

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК БЕЛАРУСИ  
ИНСТИТУТ ТЕПЛО- и МАССООБМЕНА им. А. В. ЛЫКОВА  
Журнал основан в январе 1958 г.

---

*ТФЖ*

*И*  
*НЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ*  
**ЖУРНАЛ**

JOURNAL  
OF ENGINEERING PHYSICS  
AND THERMOPHYSICS

**Отдельный оттиск**  
**Offprint**

**Том 85, № 2**

**Vol. 85, No. 2**

МАРТ–АПРЕЛЬ  
MARCH–APRIL

2012

УДК 541.6;620.181

**Ф. Ф. Комаров<sup>1</sup>, А. И. Купчишин<sup>2</sup>, С. П. Пивоваров<sup>3</sup>,  
К. Б. Тлебаев<sup>2</sup>, А. Т. Кусаинов<sup>2</sup>, А. Б. Рухин<sup>3</sup>, Т. В. Поздеева<sup>1</sup>**

### ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ $\gamma$ -ОБЛУЧЕНИЯ НА КОНФОРМАЦИЮ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

*Изучены спектры электронно-парамагнитного резонанса и экспериментальные кривые накопления свободных радикалов в политетрафторэтилене при различных температурах и дозах облучения. Обнаружено, что при температуре 60 °С кривая накопления стабилизированных радикалов проходит через максимум, затем экспоненциально снижается. Изменение параметров межмолекулярного взаимодействия обуславливает трансформацию кривой накопления стандартной формы с насыщением в немонотонную кривую с максимумом.*

**Ключевые слова:** полимер,  $\gamma$ -облучение, структура, фазовое состояние.

**Введение.** Как известно [1], метод электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР) является одним из наиболее чувствительных и информативных методов для изучения радиационных повреждений полимерных материалов. В связи с этим на основе данного метода были проведены исследования особенностей проявления структурно-фазовых превращений в политетрафторэтилене (ПТФЭ) при различных температурах и дозах облучения. Однако использование его может быть осложнено рядом факторов.

Во-первых, ЭПР регистрирует неспаренные электроны, появившиеся при разрыве химических связей, т. е. дефектные части молекулы, и в структуре спектра ЭПР фазовое состояние проявляется не непосредственно, а лишь как результат некоторых дополнительных взаимодействий. Поэтому по виду спектра невозможно сделать однозначное заключение о фазовом состоянии материала.

Во-вторых, ПТФЭ имеет наибольшее число фазовых состояний по сравнению с другими известными полимерами и одну особенность — у этого полимера константы сверхтонкого взаимодействия (СТВ) сильно зависят от температуры. Причины такой зависимости пока не вполне ясны: вероятно, это может быть связано с фазовыми переходами [1].

При температуре 77 К наблюдается сложный спектр ЭПР, трактуемый как дублет квинтетов или дублет триплет-триплетов, который при комнатной температуре трансформируется в форму почти синглета [2].

Трудности интерпретации ЭПР-спектра вполне объяснимы: они связаны не только с изменениями констант СТВ, но и с очень быстрой и активной реакцией перехода первичного фторалкильного радикала  $\sim \text{CF}_2 - \dot{\text{C}}\text{F} - \text{CF}_2 \sim$  в перекисный радикал  $\sim \text{CF}_2 - \text{CF}(\text{OO}\cdot) - \text{CF}_2 \sim$ , которая идет даже в вакууме за счет кислорода, всегда имеющегося в матрице полимера.

**Экспериментальная часть.** В качестве образца для исследований ЭПР-спектров был выбран промышленный пленочный фторопласт-4, облучение которого проводилось на воздухе при различных температурах, при этом доза облучения доходила вплоть до 30 кГр. После окончания облучения спектры ЭПР записывались не ранее, чем через 2 ч, чтобы исключить влияние быстрых нестационарных процессов релаксации структуры. Для изучения медленных процессов спектры ЭПР некоторых образцов фиксировались многократно после требуемой выдержки и снимались при комнатной температуре.

Мишени в первой серии экспериментов облучали гамма-квантами до дозы 120 Гр на установке с относительно слабым источником радиации с изотопами  $^{60}\text{Co}$ . Мишени представляли собой упаковку из тефлоновой пленки и двух цилиндров диаметром 2.5 мм, длиной 5 мм и массой  $\sim 62$  мг. Облучение проводилось в термостате при температурах 273 и 333 К, после чего образцы хранили в жидком азоте. Отжиг проходил при комнатной температуре ( $T = 292$  К), начиная с 1-й записи спектров ЭПР.

Вторая серия измерений ЭПР-спектров выполнялась при облучении мишеней разными дозами на более мощной гамма-установке. Изотопы  $^{60}\text{Co}$  в виде цилиндров располагались по азимуту вокруг мишени с целью получения однородной обработки.

<sup>1</sup>Научно-исследовательский институт прикладных физических проблем им. А. Н. Севченко БГУ. 220108, г. Минск, ул. Курчатова, 7; э-почта: KomarovF@bsu.by; <sup>2</sup>Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Физико-технологический центр. 50010, г. Алматы, просп. Достык, 13; <sup>3</sup>Институт ядерной физики, Национальный ядерный центр Республики Казахстан. 50032, г. Алматы, ул. Ибрагимов, 1. Поступила 11.03.2011.

Для облучения при температуре 273 К мишени помещались в маленький полиэтиленовый пакет, в который набирали воду со льдом, затем помещали в термос и опускали в гамма-установку. Отжиг также проходил при комнатной температуре (292 К), начиная с 1-й записи спектров ЭПР.

**Обсуждение результатов.** Влияние индукции магнитного поля на амплитуду ЭПР-сигнала в политетрафторэтилене (исходного и облученного дозой 30 кГр) представлено на рис. 1. По характеру изменения кривых при отжиге можно заключить, что начальные распределения радиационных дефектов (неспаренных электронов) при разных температурах облучения и их эволюция в процессе отжига существенно различаются.

После облучения ПТФЭ при 273 К (см. рис. 1 и таблицу) как интенсивность ЭПР сигнала, так и ширина ЭПР-спектра между отдельными пиками мало изменяются, т. е. отжиг идет слабо.

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые зависимости интенсивности сигналов ЭПР в ПТФЭ от дозы облучения при температурах 273 и 333 К.

Как видно из рис. 2, б, зависимость концентрации радикалов от поглощенной дозы излучения отличается от известной типичной кривой, для которой с увеличением дозы облучения рост концентрации радикалов замедляется и выше некоторой дозы их количество практически не увеличивается. В нашем случае при 273 К (рис. 2, а) интенсивность ЭПР-сигналов  $I$  растет с увеличением поглощенной дозы облучения и затем также выходит на предел насыщения. При температуре 333 К, т. е. после фазового перехода, интенсивность  $I$  вначале растет пропорционально дозе облучения, достигает максимума, а затем убывает (рис. 2, б).

Таким образом, фазовые состояния полимера проявляются и в форме спектров ЭПР, и в зависимости количества стабилизированных в матрице радикалов от дозы облучения.

Ранее при облучении других полимеров [3] также наблюдались немонотонные кривые накопления свободных радикалов с максимумом, появление которого (иными словами, обратный ход кривой накопления) до сих пор не имеет точного объяснения. В работах [4, 5] этот процесс связывается с кластерным характером накопления и гибели радикалов, но данные рис. 2 указывают на новый эффект, обусловленный фазовым состоянием

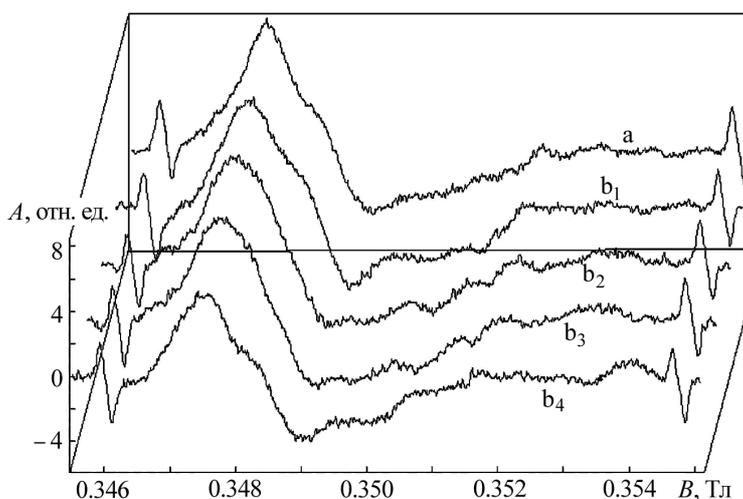


Рис. 1. Зависимость амплитуды  $A$  ЭПР-сигнала от индукции магнитного поля  $B$  в исходном (а) и облученных дозой 30 кГр образцах политетрафторэтилена ( $b_1$ – $b_4$ ) при температуре облучения 273 К:  $t = 2$  ч (а), 13 дней ( $b_1$ ), 30 дней ( $b_2$ ), 33 дня ( $b_3$ ), 34 дня ( $b_4$ )

#### Данные по кинетике радиационной деструкции и отжига $\gamma$ -облученного ПТФЭ

Температура облучения, К	Интенсивность ЭПР-сигнала, отн. ед.		Расстояние между пиками ЭПР-сигнала, Гл		Время, дни
	в начале отжига	после отжига	в начале отжига	после отжига	
273	55	49	0.00214	0.0029	34*
292	30	8	0.00213	0.0016	33
303	16	7	0.00168	0.00159	33
333	12	11	0.0016	0.0014	13*

\*Время отжига образцов, ЭПР-спектры которых приведены на рис. 1 и 2.

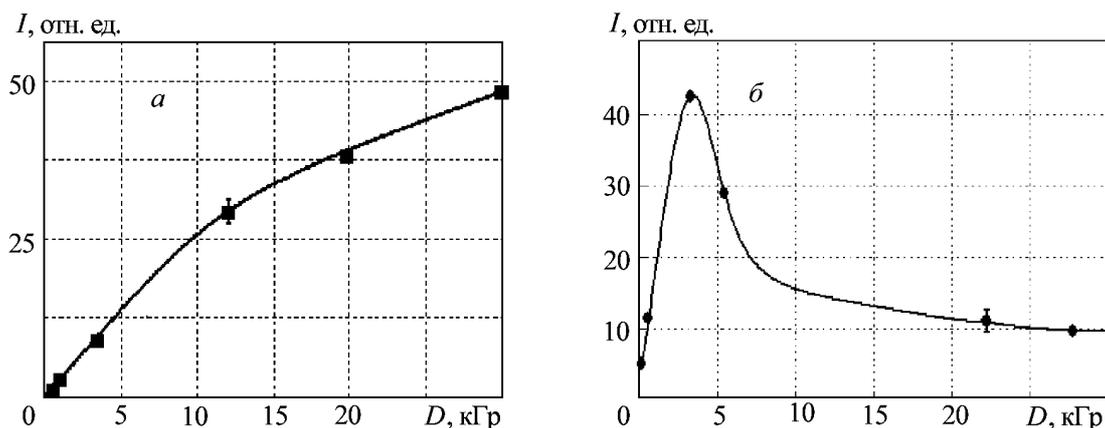


Рис. 2. Зависимость интенсивности ЭПР-сигнала  $I$  в политетрафторэтилене от дозы  $D$   $\gamma$ -облучения  $^{60}\text{Co}$  при  $T = 273$  К (а) и 333 К (б)

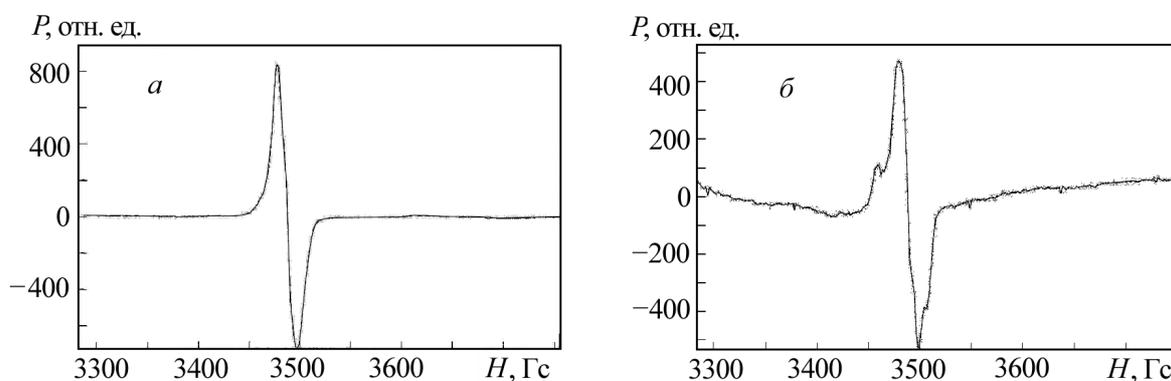


Рис. 3. Зависимость поглощения сигнала ЭПР-спектра  $P$  в облученном политетрафторэтилене от величины магнитного поля  $H$  при  $T = 273$  К (а) и 333 К (б)

матрицы. По-видимому, эти факторы взаимосвязаны, что подтверждается сравнением вида спектров ЭПР при малых и больших дозах облучения, приведенных на рис. 1 и 3. ЭПР-спектр (см. рис. 1), снятый после облучения малой дозой при 273 К, представляет собой несколько асимметричный синглет шириной около 2.1 мТл, характерный для радикалов перекисного типа [3].

При увеличении дозы облучения синглет становится более симметричным за счет увеличения спин-спинового взаимодействия (рис. 3, а). В ходе облучения малой дозой при 333 К ЭПР-спектр практически идентичен спектру, изображенному на рис. 1. С ростом дозы облучения он заметно изменяется и появляются дополнительные пики на краях (рис. 3, б), указывающие, скорее всего, на появление второго радикала.

Из проведенного анализа следует, что появление максимума накопления свободных радикалов можно объяснить кооперативной гибелью радикалов в кластерах, при этом очевидно, что их взаимодействие зависит от структуры и фазового состояния матрицы, что и проявилось на спектрах в виде кривых накопления радикалов.

Изменение параметров межмолекулярного взаимодействия обуславливает трансформацию кривой накопления свободных радикалов стандартной формы с насыщением (см. рис. 2, а) к немонотонной кривой накопления с максимумом (рис. 2, б).

Поскольку для ПТФЭ максимум накопления свободных радикалов проявляется резче, чем для полиметилметакрилата (ПММА) [3], и появляется уже при довольно низкой дозе облучения, можно полагать, что здесь наблюдается изменение конформации макромолекул, сопровождающееся изменением характера межмолекулярного взаимодействия.

**Заключение.** Получены ЭПР-спектры политетрафторэтилена в интервале температур 273–333 К и доз облучения 0–30 кГр. Показано, что фазовое состояние ПТФЭ отражается на форме спектров ЭПР и на характере зависимости числа стабилизированных радикалов от дозы облучения. В процессе облучения при температуре 273 К кривая накопления свободных радикалов имеет стандартный вид с насыщением. При повышении температуры выше фазовых переходов эта кривая трансформируется в немонотонную кривую с максимумом, что свидетельствует об изменении межмолекулярного взаимодействия в этом фазовом состоянии.

### Обозначения

$A$  — амплитуда ЭПР-сигнала магнитного поля, отн. ед.;  $B$  — индукция магнитного поля, Тл;  $D$  — доза облучения, кГр;  $H$  — величина магнитного поля, Гс;  $I$  — интенсивность ЭПР-сигнала, отн. ед.;  $P$  — поглощение ЭПР-сигнала, отн. ед.;  $t$  — время облучения, ч;  $T$  — температура облучения, К.

### Литература

1. Пшежецкий С. Я., Котов А. Г., Милинчук В. К., Рогинский В. А., Тупиков В. И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
2. Алаяров С. Р., Баркалов И. М., Михайлов А. И. Конформация радикалов при 77 К в  $\gamma$ -облученном линейном перфторалкане//Химия высоких энергий. 2000. Т. 34, № 3. С. 181–187.
3. Воеводский В. В. Физика и химия элементарных химических процессов. М.: Наука, 1989.
4. Милинчук В. К., Клишпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
5. Pivovarov S., Rukhin A., Seredavina T., and Zhakparov R. Some peculiarities and complications in high-close SPR dosimetry//IAEA-TECDOC-1070. Vienna, 1999. Pp. 221–226.