

Влияние ионизирующего излучения на термодинамические параметры фазового перехода кристалл-жидкость в политетрафторэтилене

© В.М. Егоров, П.Н. Якушев

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 23 марта 2025 г.

В окончательной редакции 24 марта 2026 г.

Принята к публикации 6 апреля 2026 г.

Исследовано влияние ионизирующего излучения и сопутствующего теплового воздействия на термодинамические параметры фазового перехода кристалл-жидкость в частично кристаллическом политетрафторэтилене. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии получены пики теплоемкости этих переходов, которые были проанализированы исходя из модели размытых фазовых переходов первого рода. Показано, что малые дозы ионизирующего излучения воздействуют на аморфную часть полимера, повышенные дозы облучения воздействуют на кристаллические ламели полимера.

Ключевые слова: HVPE, селективная эпитаксия, нитрид галлия, колончатые микрокристаллы

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63580.9295

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) благодаря своим исключительным химическим и физическим свойствам применяется во многих областях промышленности и техники [1]. Происхождение уникальных свойств этого полимера обусловлено специфической электронной структурой атома фтора, стабильностью ковалентной связи C—F и наличием внутри- и межмолекулярных взаимодействий между фторированными сегментами полимерной цепи [2].

Технологии радиационно-химического синтеза новых полимерных композитов на основе ПТФЭ непрерывно развиваются [3,4]. В наших предыдущих работах [5,6] исследовались облученные композиты ПТФЭ с наполнителем в виде наноразмерных частиц диоксида кремния. Основное внимание в этих работах при широкой вариации концентраций наполнителя касалось исследования твердотельного перехода первого рода при температурах 300–320 К и релаксационного α -перехода стеклования при температуре ~ 560 К. Однако, эти исследования проводились при фиксированной мощности и времени облучения.

В настоящее время рассматривается возможность применения ПТФЭ и композитов на его основе в радиотехнических и оптических устройствах, которые эксплуатируются в полях ионизирующего излучения. Реализация этих возможностей требует детального рассмотрения влияния облучения в широком диапазоне времени экспозиции при облучении, т.е. дозы облучения.

Результат

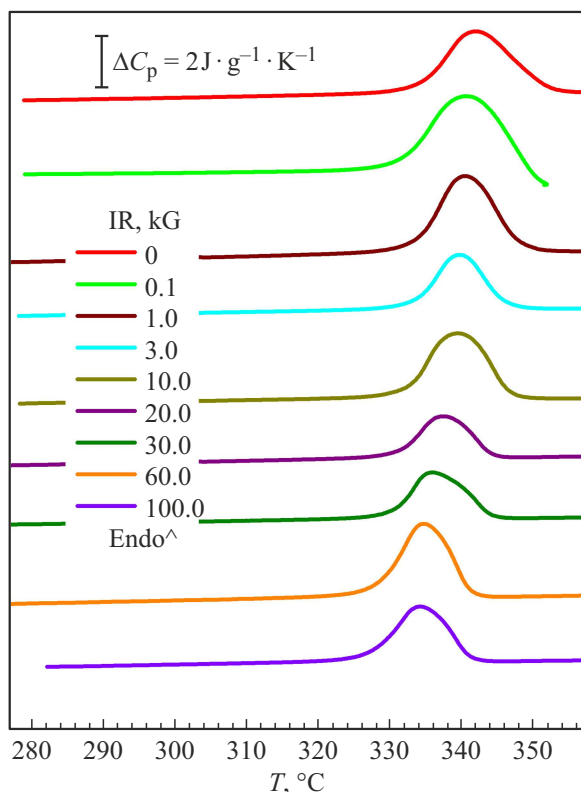
В данном исследовании впервые изучены радиационно-индуцированные изменения в калориметрических спектрах термодинамического перехода кристалл-жидкость в образцах ПТФЭ, подвергнутых воздействию излучения изотопа ^{60}Co в диапазоне доз от 0.1 до 100 kGy при относительно высоких температурах. Технология радиационной обработки описана в [3]. Дозы облучения составляли 0 (исходный полимер, образец № 1), 0.1 (№ 2), 1.0 (№ 3), 3 (№ 4), 10 (№ 5), 20 (№ 6), 30 (№ 7), 60 (№ 8) и 100 (№ 9) kGy. Облучение проводилось от нескольких минут до нескольких часов в азотной среде при температуре от 327 до 350 °C и дозовой мощности 3 G/sec до поглощенной дозы. Описание методики получения калориметрических спектров или температурных зависимостей теплоемкости $\Delta C_p(T)$ приведено в работе [5]. В области температурного интервала плавления разрешающая способность записи изменения теплового потока через образец была повышена до уровня 1 измерения в секунду.

Наиболее информативными данными по теплоемкости для исследуемых объектов являются зависимости теплоемкости от температуры $\Delta C_p(T)$ в температурном диапазоне плавления. На представленных зависимостях $\Delta C_p(T)$ (рис. 1), полученных методом ДСК, видны эндотермические эффекты в широком температурном диапазоне ~ 560 –615 К.

По этим экспериментальным зависимостям $\Delta C_p(T)$ определены энтальпии и энтропии эндотермических эффектов по соотношениям $\Delta H_\Sigma = \int \Delta C_p dT$ и $\Delta S = \int \Delta C_p d \ln T$, соответственно. Значения этих

Таблица 1. Характеристики эндотермических пиков плавления на кривых ДСК, изображенных на рис. 1

№	Доза	$T_{\max}$	ΔH_{Σ}	ΔS
1	0	602.4	35.0	0.106
2	0.1	604.0	30.8	0.093
3	1.0	603.7	34.6	0.105
4	3.0	604.6	29.1	0.088
5	10.0	606.9	31.3	0.097
6	20.0	606.9	30.0	0.090
7	30.0	606.0	33.8	0.101
8	60.0	607.0	34.3	0.103
9	100	607.0	33.2	0.099

**Рис. 1.** Зависимости теплоемкости ΔC_p от температуры исходного (0) и облученного (0.1–100 kGy) образцов.

параметров и температуры максимумов пиков плавления $T_{\max}$ приведены в табл. 1.

Сравнение полученных значений энтальпии плавления с энтальпией плавления совершенного кристалла ($\Delta H_0 = 69 \text{ Jg}^{-1}$ [7]) показывает, что степень кристалличности (χ), определенная по соотношению $\chi = 100 \cdot \Delta H_{\sigma} / H_0$, не превосходит 50 % для всех исследованных образцов.

Из рис. 1 видно, что температура максимумов пиков уменьшается по мере увеличения дозы облучения. В работе [3] рентгенографически установлено, что увеличение дозы облучения приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Причины, по которым происходит это изменение надмолекулярной структуры ПТФЭ могут быть разной природы. Это может быть как прямым следствием радиационного воздействия, так и результатом температурно-временной обработки, которая сопутствует облучению. Поскольку образцы при облучении находились при повышенной температуре разное время, после охлаждения структура их находилась в различном „термодинамическом состоянии“.

Для того, чтобы разделить влияние „чистого облучения“ и температурно-временной обработки на структуру ПТФЭ, в настоящей работе проведены исследования термодинамических параметров образцов облученного полимера после их предварительной обработки в одинаковых температурно-временных режимах. Эта обработка состояла в предварительном нагреве до 650 К с последующим охлаждением от этой температуры до комнатной. Кривые ДСК, полученные на таких образцах, представлены на рис. 2.

Из рис. 2 видно, что наряду со сравнительно узкими пиками плавления Λ -образной формы имеют место ши-

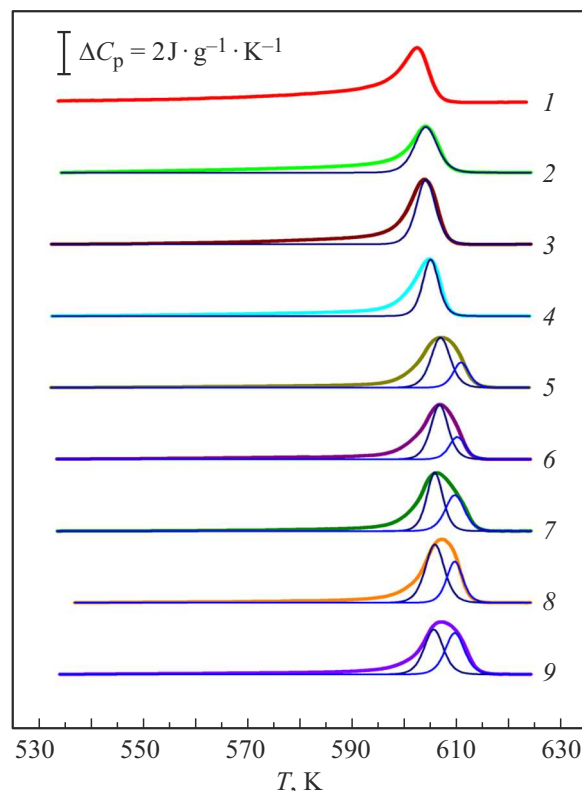
**Рис. 2.** Зависимости теплоемкости ΔC_p от температуры исходного (1) и облученных (2–9) образцов при повторном нагревании. Параметры (2–9) см. в таблице 1. Тонкие линии — расчет по соотношению (1).

Таблица 2. Исходные данные для расчета по соотношениям (1) и (2).

№	T_{01}	B_1	q_{01}	ω_1	T_{02}	B_2	q_{02}	ω_2
	К	—	Дж/г	нм ³	К	—	Дж/г	нм ³
1	602.4	500	14.5	132	—	—	—	—
2	604.0	470	13.1	138	—	—	—	—
3	603.7	550	15.4	137	—	—	—	—
4	604.6	560	15.6	138	—	—	—	—
5	605.8	440	12.1	140	608.5	300	8.1	143
6	606.0	500	13.6	142	608.5	400	10.3	149
7	605.7	400	12.1	127	609.0	500	11.2	138
8	605.7	350	17.3	78	609.0	470	13.4	136
9	605.8	350	17.3	77	609.5	450	12.5	139

рокие эндотермические „плечи“, примыкающие к этим пикам со стороны низких температур. Природа возникновения этих „плеч“ связана с возникновением молекулярной подвижности в неупорядоченных областях полимера [8].

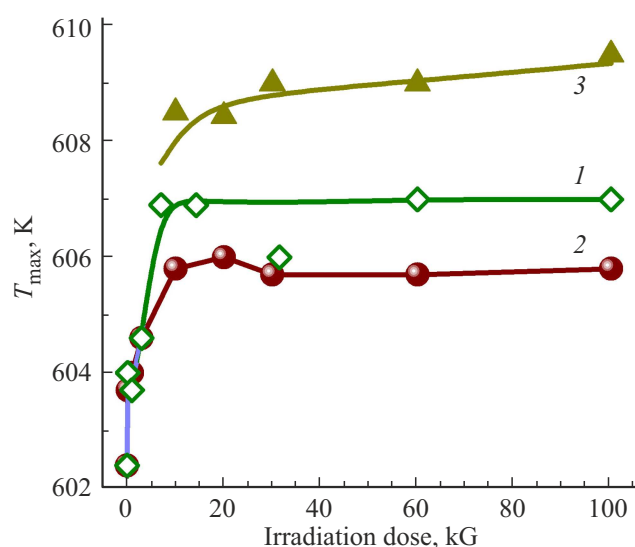
Пик теплоемкости $\Delta C_p(T)$ размытого фазового перехода описывается в теории самосогласованного поля следующим образом [9]:

$$\Delta C_p(T) = \Delta C_{\max} \frac{4e^{B \frac{(T-T_0)}{T_0}}}{\left(1 + e^{B \frac{(T-T_0)}{T_0}}\right)^2} \quad (1)$$

$$\Delta C_{\max} = B \frac{q_0}{4T} \quad (2)$$

где T_0 — температура фазового перехода; B — атермический параметр (см. (4)) $\Delta C_{\max}$ — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$; q_0 — теплота перехода.

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей высокотемпературного плеча пика плавления наблюдалось для образцов 1–4. При этом широкие эндотермические „плечи“ примыкающие к этим пикам со стороны низких температур, связанные с возникновением молекулярной подвижности в неупорядоченных областях полимера, в расчет не принимались. Для образцов 5–9 эндотермические пики плавления имеют несимметричную форму, что может быть обусловлено наличием по крайней мере двух составляющих. В этом случае расчет проводился по частичному совпадению с высокотемпературным плечом, а второй пик рассчитывался таким образом, чтобы в сумме с первым пиком расчетные зависимости совпадали со значениями теплоемкости высокотемпературного плеча. Результат расчета приведен на рис. 2 в виде тонких линий. В таблице 2 указаны использованные для расчетов значения параметра B .

**Рис. 3.** Зависимость температур максимумов пиков $T_{\max}$ (1), T_{01} (2) и T_{02} (3) образцов ПТФЭ от дозы облучения.

Обсуждение

Из рис. 3 следует, что при небольших дозах облучения в диапазоне 0.1–10 кГу эти температуры растут, после чего, при увеличении дозы облучения вплоть до 100 кГу, остаются неизменными. Такое поведение макроскопических характеристик находит объяснение в рамках так называемого размерного эффекта при рассмотрении объектов нанометрового масштаба. Известно [10], что в этом случае такие термодинамические параметры, как энтропия, энтальпия, свободная энергия, удельная теплоемкость и температура плавления изменяются в зависимости от размера и морфологии этих объектов. Размерный эффект наблюдается при уменьшении размера структурных элементов ниже некоторой пороговой величины, составляющей для многих материалов величину около 100 нм и наиболее отчетливо проявляется при размерах 10–20 нм. Предложено несколько подходов, связывающих перечисленные выше термодинамические параметры с геометрией кристаллов как низкомолекулярных, так и высокомолекулярных полимерных веществ. Общим в этих подходах при рассмотрении процессов плавления является зависимость температуры плавления ($T_{\max}$) от поверхностной энергии (σ) и линейного размера структурного элемента (L) в виде соотношения

$$T_{\max} = T_v \left(1 - k \frac{\sigma}{L}\right) \quad (3)$$

где T_v — температура плавления объемного материала, k — коэффициент, учитывающий форму элемента. Для ПТФЭ такими структурными элементами являются ламеллярные кристаллы, боковой поверхностной энергией которых пренебрегают, поскольку при достаточно больших поперечных размерах ламели площадь торцевой поверхности значительно больше боковой поверхности.

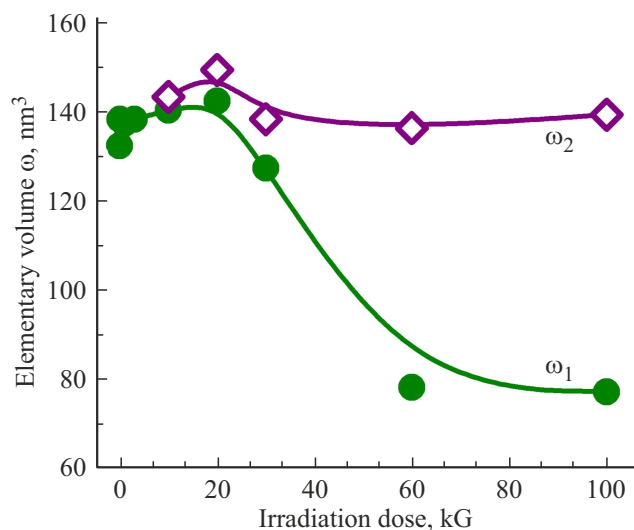


Рис. 4. Зависимость элементарного объема превращения ω образцов ПТФЭ от дозы облучения.

В этом случае коэффициент, учитывающий форму элемента, равен 2, т.е. $k = 2$, а L — толщина ламели.

Наблюдаемое повышение температур максимумов пиков может быть таким образом вызвано либо увеличением толщин ламелей L , либо уменьшением поверхностной энергии σ . Первый случай, связанный с увеличением толщин ламелей, возможен только при длительной термической обработке, т.е. при отжиге при повышенных температурах. Поскольку термически обработанные образцы имели одинаковую надмолекулярную структуру с одинаковой толщиной ламелей, очевидно, что наблюдаемое повышение температур максимумов пиков связано с уменьшением поверхностной энергии σ .

Причины уменьшения торцевой поверхностной энергии облученного ПТФЭ связаны, по-видимому, с увеличением подвижности в неупорядоченных областях, расположенных между кристаллическими сердечниками ламелей. Эти неупорядоченные области содержат в себе группы молекулярных элементов, таких как нерегулярные петли, свернутые и слабоизогнутые проходные цепи, длинные концы молекул, выходящие из кристалла. При радиационном облучении происходит деструкция основных цепей полимера и накопление концевых ($-\text{CF}-\text{O}$ и $-\text{CF}_3$) групп [11], которые уменьшают межмолекулярное взаимодействие и „разрыхляют“ поверхностные слои ламелей, что приводит к уменьшению поверхностной энергии кристаллитов.

При увеличении дозы облучения ($> 10 \text{ kGy}$) не происходит возрастание температур максимумов пиков, но наблюдается искажение формы пика плавления — при относительно стабильном значении T_{max} высокотемпературное плечо пика смещается к более высоким температурам. Для понимания физической причины, вызывающей это смещение, необходимо обратиться к параметрам соотношения (1), в частности, к параметру B .

Параметр B связан с величиной элементарного объема превращения ω следующим соотношением:

$$B = \frac{\omega \rho Q_0}{k T_0} \quad (4)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность.

Параметр B определяет в материалах с размытым фазовым переходом объемы зародышей новой фазы [8]. Результаты расчета ω по соотношению (4) приведены в таблице 2 и графически отображены на рис. 4.

Оказалось, что величина ω слабо меняется при дозе облучения $< 10 \text{ kGy}$. При дозе $> 10 \text{ kGy}$ наряду с сохраняющимся значением $\omega = \omega_2 \approx 135 \text{ nm}^3$ наблюдается существенное уменьшение объемов бездефектных зародышей новой фазы (ω_1), что указывает на увеличение количества дефектов в кристаллических сердечниках ламелей. К числу возможных дополнительных видов дефектов, которые могут возникнуть внутри ламелей, помимо „деструкции основных цепей полимера и накопление концевых ($-\text{CFO}$ и $-\text{CF}_3$) групп, нужно отнести появление двойных связей, а также разветвление цепей и замыкание этих разветвлений на соседние параллельно уложенные в кристаллите молекулы“ [11].

Выводы

Проведенный сравнительный анализ свойств ПТФЭ в исходном и облученном состоянии показал, что наблюдавшееся рентгенографически в работе [3] уменьшение размеров кристаллитов и фиксируемое в настоящей работе уменьшение температуры плавления при увеличении дозы облучения является результатом температурно-временной обработки. При этом облучение в широком интервале доз облучения приводит к незначительным изменениям термодинамических параметров кристаллической структуры полимера. Эти изменения касаются небольшого повышения температуры плавления при малых дозах облучения и расширения температурного диапазона плавления при повышении дозы облучения. Причины этих изменений связаны с тем, что в первом случае малые дозы ионизирующего излучения воздействуют на аморфную часть, а во втором — на кристаллические ламели ПТФЭ. При этом в аморфной части за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия и „разрыхления“ поверхностных слоев ламелей происходит уменьшением поверхностной энергии кристаллитов. Воздействие на кристаллические ламели при повышенных дозах облучения состоит в генерации дополнительных видов дефектов внутри ламелей.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Физико-техническому институту им. А.Ф. Иоффе (проект № FFUG-2024-0032).

Благодарности

Авторы выражают благодарность А.С. Смолянскому за предоставленные им образцы облученного политетрафторэтилена.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Ю.К. Машков, З.Н. Овчар, В.И. Суриков, Л.Ф. Калистратова. Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Машиностроение, М. (2005). 239 с.
- [2] Л. Манделькерн. Кристаллизация полимеров. М.-Л.: Химия. (1966). 336 с.
- [3] S.A. Khatipov, S.A. Serov, V.M. Buznik. Radiation modification of polytetrafluoroethylene / in: Opportunities for Fluoropolymer. Synthesis, Characterization, Processing, Simulation and Recycling. Progress in Fluorine Science / ed. by Bruno Ameduri, Sergey Fomin. Amsterdam, The Netherlands: Elsevier (2020). pp. 137–188.
- [4] A.S. Smolyanskii, E.D. Politova, O.A. Koshkina, M.A. Arsent'ev, P.P. Kusch, L.V. Moskvitin, S.V. Slesarenko, D.P. Kiryukhin, L.I. Trakhtenberg. Polymers. В **13**, 3679 (2021). [https:// doi.org/10.3390/](https://doi.org/10.3390/)
- [5] В.М. Егоров, П.Н. Якушев, М.А. Арсентьев, А.С. Смолянский. ФТТ **61**, 7, 1386 (2019). doi.org/10.21883/FTT.2019.07.47856.405
- [6] В.М. Егоров, П.Н. Якушев, М.А. Арсентьев, А.С. Смолянский. ФТТ **62**, 8, 1339 (2020). doi.org/10.21883/FTT.2020.08.49624.083
- [7] Б. Вундерлих. Физика макромолекул. Мир, М. (1984) Т. 3, 479 с.
- [8] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis, Technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994) 253 p.
- [9] Г.А. Малыгин. Успехи Физических Наук. **171**, 187 (2001).
- [10] Weihong Qi. Acc. Chem. Res. В **49**, 1587 (2016); DOI:10.1021/acs.accounts.6b00205
- [11] С.А. Хатилов, Е.М. Конова, Н.А. Артамонов. Рос. хим. ж. **5**, т. LII, 64 (2008)

Редактор В.В. Емцев