

ВЫСОКОПОРИСТЫЕ ФТОРОПЛАСТЫ В УСЛОВИЯХ РАДИАЦИОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

Калюжный А.Б., канд. техн. наук

(Харьковский национальный технический университет сельского хозяйства имени Петра Василенко)

Платков В.Я., докт. физ.-мат. наук

(Харьковский национальный экономический университет имени Семена Кузнецца)

The effect of radiation on the strength of the porous PTFE have been studied

Введение. Радиационная стойкость компактных полимерных материалов изучена в [1, 2]. Многие свойства полимерного материала в высокопористом состоянии, в том числе и радиационная стойкость, могут существенно отличаться от свойств в компактном состоянии. Среди высокопористых полимерных материалов перспективными являются высокопористые фторопласты [3] ввиду высоких химической и термической стойкости, отсутствия набухания в жидких средах, при сравнительно высоких физико-механических свойствах, что обусловило их широкое применение как фильтрующих материалов [4, 5]. Однако, радиационная стойкость и свойства облученных высокопористых фторопластов оставались не изученными. В связи с этим предприняты исследования радиационной стойкости нетермопластичного и термопластичных высокопористых фторопластов. Пористые материалы считались стойкими к определенной дозе облучения, если они сохранили структурные, гидравлические и фильтровальные свойства при допустимом снижении прочностных характеристик.

Объекты исследования и методика эксперимента. Высокопористые полимерные материалы изготавливались путем предварительной подготовки смеси диспергированных порообразователя и порошка полимера с последующим таблетированием, термообработкой и выщелачиванием порообразователя [6]. В качестве порообразователя использовался хлорид натрия, выщелачивание которого осуществлялось кипячением в дистиллированной воде. Объемная пористость регулировалась соотношением количеств порообразователя и полимера и изменялась в диапазоне (65–75)%, при этом размер пор определялся дисперсностью порообразователя. Средний размер пор регулировался в пределах (8–70) мкм.

Высокопористый нетермопластичный фторопласт получали на основе фторопласта-4 методом холодного таблетирования, термопластичный – на основе фторопластов 2М, 40 и 30 методами как холодного так и горячего таблетирования. При горячем таблетировании смесь порошков полимера и порообразователя после предварительного прессования при комнатной температуре нагревалась в пресс-форме и после достижения температуры ($T_{пл} + 20K$) про-

водилось окончательное таблетирование заготовки тем же давлением с выдержкой ее под давлением до полного остывания.

Пористость определялась объемным методом. Средний размер пор устанавливался методом вытеснения жидкости из пор (метод Баруса-Бехгольда). Гидравлические характеристики определялись по гидравлическому сопротивлению при фиксированных расходах сжатого воздуха. Фильтрационные характеристики - в процессе фильтрования с помощью счетчика аэрозольных частиц АЗ-5 по соотношению концентрации частиц механических примесей до пористого материала и после него.

Физико-механические характеристики определялись с помощью разрывной машины МР-0,5. Микроструктура поверхностных и внутренних слоев изучалась по микрофотографиям, полученным с помощью оптического микроскопа "БИОЛАМ"-Р6. Препараты для внутренней микросъемки изготавливались микротомом МС-2.

Облучение образцов осуществлялось в реакторном канале, использовались две суммарные дозы облучения: малая доза облучения (МДО) – $8,5 \times 10^3$ Гр и большая (БДО) – $7,2 \times 10^5$ Гр.

Результаты и их обсуждения. Проведенные исследования показали, что среди изученных свойств высокопористых фторопластов наибольшие изменения в результате облучения претерпевают физико-механические свойства (табл. 1). Однако эти свойства различных высокопористых фторопластов по-разному реагируют на облучение. Так высокопористый фторопласт-4, даже в результате МДО резко уменьшил предел прочности при растяжении σ_{ϵ} и относительное удлинение δ (\approx в 3,5 раза). В отличие от этого, σ_{ϵ} высокопористого фторопласта-2М в результате МДО уменьшилось лишь на 12 %, а в высокопористых фторопластах-30 и 40, наоборот, наблюдалось упрочнение (\approx на 5% и 50%, соответственно). При этом δ высокопористых фторопластов-2М, 30 и 40 уменьшилось приблизительно одинаково на 33 %.

Таблица 1

Полимерная матрица	П, %	До облучения		МДО		БДО	
		σ_{ϵ} , МПа	δ , %	σ_{ϵ} , МПа	δ , %	σ_{ϵ} , МПа	δ , %
Холодное таблетирование							
фторопласт - 4	65	1,5	20	0,43	5,5	-	-
фторопласт - 2М	65	2,5	15	2,2	10	-	-
фторопласт - 30	75	1,3	15	1,36	8	-	-
фторопласт - 40	75	1,0	9	1,5	6	-	-
Горячее таблетирование							
фторопласт - 2М	70	3,0	20	2,7	18	-	-
фторопласт - 30	75	3,5	25	3,2	24	0,54	4,8
фторопласт - 40	65	4,5	30	4,2	28	0,59	5,0

БДО вызвало деструкцию и полное разрушение всех изученных высокопористых фторопластов, полученных методом холодного таблетирования.

Наибольшую стойкость к реакторному облучению проявили высокопористые фторопласты, изготовленные горячим таблетированием. Так, в результате МДО, величины σ_g и δ этих материалов лишь незначительно уменьшились. Что касается БДО, то такое облучение вызвало полную деструкцию и разрушение только высокопористого фторопласта–2М, в то время как высокопористые фторопласты–30 и 40 не разрушились, но их величина σ_g уменьшилась в 8–10 раз при существенном снижении δ .

Микроструктура изучалась в исходных и неразрушившихся образцах, так как при полной деструкции материала не удается получить микротомный срез для микроскопического исследования. Установлено, что в высокопористом состоянии у всех изученных материалов при различных значениях $P_{об}$ поровая структура внутренних слоев резко отличается от структуры тонкого поверхностного слоя, в котором средний диаметр пор и их плотность значительно меньше (в 5–8 раз), чем во внутренних слоях. Такое отличие больше выражено у высокопористых фторопластов 30 и 40, полученных методом холодного таблетирования, и особенно ярко выражено у всех высокопористых плавких фторопластов, полученных методом горячего таблетирования. Воздействие радиационного облучения на структуру изучалось как в поверхностных, так и в объемных слоях. При воздействии МДО структура как внутренних, так и наружных слоев всех исследованных материалов не претерпела заметного изменения. Что касается фторопласта–4, то визуально его поровая макроструктура существенно не изменилась, однако, прочность его настолько понизилась, что у отдельных образцов разрушение наступало при минимальной нагрузке и измерить их σ_g не удавалось.

Воздействие БДО не повлекло изменения внешней геометрии исследуемых образцов. При этом структура поверхностных слоев либо заметно не менялась (фторопласты 2М и 40), либо наблюдались некоторые изменения в виде появления отдельных локальных канавок (фторопласт–30). Структура внутренних слоев сильно изменялась. Изменение состояло в увеличении размеров поровых каналов и наиболее заметно у фторопласта 40 (на 8–10 %). Воздействие БДО на все изученные плавкие высокопористые фторопласты, изготовленные холодным таблетированием и на высокопористый фторопласт 2М, полученный методом горячего таблетирования, привело к практически полной деструкции материала внутренних слоев, в результате чего конфигурация образца удерживалась только наружными слоями. Гидравлическое сопротивление и эффективность фильтрования всех изученных высокопористых материалов при МДО существенно не менялись, что также косвенно свидетельствует о стабильности поровой макроструктуры при таких дозах облучения.

Гидравлические и фильтровальные характеристики высокопористых фторопластов–30 и 40 также не претерпели существенных изменений, несмотря на то, что их поровая макроструктура внутренних слоев существенно изменилась. Это свидетельствует, что указанные характеристики определяются поровой макроструктурой наружных слоев. Результаты свидетельствуют, что влияние облучения на изучаемый комплекс свойств высокопористых фторопластов обу-

словлено формированием структуры как внутренних, так и наружных слоев этих материалов. При облучении высокопористых фторопластов имеют место как процессы разрыва молекулярных цепей, ведущие к частичной или полной деструкции материала, так и процессы возникновения поперечных связей между молекулярными цепями, ведущие к упрочнению материала (аналогично компактным материалам [3]). В зависимости от того, какой из этих процессов превалирует, механические свойства высокопористых фторполимеров будут либо падать, либо возрастать, что и наблюдалось в эксперименте. Однако, до определенных доз облучения эти изменения происходят на молекулярном уровне. Это может приводить к локальным частичным разрушениям межпоровых полимерных перегородок, тем самым увеличивая средние размеры межпоровых каналов. Но, как показывают экспериментальные данные о практической независимости от дозы облучения гидравлических сопротивлений и фильтровальных характеристик, последние определяются структурной стабильностью поверхностных слоев. Такая стабильность связана с тем, что поверхностные слои в структурном отношении ближе к компактным материалам, у которых радиационная стойкость много выше радиационной стойкости высокопористых материалов.

Список литературы: 1. Чарлзби А. Ядерные излучения и полимеры / А. Чарлзби. – М.: Издательство, 1962. 2. Махлис Ф.А. Радиационная физика и химия полимеров / Ф.А. Махлис. – М.: Атомиздат, 1972. 3. Паншин Ю.А. Фторопласты / Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская. – Л.: Химия, 1978. 4. Патент РФ, № 1736569. Способ изготовления фильтрующих материалов на основе политетрафторэтилена / Т.Л. Карпова, П.Д. Гужин, А.А. Бобраков, Б.Г. Калюжный, И.Ф. Кашубина, Л.А. Кодацкая, В.А. Большов. – 1993. 5. Патент Украины, № 18975 А. Спосіб виготовлення фільтруючих елементів на основі фторопласту-4 / Б.Г. Калюжній, Т.Л. Карпова, С.В. Шевченко, Т.В. Калюжная. – 1997. 6. Пугачев А.К. Переработка фторопластов в изделия: Технология и оборудование / А.К. Пугачев, О.А. Росляков. – Л.: Химия, 1987.