ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.51,543.54,5473.302

МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ДЕСТРУКЦИИ ТЕФЛОНА ПОСЛЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ МЕТОДОМ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВИРОВАННОЙ ЛАЗЕРНОЙ ДЕСОРБЦИИ/ИОНИЗАЦИИ

© 2021 г. А. Ю. Шолохова^{*a*,*}, А. И. Малкин^{*a*}, А. К. Буряк^{*a*}

^а Российская академия наук, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина, 119071, Москва, Россия *e-mail shonastya@yandex.ru Поступила в редакцию 21.05.2020 г. После доработки 21.05.2020 г. Принята к публикации 27.05.2020 г.

Методом поверхностно-активированной лазерной десорбции/ионизации проанализированы смеси тефлона с порошками металлов (магния и вольфрама) и неметаллов (бора и кремния) после их совместной механохимической активации. Показано, что используемый метод позволяет оценить состояние химии поверхности металлов и неметаллов, а также степень деструкции тефлона. Установлено, что при анализе тефлона с магнием удается зарегистрировать наряду с низкомолекулярными продуктами деструкции тефлона и его олигомерные продукты в диапазоне до 2500 Да.

Ключевые слова: механохимия, тефлон, продукты деструкции, масс-спектрометрия, инициированная поверхностью лазерная десорбция/ионизация

DOI: 10.31857/S0044453721040245

Политетрафторэтилен (ПТФЭ), обычно называемый тефлоном, - наиболее распространенный химически инертный синтетический полимер, известный человечеству [1]. Химическая инертность тефлона сделала его одним из самых популярных материалов [2]. Применение тефлона очень разнообразно: это – и инженерные термопластики, и высокоэффективные эластомеры для химического процесса, автомобилестроения и аэронавтики, атмосферостойкие покрытия, биомедицинские материалы, мембраны для использования в литий-ионных батареях, топливные элементы, очистка воды и многое другое [3]. Вместе с тем использование ПТФЭ ограничено из-за низкой адгезии к поверхностям металлов и сплавов. Металл/фторполимерные композиты становятся новой категорией энергетических конструкционных материалов [4]. Наряду с композитами металл/фторполимер и композиты с неметаллами используются для этих же целей [5]. В отличие от традиционных энергетических материалов, таких как взрывчатые вещества, эти материалы представляют собой класс твердых энергетических материалов с более высокой механической прочностью и достаточной стойкостью [6]. Модифицированные формы ПТФЭ и его композиты получают различными методами [7]. Один из методов модификации полимеров и создания полимерных композиционных материалов — взрывная обработка (взрывное прессование) [8]. Такое воздействие приводит к структурной трансформации и росту адгезионного взаимодействия между компонентами [9].

В последнее время для модифицирования свойств порошковых материалов все более активно используется механическая активация, изменяющая не только объемные, но и поверхностные свойства частиц материалов [10]. Сиппель и соавт. [11] продемонстрировали, что механохимическая активация композита алюминий/ПТФЭ приводит к значительному снижению температуры сгорания, в то же время механохимическая активация резко меняет реакционную способность этих частиц, они становятся относительно нечувствительны к электростатическому разряду, ударам и трению. Физические свойства смеси бор-ПТФЭ после механохимической активации были исследованы с помощью оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, дифференциальной сканирующей калориметрией, инфракрасной спектроскопией с преобразованием Фурье [12].

В настоящее время ПАЛДИ (лазерная десорбция/ионизация) — один из перспективных мето-



Рис. 1. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца бора с Ф-4 после 15 мин обработки.

дов для анализа молекул на поверхностях разного типа [13, 14]. В данной работе рассмотрены возможности применения метода ПАЛДИ для обнаружения низкомолекулярных и олигомерных продуктов деструкции тефлона и оценки состояния поверхностей металлов и неметаллов после их совместной механохимической активации. До начала наших работ не проводилось исследование состояния поверхности таких порошков методом ПАЛДИ. При механохимической активации образцов образуются продукты деструкции, поэтому для получения материалов с заданными свойствами необходимо их определение.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объекты исследования — смеси порошков тефлона с магнием, вольфрамом, бором и кремнием после их совместной механохимической активации в соотношениях: $Mg/\Phi n - 1/2$, $W/\Phi n - 1/1$, $Si/\Phi n - 1/4$, $B/\Phi n - 1/7$.

Тефлон (политетрафторэтиленом, ПТФЭ) Ф-4 марки "Флуралит" (Фл) (ТУ 2213-001-42515356-2005, производитель ООО "Флуралитсинтез"), порошок вольфрамовый (ПВЧ ТУ 48-19-57-91, производитель г. Унеча, Завод тугоплавких металлов), порошок магниевый (МПФ-1 ГОСТ 6001-79, производитель Соликамский опытно-металлургический завод), порошок бора (бор аморфный Б-99В, производитель Дзержинский опытный завод авиационных материалов OAO "Авиабор"), порошок кремниевый (ME14N-2N-50n, производитель Германия)

Исследованные образцы подвергали механохимической активации с целью оценки влияния процессов активации на молекулярно-массовое распределение продуктов деструкции тефлона. Механохимическую активацию компонентов порошковых смесей осуществляли согласно методике, описанной в работе [15]. Время активации в стационарном режиме составляло 3–15 мин. Размол образцов проводили в гексане с последующим высушиванием на воздухе, что приводило к окислению поверхности с образованием оксидов и гидроксидов.

Масс-спектры исследуемых материалов регистрировали на приборе Ultraflex фирмы Bruker, оборудованном азотным лазером с длиной волны 337 нм и энергией 110 мкДж. Масс-анализатор – времяпролетный. Запись спектров производили в режиме регистрации отрицательных ионов при энергии лазера 30–95% от максимальной. На поверхность мишени из нержавеющей стали наклеивали двойной скотч и наносили анализируемые образцы.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Бор

На рис. 1 приведены масс-спектры образцов тефлона с бором после механохимической активации. В масс-спектре образца удается зарегистрировать серию продуктов деструкции тефлона с m/z = 93, 143, 193, 243, что соответствует общей формуле C_nF_{2n-3} , где n = 3, 4, 5, 6. В масс-спектре наблюдаются две серии пиков, соответствующих общей формуле оксидов бора B_nO_n и B_nO_{n-1} . Для B_nO_n (n = 1-9):

Для
$$B_n O_{n-1}$$
 ($n = 2-4$):

n	2	3	4
m/z	38	65	92



Рис. 2. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца кремния с Ф-4 после 9 мин обработки.

Следует отметить, что наблюдается ряд кластеров с нестехиометричным содержанием элементов: $m/z = 49 - B_3O$, $m/z = 76 - B_4O_2$, $m/z = 97 - B_3O_4$, $m/z = 113 - B_3O_5$, $m/z = 140 - B_4O_6$, $m/z = 184 - B_8O_6$, $m/z = 265 - B_{11}O_9$.

В работе [16] с помощью теории функционала плотности (DFT) были исследованы структуры, колебательные характеристики и энергетика небольших (до 10 атомов) кластеров бора и оксида бора. С помощью ИК-спектроскопии получены частоты колебаний для наименьших кластеров оксида бора, таких как BO, B_2O , B_2O_2 и B_2O_3 [17]. Также методом DFT подтверждена возможность образования следующих структур: B_3O_3 , B_4O_4 , B_5O_5 , B_6O_6 . Структура кластера B_8O_8 рассчитана в [18].

Кремний

На рис. 2 приведены масс-спектры образцов тефлона с кремнием после механохимической активации. В масс-спектре наблюдаются три серии ионов, соответствующих продуктам деструкции тефлона, – для насыщенных и ненасыщенных компонентов. Для предельных соединений, соответствующих общей формуле $C_n F_{2n+1}$ (n = 1-4): m/z = 69, 119, 169, 219, адля непредельных С_{*n*}F_{2*n*-1} (n = 2 - 17) c m/z = 81, 131, 181, 231, 281, ..., 1331. Haряду с этим наблюдается серия с m/z = 93, 143, 193, 243, 293, которая соответствует формуле $C_n F_{2n-3}$ (*n* = 3–7). Различие для основных ионов двух серий составляет m/z = 50, что соответствует группе CF₂. Данные ионы являются характеристическими и обнаруживаются также при анализе тефлона методами ПАЛДИ [19] и Ру-GC/MS [20].

Следует отметить, что при совместном анализе порошков в масс-спектре обнаруживаются как кластеры самого кремния, так и его оксиды. Масс-спектр содержит кластеры Si_n (n = 1-10) с m/z = 28, ..., 280. Пик с m/z = 44 соответствует SiO, $m/z = 60 - \text{SiO}_2$, $m/z = 88 - \text{Si}_2\text{O}_2$, $m/z = 133 - \text{Si}_3\text{O}_3$, $m/z = 148 - \text{Si}_3\text{O}_4$, т.е. наблюдаются серии из оксидов (SiO)_n, (SiO₂)_n, Si(SiO₂)_n, где n = 1,2. В работе [21] изучено несколько серий кластеров оксида кремния с различной стехиометрии Si : О с использованием фотоэлектронной спектроскопии. Показано существование следующих анионов: (SiO)_n (n = 3-5), (SiO₂)_n (n = 1-4) и Si(SiO₂)_n (n = 2,3).

Сравнивая возможности анализа продуктов деструкции тефлона с использованием неметаллов после их механохимической активации, установлено, что с использованием в качестве "матрицы" кремния удается зарегистрировать три серии продуктов деструкции тефлона.

Магний

На рис. 3 приведены масс-спектры образцов тефлона с магнием после механохимической активации. В масс-спектре наблюдается три серии характеристических ионов продуктов деструкции тефлона. Для предельных соединений m/z = 69, 119, 169, 219 (C_nF_{2n+1} (n = 1-4)), непредельных – m/z = 81, 131, 181, 231, 281, ..., 2481 (C_nF_{2n-1} (n = 2-30) и серия с m/z = 93, 143, 193, 243, 293, 343, соответствующая гомологическому ряду C_nF_{2n-3} (n = 3-8). Различие для основных ионов составляет m/z = 50 (CF_2 -группа).



Рис. 3. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца магния с Ф-4 после 15 мин обработки.

Масс-спектр содержит также кластеры Mg_n (n = 1-10), кластеры его оксида $(MgO)_n$, где n == 1-6, кластеры его гидроксида $(Mg(OH)_2)_n$, где n = 1-4, а также малоинтенсивные пики, предположительно относящиеся к органическим примесям. Оптимизированные структуры и электронные свойства нейтральных кластеров магния (до 21 атома) были исследованы с использованием теоретических методов, основанных на теории функционала плотности и теории Хартри-Фока, учитывающая все электроны в системе в работе [22]. Образование нейтральных кластеров Mg_nO_n (n = 3-16) подтверждено методом инфракрасной многофотонной диссоциации молекул в работе [23].

Вольфрам

На рис. 4 приведены масс-спектры образцов тефлона с вольфрамом. Масс-спектр образца вольфрама с тефлоном содержит полимерные оксиды вольфрама ((WO₃)_n, n = 1-7), в частности с m/z = 234, 465, 694, 928, 1163, 1396, 1626. Интересна серия ионов с m/z = 304, 537, 770, 1002. Различие для основных ионов составляет m/z = 232, что соответствует WO₃. В работе [24] методом фотоэлектронной спектроскопии показана стабильность оксида WO₃, образование его кластеров ((WO₃)_n, n = 1-6) данным методом подтверждено в [25]. В [26] кластеры оксида вольфрама изучены с помощью времяпролетной масс-спектрометрии (TOF-MS). Подтверждено образование структур (WO₃)_n для n = 3-7.

Однако в масс-спектре образца не удается зарегистрировать тефлон и продукты его деструкции. Следует отметить, что без механохимической активации при использовании в качестве "матрицы" вольфрама удается зарегистрировать две серии продуктов деструкции тефлона, что было показано авторами ранее [19]. В [27] показано, что оксид вольфрама (WO₃) эффективен для обнаружения низкомолекулярных соединений в режимах регистрации как положительных, так и отрицательных ионов. Механическая активация существенно изменяет поверхностные свойства порошка вольфрама, изменяется не только концентрация поверхностных адсорбционно-активных центров, но и их энергетические характеристики [15].

При сравнении возможностей анализа продуктов деструкции тефлона с использованием металлов после их механохимической активации установлено, что с использованием в качестве "матрицы" магния удается зарегистрировать продукты деструкции тефлона. Показано, что при анализе смеси тефлона с магнием и кремнием удается зарегистрировать как низкомолекулярные продукты деструкции тефлона, так и олигомерные фрагменты. Сравнение экспериментальных относительных интенсивностей (ненормированных) и рассчитанных при нормировании на интенсивность пика с m/z = 119 представлено в табл. 1.

Следует отметить, что при анализе смеси тефлона с магнием удается получить более интенсивные масс-спектры, при этом массовое отношение магния и кремния практически одинаковое. Отсутствие в масс-спектре продуктов деструкции тефлона при использовании вольфрама может быть связано с гораздо большей ле-



Рис. 4. Масс-спектр в режиме регистрации отрицательных ионов образца вольфрама с Ф-4 после 15 мин обработки.

тучестью оксида вольфрама [28], что способствует образованию оксидов в виде кластеров. Это, вероятно, препятствует ионизации продуктов деструкции тефлона.

В результате механоактивации происходит формирование поля напряжений, образование дефектов-дислокаций, ионных и атомных вакансий, межузельных атомов, что позволяет снизить энергию активации последующего химического превращения или улучшить условия для протекания процесса [29]. При анализе тефлона на данных подложках без механохимической активации ранее было установлено, что с использованием порошков кремния удается зарегистрировать олигомерные фрагменты тефлона в диапазоне масс 100–1400 Да с высокой относительной интенсивностью [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при исследовании методом ПАЛДИ продуктов деструкции тефлона при его совместной механохимической активации с порошками металлов (магния и вольфрама) и неметаллов (бора и кремния) установлено влияние механохимической активации на состояние поверхпорошков металлов И неметаллов. ности показано изменение их способности ионизировать тефлон после активации. Отмечено, что при использовании вольфрама не удается зарегистрировать продукты деструкции тефлона, наблюдаются только полимерные оксиды металла. При анализе активированной смеси тефлона и бора наблюдается на поверхности три серии оксидов бора $B_n O_n$ и $B_n O_{n-1}$ и обнаружена серия оксидов с нестехиометричным содержанием элементов. В масс-спектрах тефлона с магнием и кремнием идентифицированы две высокоинтенсивных серии пиков ионов – для насыщенных и ненасыщенных продуктов деструкции тефлона. Установлено, что с использованием данных порошков удается регистрировать олигомерные фрагменты тефлона с высокой относительной интенсивностью пиков. В масс-спектрах тефлона с магнием наблюдаются кластеры магния, его оксидов, гидроксидов, для порошков с кремнием также наблюдаются кластеры кремния и его оксидов. Можно предполагать, что данный метод в перспективе

Магний								
m/z	119	181	231	281	331	381		
I _{эксп}	18000	15000	15000	15000	10000	12000		
I _{oth}	1	0.8	0.8	0.8	0.5	0.7		
Кремний								
m/z	119	181	231	281	331	381		
I _{эксп}	21000	14500	6000	6000	5000	4000		
I _{oth}	1	0.7	0.3	0.3	0.2	0.19		
$I_{\rm эксп(Mg)}/I_{\rm эксп(Si)}$	0.86	1	2.5	2.5	2	3		
$I_{\rm oth(Mg)}/I_{\rm oth(Si)}$	1	1.1	2.6	2.6	2.5	3.7		

Таблица 1. Сравнение экспериментальных (ненормированных) и относительных (рассчитанных при нормировании интенсивностей на интенсивность пика с m/z = 119) в масс-спектрах магния и кремния

можно использовать для анализа состояния поверхности фторполимерных композитных материалов после механохимичесой активации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. // Chem. Rev. 2019.
 V. 119. P. 1763.
 - https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00458
- Nag A., Baksi A., Ghosh J. et al. // ACS Sustainable Chem. Eng. 2019. V. 7. P. 17554. https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b03573
- 3. *Ebnesajjad S.* Expanded PTFE Applications Handbook: Technology, Manufacturing and Applications. Elsevier, 2017. P. 286.
- 4. *Li Y., Jiang C., Wang Z. et al.* // Materials. 2016. V. 9. P. 936.
- https://doi.org/10.3390/ma9110936
- Chintersingh K.L., Schoenitz M., Dreizin E.L. // Comb. Flame. 2016. V. 173. P. 288. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.08.027
- Ge C., Dong Y., Maimaitituersun W. // Materials. 2016. V. 9. P. 590. https://doi.org/10.3390/MA9070590
- Ignatieva L.N., Zverev G.A., Adamenko N.A. et al. // J. Fluorine Chem. 2019. V. 217. P. 58. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.11.008
- Ignatieva L.N., Zverev G.A., Adamenko N.A. et al. // Ibid. 2015. V. 172. P. 68. https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2015.02.002
- Ignat'eva L.N., Adamenko N.A., Kazurov A.V. et al. // Inorg. Mater. Appl. Res. 2013. V. 4. P. 468–474. https://doi.org/10.1134/S2075113313050067
- 10. Болдырев В.В. // Успехи химии. 2006. Т. 75. С. 203.
- Sippel T.R., Son S.F., Groven L.J. // Propellants Explos. Pyrotech. 2013. V. 38. P. 286. https://doi.org/10.1002/prep.201200102
- Hedman T.D., Demko A.R., Kalman J. // Comb. Flame. 2018. V. 198. P. 112. https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.08.020
- Пыцкий И.С., Буряк А.К. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2014. Т. 50. С. 94. *Pytskii I.S., Buryak A.K.* // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2014. V. 50. P. 121. https://doi.org/10.1134/S2070205114010109
- 14. Пыцкий И.С., Пашинин А.С., Емельяненко А.М., Буряк А.К. // Коллоид. журн. 2015. Т. 77. С. 73. Pytskii I.S., Pashinin A.S., Emel'yanenko A.M., Buryak

A.K. // Colloid Journal. 2015. T. 77. № 1. P. 65–70. https://doi.org/10.7868/S0023291215010139

- Малкин А.И., Фомкин А.А., Клюев В.А. и др. // Там же. 2015. Т. 51. С. 49. Malkin A.I., Fomkin A.A., Klyuev V.A. et al. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2015. V. 51. P. 81–84. https://doi.org/10.7868/S0044185615010088
- 16. Drummond M.L., Meunier V., Sumpter B.G. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6539.
- Andrews L., Burkholder T.R. // J. Phys. Chem. 1991.
 V. 95. P. 8554. https://doi.org/10.1021/j100175a028
- Li D. Z., Feng L.Y., Zhang L.J. et al. // J. Phys. Chem. A. 2018. V. 122. P. 2297. https://doi.org/10.1021/acs.jpca.7b12479
- Шолохова А.Ю., Малкин А.И., Буряк А.К. // Журн. физ. химии. 2020. V. 94. № 10. С. 1435. doi: 10.1134/S003602442010026X
- Vaganov A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 22. P. 436. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.09.029
- Wang L.S., Desai S.R., Wu H., Nichloas J.B. // Z Phys D - Atoms, Molecules and Clusters. 1997. V. P. 36. https://doi.org/10.1007/s004600050152
- Lyalin A., Solov'yov I.A., Solov'yov A.V., Greiner W. // Phys. Rev. A. 2003. V. 67. P. 06320313. https://doi.org/10.1103/PhysRevA.67.063203
- 23. *Haertelt M., Fielicke A., Meijer G. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2012. V. 14. P. 2849. https://doi.org/10.1039/c2cp23432g
- 24. Zhai H.J., Kiran B., Cui L.F. et al. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 16134. https://doi.org/10.1021/ja046536s
- Li S., Dixon D.A. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 6231. https://doi.org/10.1021/jp060735b
- Kluge S., Wiggers H., Schulz C. // Proc. Combust. Inst. 2017. V. 36. P. 1037. https://doi.org/10.1016/j.proci.2016.06.165
- 27. Yang X., Hu X.K., Loboda A.V., Lipson R.H. // Adv. Mater. 2010. V. 22. P. 4520. https://doi.org/10.1002/adma.201001627
- Химическая энциклопедия: Т. 1 / Под ред. И.Л. Кнунянца. М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. С. 783.
- 29. Алымов М.И., Вадченко С.Г., Гордополова И.С. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. С. 1242. https://doi.org/10.1134/S0002337X18110015