

ОПТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ ДЕГРАДАЦИИ ПЛЕНОК ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЕГО МОДИФИКАЦИИ ПРИ ЭЛЕКТРОННОМ ОБЛУЧЕНИИ

© 2023 г. Е.Н. Вазирова^{1,*}, Р.М. Абашев^{2,**}, И.И. Мильман^{2,***}, А.И. Сурдо^{2,****}

¹Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина,
Россия 620002 Екатеринбург, ул. Мира, 19

²Институт физики металлов УрО РАН, Россия 620108 Екатеринбург, ул. Софьи Ковалевской, 18

E-mail: *e.n.agdantseva@urfu.ru; **abashevrm@imp.uran.ru; ***milman@imp.uran.ru; ****surdo@imp.uran.ru

Поступила в редакцию 21.09.2023; после доработки 21.09.2023

Принята к публикации 03.10.2023

Описан способ контроля деградации оптической плотности пленок политетрафторэтилена и его модификации, сополимера тетрафторэтилена и этилена, облученных электронами с энергиями 100 кэВ и 10 МэВ. Способ основан на измерении оптической плотности облученных пленок в диапазоне энергии зондирующих квантов 1—6 эВ и подтвержден установленными зависимостями «доза—оптическое поглощение». В частности, обнаружен совершенно разный характер радиационной деградации оптических свойств двух типов исследуемых пленок, выявляемый описанным способом. При увеличении дозы облучения у пленок политетрафторэтилена наблюдается «эффект просветления» в области 2—5 эВ и появление полосы поглощения при 5,6 эВ, а у пленок сополимера тетрафторэтилена и этилена — одновременный рост трех полос поглощения при 4,0, 4,6 и 5,5 эВ. Приведены доказательства важной роли величины оптической плотности пленок в функционировании устройств космической техники.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, сополимер тетрафторэтилена и этилена, электронный пучок, дозы облучения, спектры оптического поглощения.

OPTICAL CONTROL OF DEGRADATION OF POLYTETRAFLUOROETHYLENE FILMS AND ITS MODIFICATION UNDER ELECTRON IRRADIATION

E.N. Vazirova^{1,*}, R.M. Abashev^{2,**}, I.I. Milman^{2,***}, A.I. Surdo^{2,****}

¹Ural Federal University, Yekaterinburg 620002 Russia

²Mikheev Institute of Metal Physics, Ural Branch, Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, 620108 Russia

E-mail: *e.n.agdantseva@urfu.ru; **abashevrm@imp.uran.ru; ***milman@imp.uran.ru; ****surdo@imp.uran.ru

A method for monitoring the degradation of the optical density in polytetrafluoroethylene films and its modification, a copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene, irradiated by electrons with energies of 100 keV and 10 MeV is described. The method is based on measuring the optical density of irradiated films in the photon energy range of 1—6 eV and is confirmed by established «dose-optical absorption» relationships. In particular, using the described method, a completely different nature of the radiation degradation of the optical properties of the two types of films under study was discovered. With an increase in the irradiation dose, «bleaching effect» in the region of 2—5 eV and the appearance of an absorption band at 5.6 eV are observed in polytetrafluoroethylene films. With a similar dose increase, three absorption bands at 4.0, 4.6 and 5.5 eV appear and grow in films of copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene. The evidence of the critical role of the optical density of films in the functioning of space technology devices is given.

Keywords: polytetrafluoroethylene, copolymer of tetrafluoroethylene and ethylene, electron beam, radiation dose, optical absorption spectra

DOI: 10.31857/S0130308223120059, EDN: XIFQFP

ВВЕДЕНИЕ

Среди полимерных материалов, широко используемых в электронном приборостроении, медицине, космической и ядерной индустрии, особое место занимают политетрафторэтилен (ПТФЭ, торговая марка фторопласт Ф-4, PTFE в зарубежной литературе, химическая формула $(C_2F_4)_n$) и его структурная модификация — сополимер тетрафторэтилена и этилена (ЭТФЭ, торговая марка Ф-40, ETFE в зарубежной литературе, имеющая химическую формулу $(CF_2—CF_2—CH_2—CH_2)_n$) [1]. Растущая потребность в применениях объемных и, особенно, пленочных форм этих материалов [2] обусловлена их уникальными физикохимическими свойствами, они остаются гибкими и эластичными при температурах от –70 до 270 °С в высоком и сверхвысоком вакууме, не смачиваются ни водой, ни жирами, ни большинством органических растворителей, не разрушаются под влиянием щелочей, кислот и даже смеси азотной и соляной кислот. Плотность материала, его эффективный

атомный номер близки к плотности и эффективному атомному номеру биологической ткани [3]. Перечисленные выше свойства явились основанием для изготовления из фторопласта искусственных заменителей сосудов кровеносной системы, протезов в хирургии, кардиологии и стоматологии [4]. Рекордно высокое удельное электрическое сопротивление фторопласта ($\rho = 10^{19}$ Ом $\times$ м) и низкое значение тангенса угла диэлектрических потерь ($\text{tg}\delta = 10^{-4}$) позволяют использовать его в качестве конструкционных и изоляционных материалов в технике высоких напряжений, в высокочастотных линиях передачи электрических сигналов вплоть до гига- и терагерцовых диапазонов частот.

Уникальными физикохимическими свойствами объемных и пленочных форм ПТФЭ и ЭТФЭ определяются их преимущественные области применения. Как правило, это там, где имеет место одновременное и долговременное, десятки лет, действие суммы ряда экстремальных факторов внешней среды: глубокий вакуум, высокое давление, термоциклирование в диапазоне от криогенных до нескольких сотен градусов, влажность, солнечная радиация, потоки ионов кислорода, водорода, протонов, электронов, нейтронов высоких энергий. В этих условиях со временем изменяются функциональные свойства материалов, контроль и прогнозирование которых в ряде специальных применений, является принципиально необходимым.

Анализ литературных данных показывает, что для практических целей, например, в космической индустрии, наиболее востребованными оказались пленочные формы ПТФЭ и ЭТФЭ с толщинами от 20 до 150 мкм. Так, полимерная пленка ПТФЭ толщиной 127 мкм с односторонней металлизацией (слой алюминия, серебра или золота) покрывает наружную поверхность космического аппарата и выступает в роли радиатора [5]. При этом металлизированная сторона пленки контактирует с поверхностью аппарата. В космическом пространстве пленка-радиатор подвергается воздействию солнечной радиации и ионизирующих излучений. Слой металла является эффективным отражателем солнечного излучения, слабо поглощающегося прозрачной частью пленки, и также служит эффективным излучателем теплового излучения с длинами волн 2—25 мкм, обусловленного потоком тепла из космического аппарата. Такой радиатор обеспечивает рабочую температуру поверхности аппарата в диапазоне от -40 до $+65$ °C. В теоретической формуле для оценки равновесной температуры поверхности космического аппарата [5, 6] присутствует оптическая плотность пленки, увеличение которой при радиационном воздействии (радиационная деградация) приводит к нарушению работоспособности радиатора. В общем случае, в результате процессов деградации, индуцированных ионизирующим излучением, изменяются механические, тепловые и диэлектрические свойства полимерных материалов, и, что особенно, оптические свойства пленок ПТФЭ и ЭТФЭ [7—10]. Контроль за этими изменениями и их прогнозирование является актуальным и чрезвычайно важным для долговременного обеспечения выполняемых материалом функций.

Целью данной работы являлось разработка способа контроля радиационной деградации оптической плотности пленочных полимерных материалов на примере отечественных марок политетрафторэтилена и его модификации, сополимера тетрафторэтилена и этилена.

МЕТОДИКА И ОБРАЗЦЫ

Объектом исследований являлись образцы отечественных пленок ПТФЭ и ЭТФЭ прямоугольной формы 3×10 мм² и толщиной 20 и 25 мкм соответственно. Образцы пленок ЭТФЭ предоставлены «АО Российский научный центр «Прикладная химия (ГИПХ)» (г. Санкт-Петербург). Пленки облучались при комнатной температуре электронными пучками, в одном случае полученными от малогабаритного импульсного ускорителя электронов типа «Арина-02» (трубка ИМА2-150Э) с энергией электронов $E = 100$ — 150 кэВ, длительностью импульса $\tau_p = 10$ нс и частотой их следования $f = 10$ Гц, в другом — от ускорителя УЭЛР-10-10С ($E = 10$ МэВ, $\tau_p = 13,5$ мс, $f = 230$ Гц) при среднем токе $I = 800$ мА. Поглощенная доза, получаемая образцом за один импульс «Арины-02», составляла 1,1 кГр. Аналогичная величина в случае применения ускорителя УЭЛР-10-15С была 0,05 кГр. Поглощенные дозы облучения исследуемых образцов пленок ПТФЭ и ЭТФЭ варьировались в диапазонах от 10 до 7870 кГр. Дозы из поддиапазонов 10—50 кГр определялись дозиметрическими цветными пленками СО ПД (Ф)Р — 5/50 с погрешностью не более ± 7 % при доверительной вероятности $P = 0,95$. Дозы из поддиапазонов 50—7870 кГр оценивались расчетным путем с учетом дозы, получаемой за один импульс, и количества импульсов.

Спектры оптического поглощения исходных и облученных образцов пленок регистрировались автоматическим спектрофотометром СпгУ 60. Поскольку толщины исследуемых пленок были разные, для сравнения спектры поглощения представлялись в виде зависимостей коэффициента оп-

тического поглощения k от энергии квантов $h\nu$. Переход от оптической плотности D к величине k проводился по следующей формуле:

$$k(h\nu) = 2,303 \cdot D(h\nu)/d, \quad (1)$$

где d — толщина пленок ПТФЭ и ЭТФЭ. В ряде случаев для детального анализа изменений в спектрах оптического поглощения пленок, вызванных их облучением электронным пучком, рассчитывались разностные спектры $\Delta k(h\nu)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Физической основой способа контроля оптической плотности пленок ПТФЭ и ЭТФЭ являлись экспериментально установленные для них связи изменений коэффициентов оптического поглощения в зависимости от поглощенной дозы электронного излучения.

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения пленки ПТФЭ до (кривая 1) и после облучения электронным пучком с энергией 100 кэВ дозами 11 кГр (2), 2620 кГр (3) и 7870 кГр (4). На вставке изображены разностные спектры поглощения, полученные вычитанием спектра пленки до облучения из спектров, измеренных после облучения дозами 2620 кГр (5) и 7870 кГр (6). Как видно, с ростом дозы облучения наблюдаются увеличивающиеся просветление пленки ПТФЭ в области 2—5 эВ с экстремумом при 4,5 эВ и появление при дозе 2620 кГр полосы с максимумом вблизи 5,6 эВ (см. вставку), которая при дальнейшем повышении дозы до 10^4 кГр явно не проявляется. Аналогичные изменения спектров поглощения имеют место при облучении пленок ПТФЭ электронами с энергией 10 МэВ. Однако из-за незначительности дозы облучения, получаемой пленкой за один импульс (0,17 кГр), реально достижимая доза облучения в последнем случае могла быть не более 80 кГр.

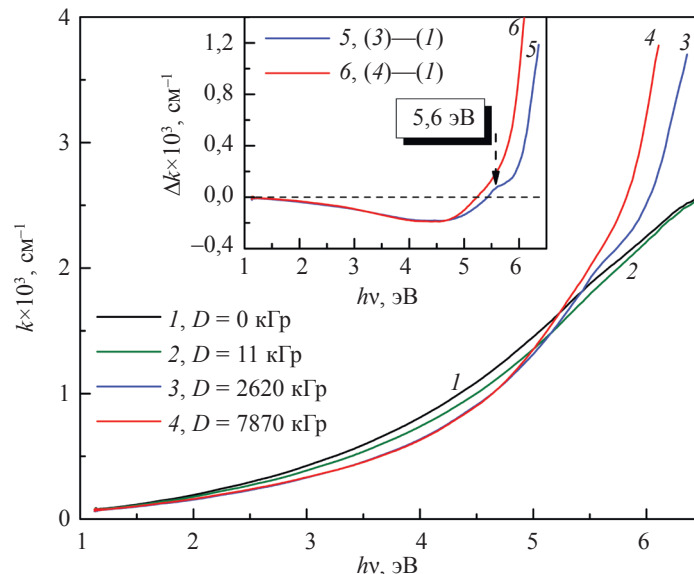


Рис. 1. Спектры оптического поглощения пленки ПТФЭ до (1) и после облучения электронами с энергией 100 кэВ дозами 11 кГр (2), 2620 кГр (3) и 7870 кГр (4). На вставке показаны разностные спектры поглощения (5, 6), полученные соответственно вычитанием из спектров, измеренных после облучения дозами 2620 кГр (3) и 7870 кГр (4), спектра поглощения пленки до облучения (1).

На рис. 2 представлены в двойных логарифмических координатах дозовые зависимости коэффициентов оптического поглощения пленок ПТФЭ в области максимального просветления вблизи 4,5 эВ при облучении электронами с энергиями 100 кэВ (1) и 10 МэВ (2). Из них следует, что с ростом дозы облучения в диапазоне 10—100 кГр наблюдается близкое и достаточно значительное просветление пленок ПТФЭ по линейному закону. При дальнейшем повышении дозы облучения

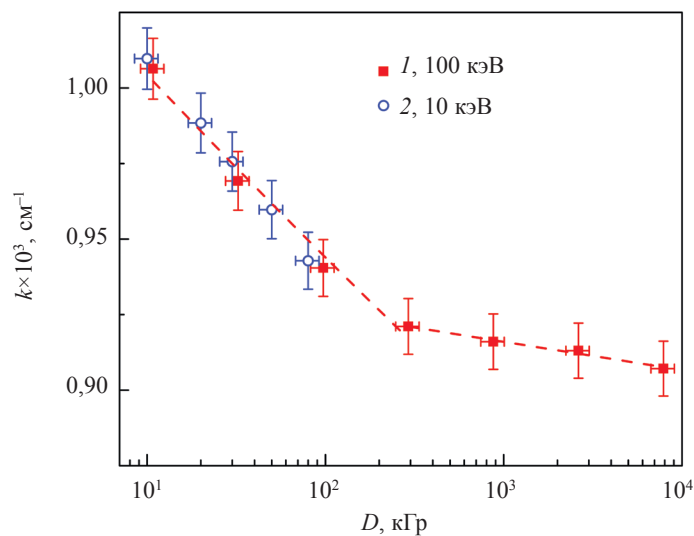


Рис. 2. Дозовые зависимости коэффициентов оптического поглощения пленок ПТФЭ, облученных электронами с энергией 100 кэВ (1) и 10 МэВ (2), в области максимального просветления при 4,5 эВ.

пучком с энергией электронов 100 кэВ скорость просветления (угол наклона) существенно снижается, а сама дозовая зависимость также может быть аппроксимирована линейной функцией.

Отличающийся характер радиационной деградации оптических свойств имеют пленки ЭТФЭ. На рис. 3 приведены спектры оптического поглощения пленки ЭТФЭ до (кривая 1) и после облучения пучком с энергией электронов 100 кэВ дозами 97 кГр (2), 292 кГр (3), 875 кГр (4), 2620 кГр (5) и 7870 кГр (6). Как видно, пленки ЭТФЭ более прозрачны в ультрафиолетовой области спектра в исходном, необлученном состоянии, чем пленки ПТФЭ (см. рис. 1). Результатом повышения дозы облучения пленок ЭТФЭ является не просветление в области 2—5 эВ, как в случае с ПТФЭ, а рост поглощения, причем с появлением четко выраженных полос с максимумами при 4,0, 4,6 и 5,5 эВ.

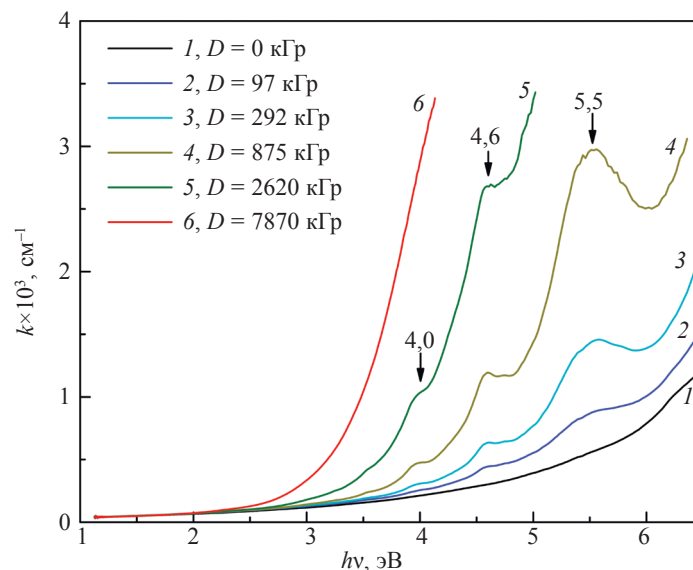


Рис. 3. Спектры оптического поглощения пленки ЭТФЭ до (1) и после облучения электронами с энергией 100 кэВ дозами 97 кГр (2), 292 кГр (3), 875 кГр (4), 2620 кГр (5), 7870 кГр (6).

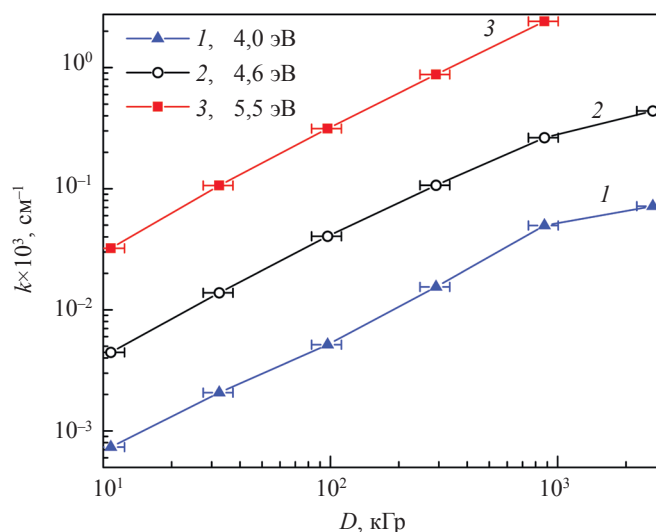


Рис. 4. Дозовые зависимости коэффициентов оптического поглощения в полосах с максимумами при 4,0 эВ (1), 4,6 эВ (2) и 5,5 эВ (3) пленок ЭТФЭ, облученных электронами с энергией 100 кэВ.

Интенсивность указанных полос увеличивается при росте дозы в диапазоне 0—2620 кГр с тенденцией насыщения при дозах выше 10^3 кГр для полос при 4,0 и 4,6 эВ (рис. 4, кривые 1—3). Обращает также внимание, что при дозе облучения 7870 кГр резко возрастает поглощение при $h\nu > 3$ эВ до недетектируемых значений оптической плотности ($D \geq 3,5$) и перестают выделяться отдельные полосы. Важно также отметить, что если облучать пленки ЭТФЭ электронами с энергией 10 МэВ, то наблюдаются близкие закономерности.

Таким образом, представленные результаты измерений спектров оптического поглощения исходных и облученных электронным пучком пленок ПТФЭ и ЭТФЭ, а также дозовых зависимостей коэффициентов поглощения пленок обоих типов, доказывают возможность использования оптической плотности пленок в качестве индивидуального критерия в способе контроля их радиационной деградации. Особенностью спектров оптического поглощения ПТФЭ, представленных на рис. 1, является «эффект просветления», заключающийся в снижении коэффициента поглощения относительно исходного образца пленки в диапазоне энергий зондирующих квантов 2—5 эВ с ростом дозы. Свидетельством сложной радиационно-стимулированной перестройки внутренней структуры пленок ПТФЭ и ЭТФЭ, разупорядочение структуры и образование свободных радикалов является появление и исчезновение отдельной полосы поглощения при 5,6 эВ с ростом дозы облучения. Эффект просветления пленок ПТФЭ и появление в пленках ПТФЭ и ЭТФЭ явно выраженных полос поглощения после облучения электронами с энергией 100 кэВ дополнительно подтвержден облучением электронами с энергией 10 МэВ линейного ускорителя электронов УЭЛР-10-10С (10 МэВ, 10 кВт, 20 мкс) центра радиационной стерилизации Уральского федерального университета.

Спектры оптического поглощения ЭТФЭ исходных пленок и облученных электронным пучком с энергией 100 кэВ существенно отличаются от спектров поглощения пленок ПТФЭ (см. рис. 3). Они более прозрачны в ультрафиолетовой области спектра в исходном, необлученном состоянии, и с ростом дозы облучения в спектре поглощения появляются три полосы при 4,0 (310 нм), 4,6 (270 нм) 5,5 (225 нм) эВ, интенсивность которых растет пропорционально дозе облучения. Дальнейшее увеличение дозы не позволяет наблюдать изменений коэффициентов поглощения в полосах с максимумами 4,0, 4,6 и 5,5 эВ, поскольку первая из них исчезает, а вторая и третья будут находиться за пределами диапазона измерений оптического поглощения, $D > 3,5$. В отличие от ПТФЭ, коэффициенты поглощения в полосах с максимумами при 4,0, 4,6 и 5,5 эВ пленок ЭТФЭ, облученных электронным пучком 100 кэВ растут синхронно с ростом дозы (см. рис. 4).

ВЫВОДЫ

Описан способ контроля радиационно-стимулированной деградации оптической плотности пленок политетрафторэтилена и их модификации, сополимера тетрафторэтилена и этилена, основанный на измерениях коэффициента оптического поглощения пленок в зависимости от дозы

электронного пучка. Полученные в работе закономерности по изменениям оптического поглощения с ростом дозы облучения дополнительно могут использоваться для решения обратной задачи, а именно для определения неизвестной дозы по радиационно-стимулированному изменению оптического поглощения. Способ может быть полезен для регламентного контроля и прогнозирования функциональных свойств пленочных изделий, работающих в экстремальных условиях.

Работа выполнена в рамках государственного задания МИНОБРНАУКИ России (тема «Диагностика», № 122021000030-1) при частичной поддержке РФФИ (проект 20-38-90239).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Schwarz R., Diesendruck C. Fluorinated Polymers: Synthesis and Applications / In book: PATAI'S Chemistry of Functional Groups. 2022. P. 1—22.
2. Цеентмайер С. Пленочные фторполимеры // Полимерные материалы. 2018. № 8. С. 30—38.
3. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978. 232 с.
4. Succi M.C., Rodríguez G., Oliva E., Fushimi S, Takabatake K, Nagatsuka H, Felice C.J., Rodríguez A.P. Polymeric Materials, Advances and Applications in Tissue Engineering: A Review // Bioengineering. 2023. V. 10. No. 2:218. P. 1—38.
5. Скурят В.Е. Изменение интегральной степени черноты фторполимерных материалов в условиях околоземного космического пространства // Физико-химическая кинетика в газовой динамике. 2016. Т. 17. № 3. С. 1—10.
6. Angirasa D., Ayyaswamy P. Review of Evaluation Methodologies for Satellite Exterior Materials in Low Earth Orbit // Journal of Spacecraft and Rockets. 2014. V. 51. No. 3. P. 750—761.
7. Mezouar A., Saidi-Amroun N., Griseri V., Teyssedre G., Saidi M. Correlation between chemical, thermal and dielectric properties of gamma-irradiated PTFE thin films // Journal of Polymer Research. 2023. V. 30. No. 88. P. 1—11.
8. Hao L.H., Hieu D.T.T., Luan L.Q., Phuong H.T., Dinh V.P., Tuyen L.A, Hong P.T.T., Man T.V., Tap T.D. Electron and gamma irradiation-induced effects in poly(ethylene-co-tetrafluoroethylene) films // Journal of Applied Polymer Science. 2022. V. 139. I. 29, P. 1—18.
9. Zahid M.A., Kim S., Jung I.S., Kang S.H., Cho Y.H., Cho E.C., Yi J. The Influence of UV Light Exposure on the Reliability of Various Front Materials for Lightweight PV // Energies. 2022. V. 15. No. 9. 6894. P. 1—9.
10. Mohammadian-Kohol M., Asgari M., Shakur H.R. Effect of gamma irradiation on the structural, mechanical and optical properties of polytetrafluoroethylene sheet // Radiation Physics and Chemistry. 2018. V. 145. P. 11—18.