, 1978. 232 с.
4. Wall L.A. // Fluoropolymers. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley – Interscience. A Division of John Wiley & Sons, Inc., 1972 (Перевод с английского под редакцией Кнунянца И.Л. М: Мир, 1975. 385 с.).
5. Nasef M.M., Saidi H., Dahlan K.Z.M. // Polym. Degrad. Stabil. 2002. V. 1. P. 85.
6. Chen J.H., Asano M., Yamaki T., Yoshida M. // J. Power Sources. 2006. V. 1. P. 69.
7. Ignatieva L.N., Mashchenko V.A., Zvereva G.A., Ustinova A.Yu., Slobodyuka A.B., Bouznik V.M. // Journal of Fluorine Chemistry. 2020. V. 231. P. 109460.
8. Sun L., Xiao Ch., Zhao J., An Sh., Zhang Sh. // Textile Research Journal. 2017. P. 1.
9. Wilson F.C., Starkweather H.W. // Journal of polymer science: Polymer Physics Edition. 1973. V. 11. P. 919.
10. Tanigami T., Yamaura K., Matsuzawa Sh., Ishikawa M., Mizoguchi K., Miyasaka K. // Polymer. 1986. V. 27. P. 999.
11. Funaki A., Phongtamrug S., Tashiro K. // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 1540.
12. Zen H.A., Ribeiro G., Geraldes A.N., Souza C.P., Parra D.F., Lugao A.B. // Radiation Physics and Chemistry. 2012. P. 1.
13. Zhang X., Chen F., Su Zh., Xie T. // Materials. 2021. V. 14. P. 1.
14. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. // Применение метода Ритвелда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. С-Петербург: Санкт-Петербургский университет, 2016. С. 67.
15. Will G. // Powder Diffraction: The Rietveld Method and the Two-Stage Method to Determine and Refine Crystal Structures from Powder Diffraction Data. Springer, 2006. P. 232.
16. Momta K., Izumi F. // Journal of Applied Crystallography. 2008. V. 41. P. 653.
17. Кирюхин Д. П., Кичигина Г.А., Аллаяров С.Р., Бадамина Э.Р. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 224.
18. Sreepad H.R. // Research & Reviews in Polymer. 2012. V. 3. P. 117.
19. Vorokh A.S. // Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics. 2018. V. 9. P. 364.
20. Tap T.D., Khiem D.D., Nguyen L.L., Hien N.Q., Luan L.Q., Thang P.B., Sawada Sh., Hasegawa Sh., Maekawa Y. // Radiation Physics and Chemistry. 2018. V. 151. P. 186.
21. Shujun W., Jinglin Y., Wenyuan G. // American Journal of Biochemistry and Biotechnology. 2005. V. 1. P. 199.
22. Aziz Sh.B., Marf A.S., Dannoun E.M.A., Brza M.A., Abdullah R.M. // Polymers. 2020. V. 12. P. 2184.