

УДК 541(64+15):539.2

МОРФОЛОГИЯ ОБЛУЧЕННОГО ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА¹

© 2012 г. С. А. Хатилов, С. А. Серов, Н. В. Садовская, Е. М. Конова

Государственный научный центр Российской Федерации

Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова”

105064 Москва, пер. Обуха, д. 3

Поступила в редакцию 06.10.2011 г.

Принята в печать 06.02.2012 г.

Исследовали надмолекулярную структуру и морфологию неспеченного, спеченного и радиационно-модифицированного ПТФЭ суспензионной полимеризации методом растровой электронной микроскопии. Облучение проводили гамма-квантами ниже и выше температуры плавления кристаллической фазы. Фибриллярная надмолекулярная структура неспеченного ПТФЭ сохраняется после его спекания. Однако в спеченном ПТФЭ отдельные участки фибрилл образуют ламели, вытянутые перпендикулярно ориентации фибрилл. Радиационное модифицирование ПТФЭ ниже температуры плавления при 20 и 200°C не сопровождается качественным изменением его морфологии. Облучение выше температуры плавления приводит к реорганизации структуры ПТФЭ: формированию сферолитов, состоящих из радиально ориентированных фибрилл.

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается повышенный интерес к исследованию радиационных модификаций ПТФЭ, полученных при воздействии тяжелых ионов, гамма- и электронного излучений [1–4]. Пристальное внимание связано с обнаружением значительного улучшения ряда важных свойств полимера после радиационного воздействия в области температур выше точки плавления [5–10]. Основной акцент сделан на молекулярные механизмы и молекулярную структуру [4, 11–14]. Вместе с тем следует отметить, что макроскопические свойства полимера зависят от его надмолекулярной структуры и морфологии. Поэтому исследование морфологии радиационных модификаций ПТФЭ, наравне с выяснением молекулярных механизмов, представляет самостоятельный интерес.

Морфология исходного необлученного ПТФЭ изучается уже более полувека [15–19]. Впервые морфологию закристаллизованного из расплава ПТФЭ исследовали методом электронной микроскопии в работе [15]. Было обнаружено существование полосок, имеющих структуру с бороздками. Полоски были интерпретированы как грани кристаллических ламелей (пластинчатых

монокристаллов). В противоположность этому в работах [16, 17] сделан вывод о том, что полоски состоят из параллельно упакованных фибриллярных кристаллитов. Бороздчатая структура при этом обусловлена межфибриллярными аморфными областями. В работе [20] авторы вернулись к интерпретации полосок как граней кристаллических ламелей, а бороздок – как результата скалывания, основываясь на аналогии с ПЭ. В дальнейшем эта точка зрения стала преобладающей [19, 21, 22]. Однако в работе [23] на основе изучения надмолекулярной структуры и морфологии частиц сырого ПТФЭ был сделан вывод о том, что фибриллярная структура сохраняется и после спекания.

В отличие от спеченного ПТФЭ (закристаллизованного из расплава) в литературе существует единое мнение относительно морфологии частиц полимеризата (неспеченного сырого ПТФЭ), заключающееся в том, что до спекания ПТФЭ имеет фибриллярную структуру [18–20, 23, 24].

В настоящей работе проведено сравнительное исследование морфологии частиц полимеризата, спеченного ПТФЭ, а также радиационных модификаций, полученных при разных значениях температуры облучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты

Исследовали частицы высокомолекулярного ПТФЭ суспензионной полимеризации, не подвергнутые помолу и нагреву до температуры плавления кристаллитов. Порошок (предоставлен для

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Федеральной целевой программы “Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.” (Госконтракт № 02.523.12.3024).

E-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru (Хатилов Сергей Американович).

исследований Открытым акционерным обществом “Галоген”, г. Пермь) синтезировали по стандартной технологии (ГОСТ 10007-80).

Блочные образцы спеченного ПТФЭ изготовлены на Кирово-Чепецком химическом комбинате из порошка марки ПН методом одноосного прессования порошка с последующим спеканием.

ММ исходных образцов ПТФЭ, определенная по теплоте кристаллизации [25], составила

$$M_n = 2.1 \times 10^{11} (\Delta H_c)^{-5.16} = 1.2 \times 10^7.$$

Облучение

Облучение спеченных образцов ПТФЭ проводили при 20, 200 и 335°C в инертной среде (аргоне) на гамма-установке КСВ-500 Научно-исследовательского физико-химического института им. Л.Я. Карпова гамма-квантами Co-60 со средней энергией 1.25 МэВ. Образцы помещали в радиационно-химический аппарат [26], конструкция которого позволяла задавать требуемые условия облучения. Мощность дозы облучения составила 2.8 Гр/с.

Растровая электронная микроскопия

Морфологию образцов ПТФЭ исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ). Объекты исследования препарировали в жидком азоте с целью получения сколов. Для получения изображений поверхности скола использовали сканирующий электронный микроскоп высокого разрешения с автоэмиссионным катодом JSM-7500F фирмы “JEOL” (Япония). Изображения получали в режиме низкоэнергетических вторичных электронов, поскольку именно он обеспечивал наиболее высокое разрешение (при энергии первичного пучка 1 кэВ разрешение составляло 1.5 нм, при 5 кэВ – 1 нм). С целью исключения эффектов зарядки, а также разрушения объектов под воздействием электронного пучка применяли следующие методические подходы: исследования проводили при низком токе электронного пучка (3×10^{-11} А), что обеспечивалось наличием автоэмиссионного катода с холодной полевой эмиссией; также применяли специальный режим Gentle Beam, при котором электроны зонда замедлялись непосредственно у поверхности образца, в результате, с одной стороны, энергия первичных электронов уменьшалась до ультра низких значений, что приводило к снижению зарядовых эффектов и исключению разрушения образца, с другой стороны, диаметр электронного зонда оставался небольшим, что способствовало сохранению высокого разрешения; наконец, на поверхность скола наносили

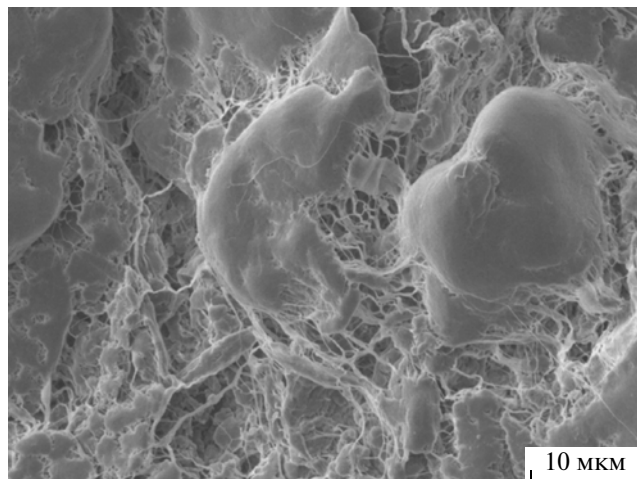


Рис. 1. Частица полимеризата высокомолекулярного ПТФЭ суспензионной полимеризации на подложке.

методом магнетронного напыления металлическую пленку платины.

При напылении платины задавали параметры: электрический ток 30 мкА, время напыления 20 с, расстояние от мишени до образца 40 см, давление 5 Па. При таких условиях получали пленку платины толщиной ~5 нм. С целью исключения артефактов, связанных с нанесением на поверхность скола слоя платины, проводили предварительные эксперименты по нанесению платины в тех же условиях на монокристаллы кремния. Размер частиц платины на гранях монокристалла в заданном режиме напыления составил 4–5 нм.

Увеличение температуры образца при сканировании, оцененное по формуле Кастена [27], не превышало 10°C. Исследовали области размером от 5×4.5 мм до 50×45 мкм при кратности увеличения до 10^6 .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология частиц полимеризата

Хорошо известно, что первичным продуктом полимеризации ПТФЭ являются частицы порошка (полимеризата) размером от десятков до нескольких сотен микрон, представляющие собой высококристаллические тела со степенью кристалличности 95–98%. Затем порошок подвергают механическому помолу с целью получения заданных параметров дисперсности для последующего прессования и спекания.

Для исключения влияния на морфологию частиц механических воздействий были исследованы частицы полимеризата, не подвергнутые помолу. Размер исследованных частиц находился в интервале 0.1–1 мм.

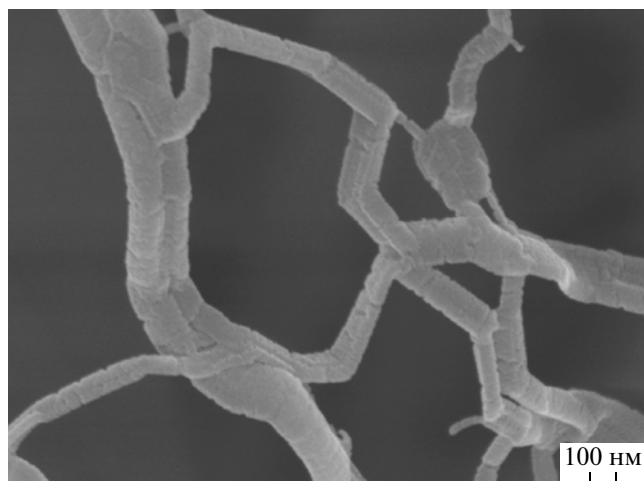


Рис. 2. Волокнистые (нитеобразные) структуры полимера высокомолекулярного ПТФЭ.

Как видно на рис. 1, частицы порошка имеют неоднородную структуру. Наблюдаются два типа областей: плотные и волокнистые. Волокнистые области образуют непрерывный континуум, в котором случайным образом распределены плотные включения в виде островков с широким распределением по размерам от нескольких единиц до нескольких десятков микрон.

При дальнейшем увеличении обнаруживается, что отдельно взятые волокна имеют хорошо различимую субструктуру (рис. 2). Они состоят из нескольких более тонких фибрилл. На это указывает наличие глубоких продольных борозд и плоская конфигурация волокон (ширина больше толщины). В связи с этим волокна можно классифицировать как ленты, состоящие из фибрилл. Фибриллы ориентированы вдоль направления лент. Наименьший диаметр фибриллы, который удается распознать, составляет ~ 15 нм.

Макромолекулы вытянуты вдоль направления фибрилл (и лент), поскольку для исследуемого полимера с $M \sim 10^7$ средняя длина полимерных цепей имеет порядок 10 мкм, а их складывание в такой тонкой нити (15–20 нм) представляется маловероятным. Длина фибрилл достигает нескольких десятков микрон, что превышает длину макромолекулы. С учетом высокой (близкой к 100%) кристалличности частиц полимеризата, можно также сделать вывод, что наблюдаемые нити представляют собой фибриллярные кристаллиты, образованные выпрямленными полимерными цепями.

Плотные области имеют разрывы сплошности (поры) (рис. 3а). При большем увеличении на изображениях плотных областей четко видна фибриллярная структура (рис. 3б). В целом структура этих областей может быть охарактеризована как совокупность компактно уложенных фибрилл.

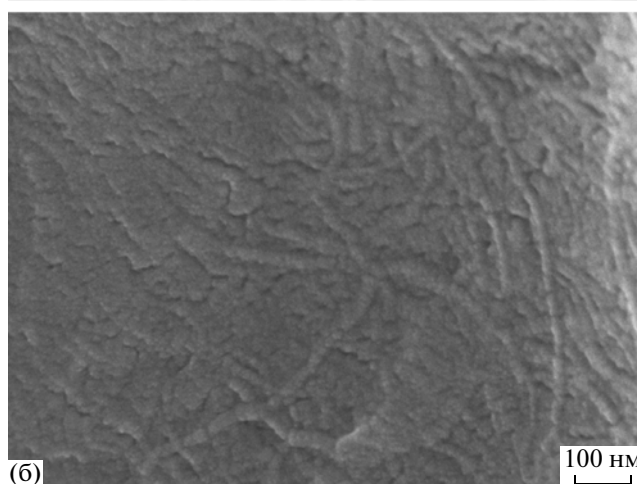
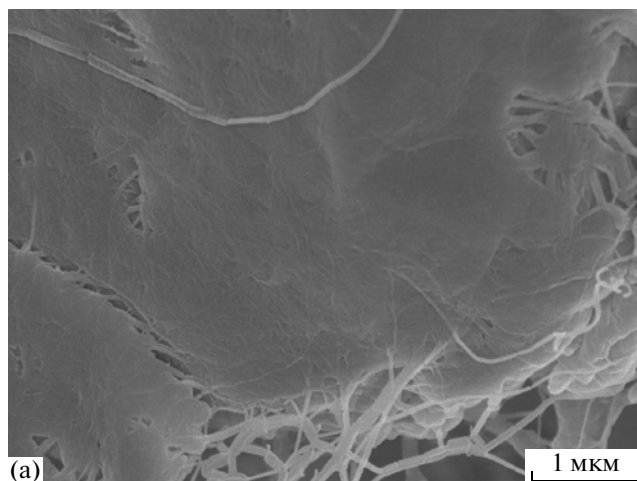


Рис. 3. Типичные участки плотных областей полимеризата ПТФЭ: а – плотные области с разрывами сплошности (порами), б – фибриллярная структура в плотных областях.

рилл. В глубине пор просматриваются нижележащие слои с аналогичной фибриллярной структурой (рис. 3а).

Таким образом, морфология частиц полимеризата представляет собой комбинацию сетки лент, каждая из которых может включать несколько фибрилл, ориентированных вдоль лент, а также блоков, состоящих из плотно упакованных фибрилл. Вывод о фибриллярной структуре сырого ПТФЭ согласуется с литературными данными [19, 20, 24], а наличие сетчатой структуры коррелирует с известным фактом высокой пористости частиц полимеризата ПТФЭ [28].

Морфология спеченных образцов

При дальнейшей переработке полимеризата путем холодного (при комнатной температуре) прессования и спекания получают изделия из ПТФЭ в виде блоков. Однако, при температуре

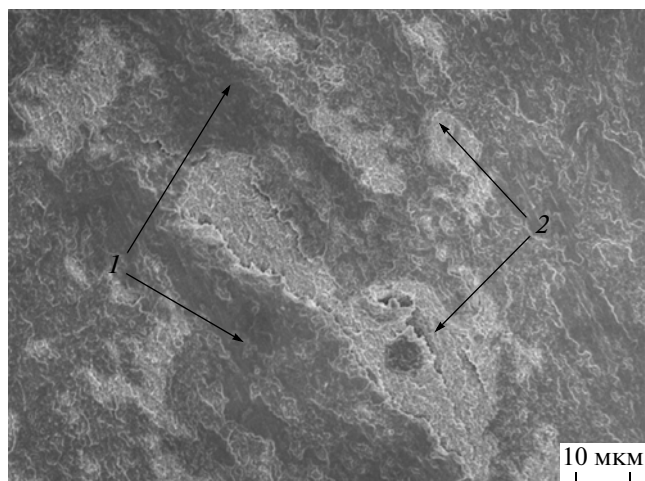


Рис. 4. Плотные (1) и рыхлые (2) области TD-скола спеченного ПТФЭ.

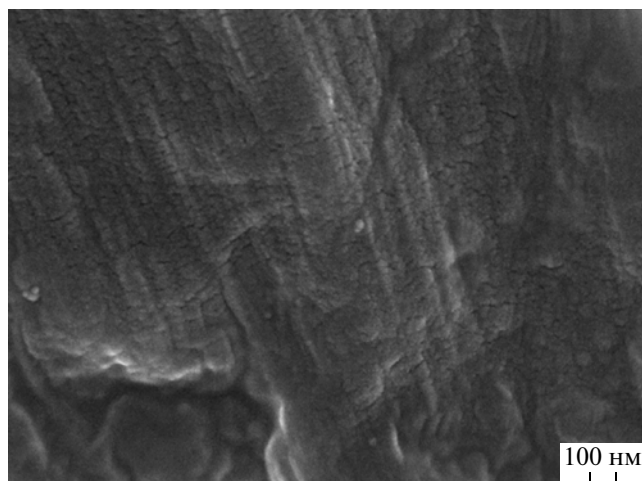


Рис. 5. Плотные области TD-скола спеченного ПТФЭ.

спекания (370–380°C) сохраняется чрезвычайно высокая вязкость ПТФЭ ($\sim 10^{11}$ Па с) [29, 30]. Поэтому процесс спекания, направленный на коалесценцию (слияние) частиц порошка, значительно затруднен. Это может привести к частичному сохранению пористых плотных областей и фибриллярных ленточных структур, присущих частицам полимеризата. Косвенным подтверждением служат результаты работы [23], где показано, что спекание частиц порошка не приводит к изменению надмолекулярной структуры. Кроме того, можно предположить, что высокая вязкость расплава ПТФЭ будет способствовать сохранению системы пор между частицами порошка после спекания. Пористость спеченного ПТФЭ обсуждается в работе [31].

Рассмотрим РЭМ-изображения сколов спеченных образцов ПТФЭ. Исследовали два типа сколов: поперек и вдоль оси прессования образца, далее (transverse direction) TD- и (machine direction) MD-сколы соответственно.

На рис. 4 видно, что на поверхности TD-скола образуются две области: плотная (однородная) и рыхлая (пористая). Плотные области имеют фибриллярную структуру и морфологически идентичны таковым для частиц полимеризата (рис. 5). Относительно этих областей можно утверждать, что спекание не влияет на их структуру.

В рыхлых областях, как и в частицах полимеризата, имеются одиночные ленты, состоящие из нескольких фибрилл, ориентированных вдоль ленты (рис. 6). Однако, в отличие от сырого ПТФЭ, на сколах спеченных образцов наблюдаются упорядоченные структуры в виде полосок шириной 100–300 нм и длиной до нескольких микрон (рис. 6а). Как отмечалось выше, полосчатая структура сколов спеченного ПТФЭ известна

давно [15], но их интерпретация носит неоднозначный характер [15–17, 20, 23].

Применение электронной микроскопии высокого разрешения в настоящей работе позволило, по мнению авторов, получить убедительные свидетельства фибриллярной структуры полосок.

На рис. 6 четко видно, что полоски составлены из параллельно уложенных фибрилл, ориентированных поперек направления полос. Причем полоски образованы проходящими фибриллами, концы которых уходят в неупорядоченные области полимера (рис. 6б). Фибриллы могут принимать участие в образовании нескольких упорядоченных полосок. Резкая граница полоски образуется концевыми участками фибрилл.

Связывание между фибриллами осуществляется, по-видимому, путем аморфизации их поверхностей в процессе спекания, что способствует частичному взаимопроникновению фибрилл (появлению проходных полимерных цепей, участвующих в формировании кристаллитов в двух или более фибриллах).

Морфология MD- и TD-сколов различны. На MD-сколах отсутствует соизмеримое количество плотных и рыхлых областей (рис. 4 и 7а). При малых увеличениях поверхность скола выглядит однородной, затем по мере уменьшения масштаба обнаруживаются преимущественно структуры в виде полос, одиночных фибриллярных лент и поры. На рис. 7б и 7в, полученных при больших увеличениях, видно, что плотность упаковки фибрилл и соответственно толщина аморфных прослоек между фибриллами варьируются в пределах одной полоски.

Можно предположить, что фибриллярные ленты, наблюдаемые в частицах полимеризата (рис. 2), в процессе переработки (прессования, спекания и последующей кристаллизации) име-

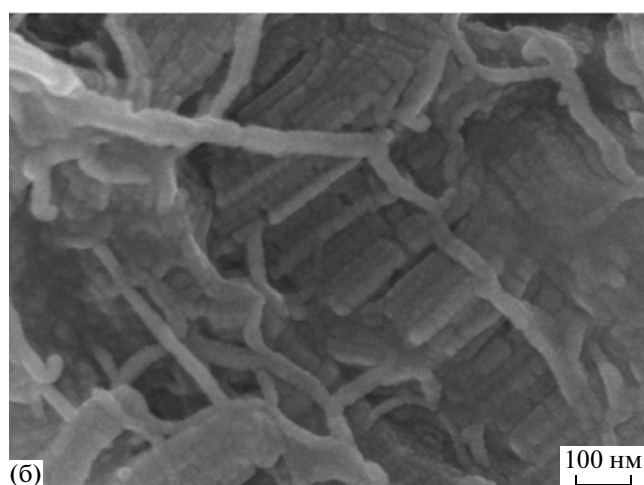
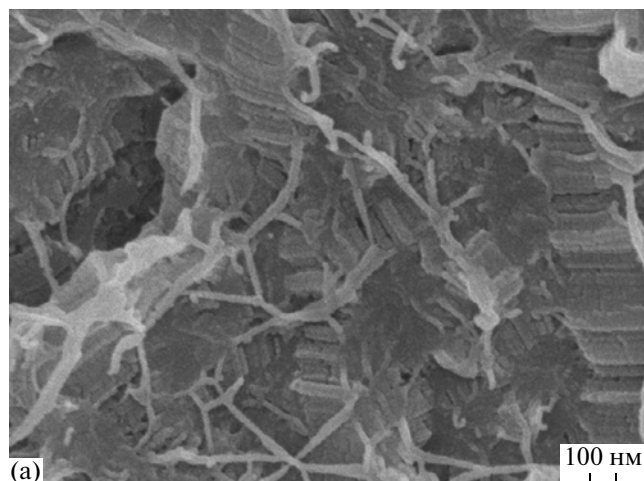


Рис. 6. Фибриллярная структура рыхлых областей TD-скола спеченного ПТФЭ при увеличении 100000 (а) и 200000 (б).

ют способность к связыванию и образованию упорядоченных структур. Эти структуры имеют вид фибриллярных ламелей, вытянутых перпендикулярно направлению ориентации участков фибрилл. Возможно, формирование полосчатой структуры поверхности при скалывании образца облегчается послойным строением блоков, при котором прочность связи фибрилл между собой в пределах слоя больше, чем между слоями. Анализ изображений позволяет также сделать вывод о том, что фибриллы в ламелях имеют менее плотную упаковку по сравнению с плотными областями и полимеризата, и спеченного ПТФЭ (рис. 3б, 5, 6б и 7б).

Как следует из изложенного выше, элементарной единицей для всех наблюдаемых морфологических форм является фибрилла. Из представленных изображений (рис. 6б и 7б) видно, что сама фибрилла имеет характерную субструктуру. Фибрилла представляет собой последовательность “бусинок”, разделенных четким электронным

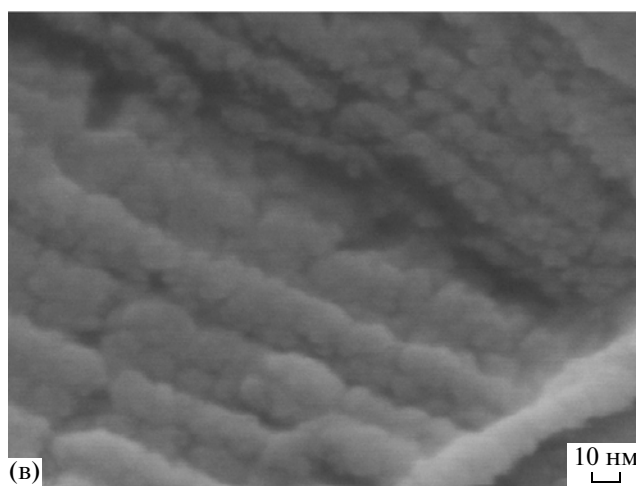
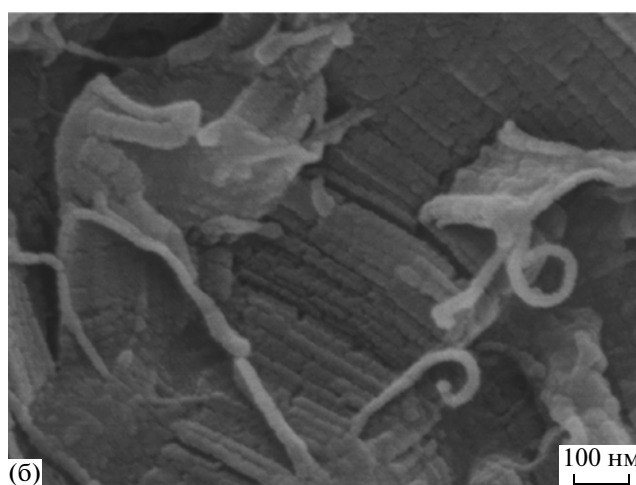
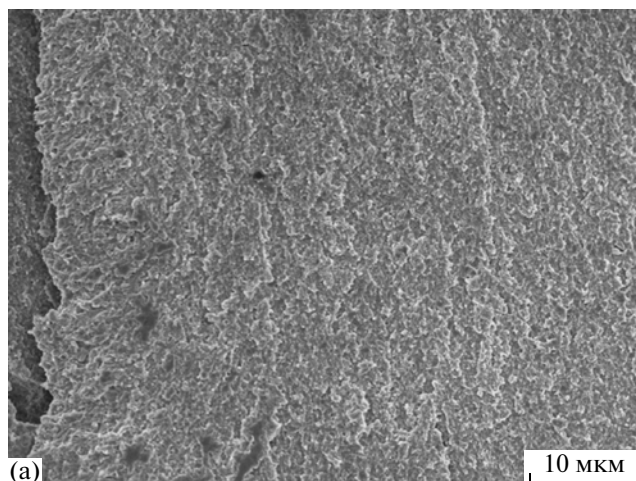


Рис. 7. Типичные изображения MD-скола спеченного ПТФЭ при увеличении 2000 (а), 100000 (б) и 500000 (в).

контрастом. Характерный размер зерна субструктуры составляет 15–20 нм.

Таким образом, по сравнению с частицами полимеризата, основной отличительной особенностью, наблюдаемой на РЭМ-изображениях ско-

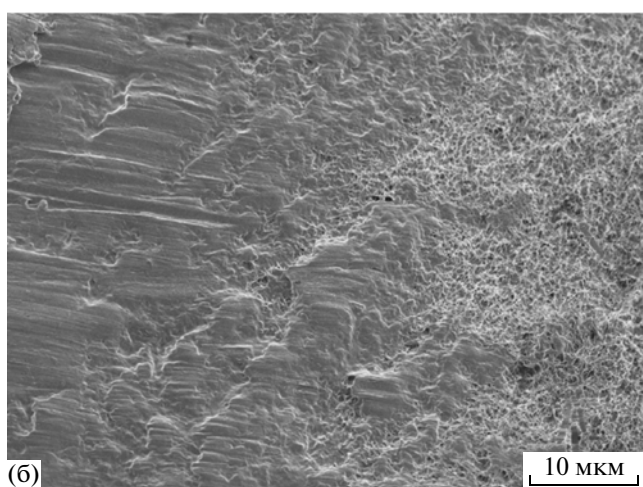
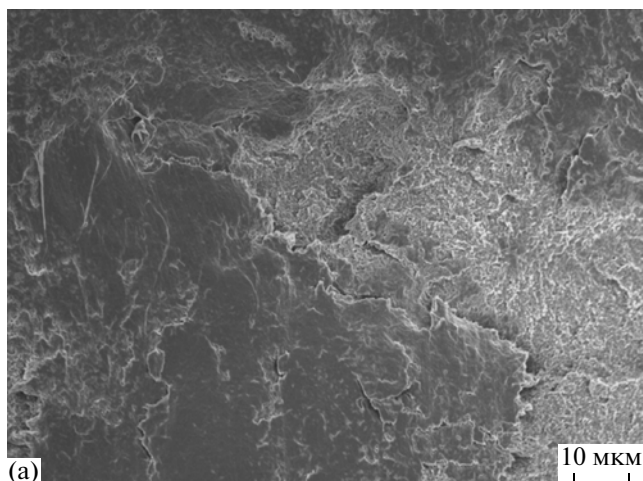


Рис. 8. Общий вид поверхности TD-скола спеченного ПТФЭ, облученного дозой 200 кГр при температуре 20 (а) и 200°C (б).

лов спеченного ПТФЭ, является формирование упорядоченных фибриллярных структур в виде полос, ориентированных перпендикулярно направлению фибрилл. Поры и одиночные фибриллярные ленты, свойственные частицам полимеризата, наблюдаются и на сколах спеченного ПТФЭ.

Морфология радиационных модификаций ПТФЭ

ПТФЭ относится к числу полимеров, разрушающихся при воздействии ионизирующего излучения. Признаками разрушения являются накопление концевых макрорадикалов, образующихся при разрыве полимерных цепей, выделение низкомолекулярных фторуглеродных продуктов радиолитического разложения, снижение механической прочности [32–34]. Количественно радиационная стойкость, выраженная через величину дозы половинного снижения механической прочности, аномально низка: более чем на два порядка

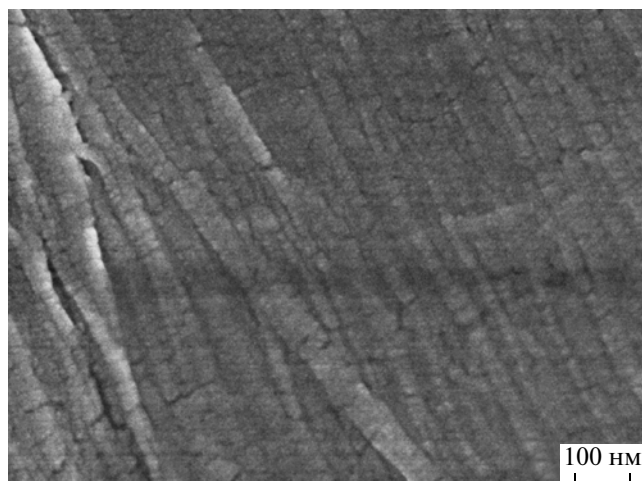


Рис. 9. Плотная область поверхности TD-скола спеченного ПТФЭ, облученного дозой 200 кГр при температуре 20°C.

по сравнению с остальными разрушающимися полимерами (ПММА, ПБ, ПЭТФ и другие). Увеличение температуры облучения сопровождается дальнейшим увеличением выхода продуктов разложения и соответственно снижением радиационной стойкости [34].

Однако при переходе точки плавления монотонность зависимостей характеристик ПТФЭ от температуры облучения нарушается. В работах [1, 6] сделан вывод о том, что облучение ПТФЭ в расплаве ведет к перемене направления радиационно-химических процессов: сшиванию, а не разрушению полимерных цепей, и улучшению механических свойств. Ранее особенности в поведении ПТФЭ при его облучении выше температуры плавления наблюдали в работе [35], а предположения о сшивании высказывались в [36–38].

В работах [10, 36] в качестве предполагаемой причины аномального поведения ПТФЭ вблизи температуры плавления обсуждалась также возможность изменения морфологии полимера вследствие накопления продуктов радиационной деградации (разрывов цепей, короткоцепных ответвлений, изолированных двойных связей, низкомолекулярных продуктов и других).

Ниже представлены данные сравнительного исследования морфологии спеченного ПТФЭ, облученного ниже и выше температуры плавления кристаллической фазы.

Морфология радиационных модификаций ПТФЭ, полученных при 20 и 200°C, имеет сходные черты с исходным необлученным полимером. В обоих случаях, также как для исходного ПТФЭ на поверхности скола наблюдаются плотные и рыхлые (пористые) области (рис. 8), состоящие из блоков неправильной формы компактно уложенных фибрилл (рис. 9), одиночных лент и

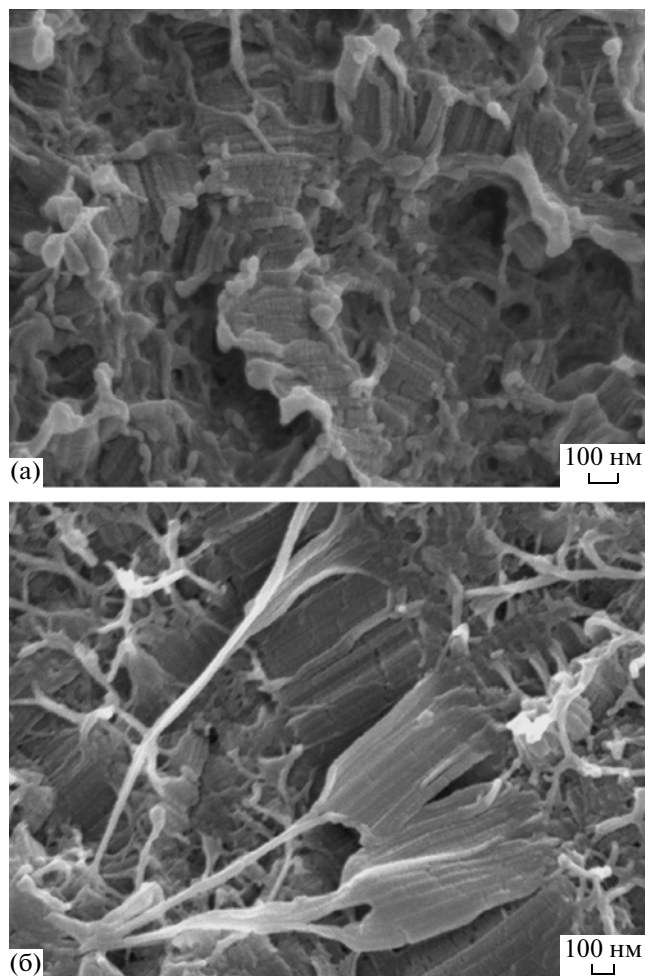


Рис. 10. Рыхлая область поверхности TD-скола спеченного ПТФЭ, облученного дозой 200 кГр при температуре 20 (а) и 200°C (б).

фибриллярных ламелей (рис. 10). Анализ изображений позволяет сделать вывод, что все изложенное выше относительно надмолекулярной структуры и морфологии спеченного ПТФЭ остается справедливым для облученного ПТФЭ.

Важной отличительной особенностью, обнаруженной для ПТФЭ после облучения при 200°C, является заметное увеличение ширины полосок (рис. 10б).

Оставаясь в рамках представлений о пластинчато-кристаллической природе бороздчатых полос [20], трудно объяснить рост их ширины при облучении ПТФЭ существенно ниже температуры плавления. Рост толщины кристаллических пластин (ламелей) обычно наблюдают при отжиге в области между температурой плавления и кристаллизации [39].

В предположении фибриллярной структуры бороздчатых полос этот факт находит свое объяснение. Известно [32, 33], что радиационно-индуцированная деструкция (разрыв) полимерных це-

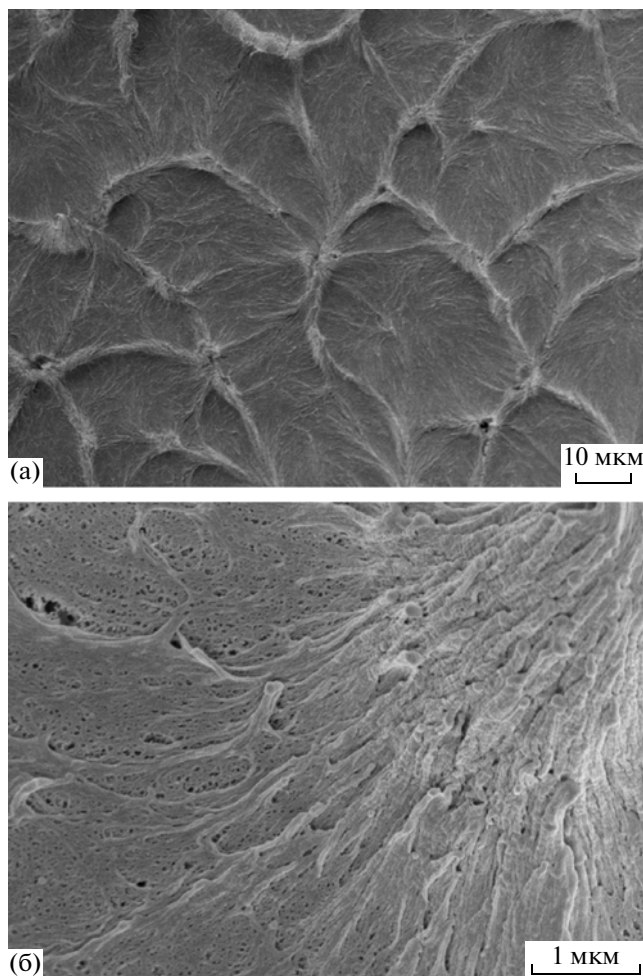


Рис. 11. Поверхность TD-скола ПТФЭ, облученного дозой 200 кГр при температуре 335°C. Представлен участок поверхности, на котором центры сферолитов имеют вид выпуклостей, образовавшихся в результате скалывания: а – сферолитная структура, б – фибриллярная структура сферолита.

пей происходит в основном в аморфной фазе, имеющей повышенный свободный объем. Связывание между фибриллами также определяется аморфными прослойками. Тогда деструкция макромолекул в аморфной фазе должна привести к ослаблению прочности связывания между фибриллами, и неупакованные участки последних приобретут способность к дополнительному упорядочению, т.е. увеличению ширины полосы (или толщины фибриллярной ламели).

Обсуждаемое объяснение увеличения толщины пластинчато-кристаллических ламелей потребовало бы выполнения предположения о практически полном разрыве складок макромолекул, выходящих в неупорядоченную область на поверхности кристаллической ламели.

Качественное изменение морфологии спеченного ПТФЭ происходит при его облучении выше

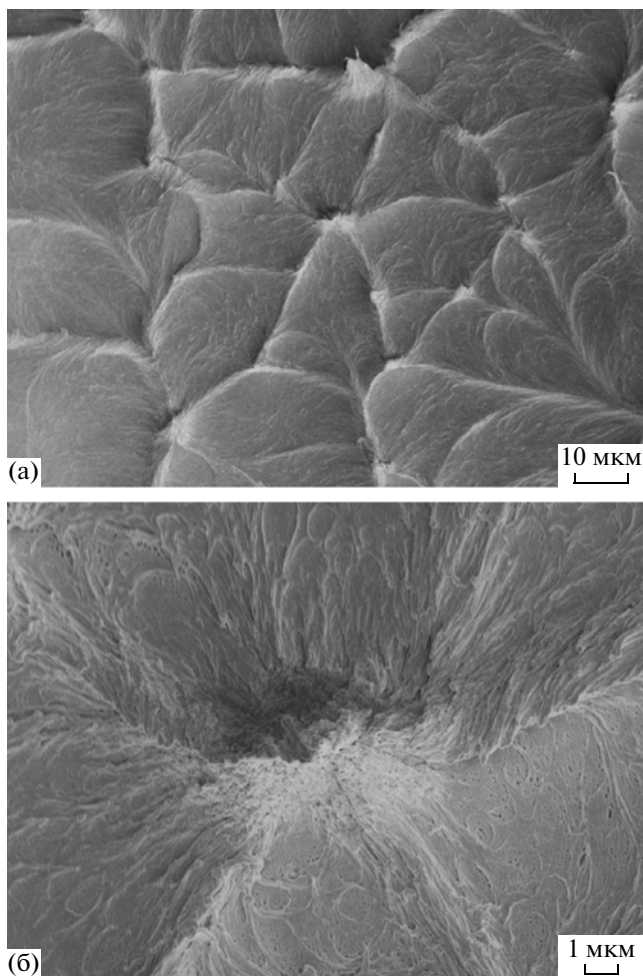


Рис. 12. Поверхность TD-скола ПТФЭ, облученного дозой 200 кГр при температуре 335°C. Представлен участок поверхности с ответным вогнутым рельефом, на котором в результате скалывания границы лепестков вогнуты (а), а центры сферолитов представляют собой кратеры (б).

температуры плавления кристаллической фазы. Уже при небольшом увеличении (рис. 11а, 12а) наблюдаются образования, симметричные относительно центра, — сферолиты. Размер сферолитов составляет десятки микрон. На рис. 11 изображен участок поверхности, на котором центры сферолитов имеют вид выпуклостей, появившихся в результате скалывания. В плоскости изображения поверхности скола сферолит разделен “хребтами” (дефектными областями, расходящимися от центра) на отдельные сектора (лепестки). Как видно на рис. 11б, сферолит образован радиально ориентированными фибриллами. Вблизи центра фибриллы упакованы плотно, а при удалении от центра плотность их упаковки уменьшается.

На рис. 12 показаны участки с ответным вогнутым рельефом. Здесь центры сферолитов пред-

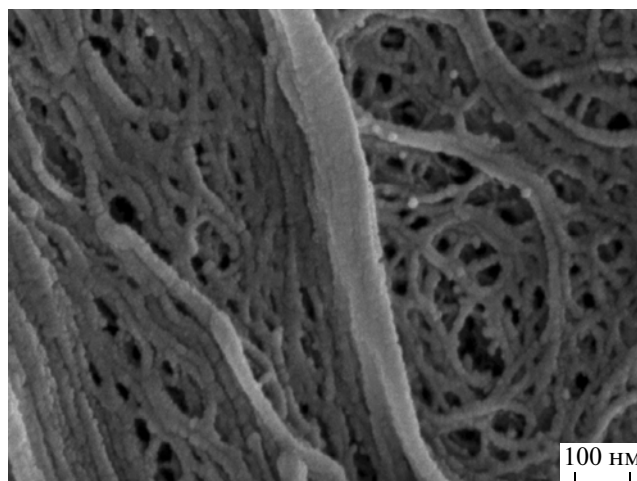


Рис. 13. Периферийная межсферолитная область на поверхности TD-скола спеченного ПТФЭ, облученного дозой 200 кГр при температуре 335°C.

ставляют собой кратеры, а границы лепестков вогнуты. Периферийная межсферолитная область представлена на рис. 13. За счет действия растягивающего напряжения в процессе роста сферолитов происходит фибриллизация структуры с образованием разреженной фибриллярной сетки.

Таким образом, при скалывании образца на двух поверхностях образуются взаимоответные рельефы сферолитов. При этом на одной и той же поверхности можно найти как выпуклые, так и вогнутые рельефы.

Сравнительный анализ изображений поверхностей скола ПТФЭ, облученного ниже и выше температуры плавления, позволяет сделать вывод о том, что в целом сферолитная структура ПТФЭ является менее пористой. В ней отсутствуют рыхлые области и поры размером от 100 нм и выше. Это согласуется с уменьшением пористости ПТФЭ, облученного в расплаве [29].

Ранее образование сферолитов наблюдали только для низкомолекулярного ПТФЭ ($M \sim 5 \times 10^5$) эмульсионной полимеризации [18–20]. В работе [20] сферолитная структура представляла собой радиально-ориентированные полоски. Макромолекулы в таких сферолитах ориентированы тангенциально, поскольку полоски ориентированы перпендикулярно полимерным цепям. В высокомолекулярном ПТФЭ суспензионной полимеризации сферолиты ранее не наблюдали. Однако, как показано выше, в процессе радиационной модификации выше температуры плавления происходит практически полная его трансформация в сферолитную морфологию. В отличие от низкомолекулярного ПТФЭ, в обнаруженных нами сферолитах фибриллы и составляющие их макромолекулы направлены вдоль радиуса.

Известно, что сферолиты образуются в высокомолекулярном ПТФЭ, это укладывается в представление о том, что основным молекулярным механизмом его радиационной модификации в расплаве считается разрыв макромолекулярных цепей, снижение ММ и, как следствие, уменьшение вязкости расплава. Деструкция полимерных цепей уменьшает связывание между фибриллами и увеличивает их подвижность. Эти факторы способствуют реориентации фибрилл с образованием сферолитов, которые оказываются более предпочтительной морфологической формой, по сравнению с фибриллярными ламелями.

Таким образом, особенностью фибрилл является способность к образованию различных морфологических форм: плотно упакованных блоков неправильной формы (в полимеризате и спеченном ПТФЭ), ламелей (в спеченном ПТФЭ) и сферолитов (в ПТФЭ, радиационно-модифицированном в расплаве).

Снижение вязкости расплава также облегчает сжатие пор и пустот внутри материала за счет сил поверхностного натяжения [29]. Это стягивание пор в модифицированных образцах может обеспечить направленность процесса структурной перестройки и обеспечивать возникновение центров (зародышей) сферолитов. Снижение пористости ПТФЭ наряду с серьезными изменениями морфологии может привести к существенному усилению радиационно-индуцированных изменений макроскопических свойств, ожидаемых в случае протекания только молекулярных процессов (деструкции и/или сшивания).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Морфология частиц полимеризата высокомолекулярного ПТФЭ суспензионной полимеризации описывается комбинацией фибриллярных лент, образующих случайную трехмерную пористую сетку, и блоков, состоящих из плотно упакованных фибрилл. Ленты имеют плоскую структуру, составленную из нескольких фибрилл, ориентированных вдоль направления ленты.

Фибриллярная надмолекулярная структура полимеризата сохраняется после спекания. Морфологические формы в виде плотных областей (блоков компактно уложенных фибрилл) и одиночные ленты с продольной ориентацией фибрилл идентичны таковым для полимеризата. Отличительной особенностью спеченного ПТФЭ является формирование фибриллярных ламелей, вытянутых перпендикулярно направлению фибрилл.

Морфология радиационных модификаций ПТФЭ, полученных ниже температуры плавления при 20 и 200°C, имеет сходные черты с исходным необлученным полимером. В обоих случаях, также как для исходного ПТФЭ, на поверхности

скола наблюдаются плотные и рыхлые области, образованные фибриллами. Особенностью, обнаруженной для ПТФЭ после облучения при 200°C, является заметное увеличение ширины полосок (толщины фибриллярных ламелей).

Облучение выше температуры плавления приводит к полной реорганизации структуры ПТФЭ: образованию новых морфологических форм — сферолитов размером в несколько десятков микрон, состоящих из радиально ориентированных фибрилл, и в целом к существенному снижению пористости. Возможность такой реорганизации структуры в процессе облучения высокомолекулярного ПТФЭ суспензионной полимеризации обнаружена впервые. Сделан вывод о том, что образование сферолитов связано с радиационно-индуцированным разрывом полимерных цепей, уменьшением молекулярной массы и снижением вязкости полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sun J., Zhang Y., Zhong X. // *Polymer*. 1994. V. 35. № 13. P. 2881.
2. Oshima A., Murata K., Oka T., Miyoshi N., Matsuura A., Kudo H., Murakami T., Katoh E., Washio M., Hama Y. // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2007. V. 265. № 1. P. 314.
3. Pugmire D.L., Wetteland C.J., Duncan W.S., Lakis R.E., Schwartz D.S. // *Polym. Degrad. Stab.*, 2009. V. 94. № 9. P. 1533.
4. Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. // *J. Fluorine Chem.* 2004. V. 125. P. 863.
5. Sun J., Zhang Y., Zhong X., Zhu X. // *Radiat. Phys. Chem.* 1994. V. 44. № 6. P. 655.
6. Oshima A., Tabata T., Kudoh H., Seguchi T. // *Radiat. Phys. Chem.* 1995. V. 45. № 2. P. 269.
7. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. // *Radiat. Phys. Chem.* 1997. V. 49. № 2. P. 279.
8. Setogawa A., Nishi H., Yamamoto Y., Kusano H., Asai T. // *Hitachi Cable Rev.* 2002. № 21. P. 83.
9. Хамунов С.А., Артамонов Н.А. // *РЖХ*. 2008. Т. 52. № 3. С. 89.
10. Хамунов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. // *РЖХ*. 2008. Т. 52. № 5. С. 64.
11. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. // *Radiat. Phys. Chem.* 1997. V. 49. № 5. P. 581.
12. Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. // *Radiat. Phys. Chem.* 1997. V. 50. № 6. P. 601.
13. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // *J. Appl. Polym. Sci.* 1999. V. 74. № 6. P. 1571.
14. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // *Radiat. Phys. Chem.* 2000. V. 59. P. 317.
15. Bunn C.W., Cobbold A.J., Palmer R.P. // *J. Polym. Sci.* 1958. V. 28. № 117. P. 365.
16. Speerschnieder C.J., Li C.H. // *J. Appl. Phys.* 1962. V. 33. № 5. P. 1871.
17. Speerschnieder C.J., Li C.H. // *J. Appl. Phys.* 1963. V. 34. № 10. P. 3004.

18. Davidson, T., Gounder R.N., Weber D.K., Wecker S.M. // Fluoropolymers 2: Properties / Ed. by G. Hougham, P.E. Cassidy, K. Johns, T. Davidson. New York: Plenum Press, 1999. P. 3.
19. Geil P.H., Yang J., Williams R.A., Petersen K.L., Long T.-C., Xu P. // Adv. Polym. Sci. 2005. V. 180. P. 89.
20. Melillo L., Wunderlich B. // Kolloid-Z. Z. Polym. 1972. V. 250. №. 5. P. 417.
21. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1976. Т. 1.
22. Androsch R., Wunderlich B., Radusch H.-J. // J. Therm. Anal. Cal. 2005. V. 79. № 3. P. 615.
23. Костромина С.В., Зубов Ю.А., Ширина Н.Г., Томащпольский Ю.Я. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 2. С. 445.
24. Butenuth G. // Verhandlber. Kolloid-Ges. 1958. V. 18. P. 168.
25. Suwa T., Takeshita M., Machi S. // J. Appl. Polym. Sci. 1973. V. 17. № 11. P. 3253.
26. Хатинов С.А., Селиверстов Д.И., Сичкаръ В.П. Пат. 82589 РФ. 2009.
27. Castaing R., Guinner A. // Adv. Electron. Phys. 1960. V. 13. P. 317.
28. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фотопласты. Л.: Химия, 1978.
29. Case L.G. // J. Appl. Polym. Sci. 1960. V. 3. № 8. P. 254.
30. Matsumae K., Watanabe M., Nasuoka A., Ichimiya T. // J. Polym. Sci. 1958. V. 28. № 118. P. 653.
31. Хатинов С.А., Кабанов С.П., Конова Е.М., Иванов С.А. // Высокомолек. соед. А. 2012. Т. 54. № 8.
32. Радиационная химия макромолекул / Под ред. М. Доула. М.: Атомиздат, 1978.
33. Милинчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
34. Фторполимеры / Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975.
35. Янова Л.П., Таубман А.Б. // Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы / Под ред. С.Я. Пшежецкого. М.: Изд-во АН СССР, 1958. С. 314.
36. Tutiya M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1972. V. 11. № 10. P. 1542.
37. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Тихомиров В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 572.
38. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большакова Н.И., Тихомиров В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 28.
39. Вундерлих Б. Физика макромолекул. М.: Мир, 1979. Т. 2.