

## ВЛИЯНИЕ ГАММА-ОБЛУЧЕНИЯ НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПОЛИТРИФТОРХЛОРЕТИЛЕНА И ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА

© 2020 г. С. Р. Аллаяров<sup>а</sup>, \*, Д. А. Диксон<sup>б</sup>, Р. С. Аллаяров<sup>с</sup>

<sup>а</sup>Институт проблем химической физики Российской академии наук, г. Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

<sup>б</sup>Алабамский университет, Химический факультет, Таскалууса, Алабама, AL 35487-0336 США

<sup>с</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Механико-математический факультет, Москва, 119991 Россия

\*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 31.01.2020 г.

После доработки 31.01.2020 г.

Принята к публикации 16.02.2020 г.

Методом РФЭС исследован химический состав поверхности  $\gamma$ -облученных пластинок политетрафторэтилена и политрифторхлорэтилена. В химическом составе облученного политетрафторэтилена уменьшается концентрация фтора, и повышаются концентрации углерода и кислорода в результате деструкции основной цепи полимера с образованием низкомолекулярных соединений, а также из-за реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного полимера. Химический состав поверхности политрифторхлорэтилена, установленный при анализе РФЭ-спектра, заметно изменяется после  $\gamma$ -облучения, что свидетельствует об уменьшении концентрации углерода и повышении концентрации фтора, кислорода и хлора.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен, политрифторхлорэтилен, гамма-облучение, РФЭС, ЭПР

**DOI:** 10.31857/S0023119320040038

Особенности строения перфторированных полимеров (ПФП), обуславливающие высокую прочность связи атомов фтора и углерода в их макромолекулах, определяют сочетание ряда ценных свойств [1–4], отличающих их от всех других полимеров: ПФП обладают широким диапазоном механических свойств, они стойкие к действию различных агрессивных сред при комнатной и повышенной температуре, характеризуются хорошими диэлектрическими свойствами и высокой электрической прочностью, имеют низкий коэффициент трения. ПФП атмосферостойкие, коррозионностойкие, слабо газопроницаемые, негорючие или самозатухающие при возгорании. Они плохо растворяются или не растворяются во многих органических растворителях, не растворимы в воде. Благодаря их свойствам ПФП широко применяются в химической промышленности, электротехнике, электронике, в быту, в медицине и других важнейших отраслях промышленности.

Среди ПФП своей оригинальностью наибольшую известность получил политетрафторэтилен (ПТФЭ), который нельзя отнести ни к термопластам, ни к реактопластам, так как ему присущи свойства обеих групп. Он отличается рекордно высокой химической стойкостью, низким и ста-

бильным усредненным коэффициентом трения (0.1) [5], который придает ПТФЭ лучшие смазывающие свойства среди всех полимеров. Однако из-за очень высокой молекулярной массы [1] и молекулярно-топологических характеристик [6], приводящих к подъему температуры молекулярного течения ПТФЭ до 503°C [7], близкой к температуре его эффективного термического разложения [8], ПТФЭ более сложно перерабатывается в изделия, чем другие ПФП. В отличие от ПТФЭ, другие ПФП, например, политрифторхлорэтилен (ПТФХЭ), легко перерабатываются методами прессования, литья под давлением и экструзии [1]. Кроме того, в таких ПФП отсутствует хладотекучесть, характерная для ПТФЭ, что позволяет применять их при высоких давлениях. Одним из недостатков, ограничивающих области практического использования ПФП, является несоответствие их высокой химической и термической стойкости [1–4] с очень низкой радиационной устойчивостью [9]. Действие излучения высокой энергии на ПТФЭ приводит к деструкции и снижению его механической прочности при поглощенных дозах ниже 10 кГр, что почти на порядок ниже дозы, вызывающей деструкцию других полимеров [9, 10]. Это существенно ограничивает возможность использования ПТФЭ для изготов-

ления изделий спецтехники, космической техники и использования его в атомной промышленности. Для решения этой проблемы прибегают к модификации ПТФЭ с использованием целого ряда физических (создание композиционных материалов путем введения в ПТФЭ различных наполнителей) и химических (сополимеризация тетрафторэтилена с другими мономерами) способов модификации полимера.

Несмотря на достаточное количество работ, приуроченных к изучению радиолитизации ПТФЭ в лице ПТФЭ [11–14], имеющиеся в литературе механизмы радиолитизации ПТФЭ остаются весьма спорными [12, 15] и требуют дальнейших исследований. Актуальность таких исследований продиктована также необходимостью разработки эффективных способов повышения радиационной устойчивости ПТФЭ.

Целью настоящей работы является определение химического состава  $\gamma$ -облученного ПТФЭ и ПТФХЭ.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали порошки промышленного ПТФЭ марки “Фторпласт Ф-4” и порошки ПТФХЭ марки “Фторпласт Ф-3М”, производимые Кирово-Чепецким химическим комбинатом.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭ-спектры) получали на спектрометре “Kratos Axis 165 XPS/Auger”. ЭПР-спектр регистрировали на радиоспектрометре “Varian E-12”. Облучение  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  производили на установке УНУ “Гамма-100” ИПХФ РАН. Мощность дозы  $\gamma$ -облучения составляла 0.15 Гр/с.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 1а (спектр 1) представлен обзорный РФЭ-спектр исходного ПТФЭ. На нем помимо углеродного (C 1s) и фторного (F 1s) пиков появляется также пик кислорода (O 1s). Регистрируемый пик C 1s можно разложить на C–C (284.6 эВ) и C–F<sub>2</sub> (291.8 эВ) (рис. 1б, спектр 1). Согласно [16], линия C 1s с энергией связи ( $E_{\text{св}}$ ), равной 291.8 эВ, соответствует атомам углерода, входящим в состав групп >CF<sub>2</sub>; пики, наблюдающиеся при  $E_{\text{св}} = 284.6$  эВ, относятся к C 1s-электронам C–C групп. В РФЭ-спектре F 1s (рис. 1в, спектр 1) регистрируется интенсивный пик C–F<sub>2</sub> (689.1 эВ) и малоинтенсивный пик при 679.2 эВ. Энергия связи 689.1 эВ является типичной для F 1s в ПТФЭ и соответствует связи C–F<sub>2</sub> [17]. Регистрируемая O 1s линия с  $E_{\text{св}} = 532.4$  эВ в спектре (рис. 1г, спектр 1) обладает  $E_{\text{св}}$ , достаточно близкой к значению  $E_{\text{св}}$  молекулярно-хемосорбированного кислорода (532.2 эВ).

Положение и количество пиков в РФЭ-спектре практически не изменяются после  $\gamma$ -облучения образца ПТФЭ (табл. 1). Однако сравнительный анализ спектров линии C 1s, F 1s и O 1s для исходной и  $\gamma$ -облученной пластинки ПТФЭ (рис. 1) свидетельствует об изменении их относительной интенсивности в результате  $\gamma$ -облучения. После  $\gamma$ -облучения увеличиваются интенсивности пиков C 1s и O 1s, и уменьшается интенсивность пика F 1s. Карбонизация приповерхностного слоя образца  $\gamma$ -облученного ПТФЭ, видимо, связана с деструкцией его цепи с выделением перфторметана и других низкомолекулярных продуктов, образование которых отмечено при радиолитизации ПТФЭ [18]. Увеличение интенсивности пика O 1s, по всей вероятности, является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности  $\gamma$ -облученного полимера. Таким образом, в результате  $\gamma$ -облучения в элементном составе поверхности  $\gamma$ -облученного ПТФЭ происходит уменьшение доли фтора (на 3.44 ат. %). Содержание углерода и кислорода на поверхности облученного ПТФЭ увеличивается соответственно на 1.69 ат. % и 1.75 ат. % (табл. 1).

Из представленных данных следует, что в облученном образце отношение  $[F/C] = 1.77$  существенно ниже отношения этих элементов на поверхности исходного ПТФЭ  $[F/C] = 1.96$ . Получается, что облучение  $\gamma$ -лучами приводит к уменьшению концентрации фтора и повышению концентрации углерода в результате деструкции основной цепи полимера и образования низкомолекулярных соединений.

В ходе эксперимента облученная ПТФЭ-пленка имела контакт с воздухом в момент снятия спектра РФЭС. В результате свободные радикалы, стабилизированные в облученном полимере, окисляются и переходят в перекисные. Итогом этого является повышение полярности поверхности облученного ПТФЭ, а также превращение спектров ЭПР свободных перфторалкильных макро-радикалов в пероксидные радикалы (рис. 2). В спектре ЭПР  $\gamma$ -облученного в вакууме ПТФЭ марки Ф-4 регистрируется сигнал от “серединных” радикалов – F<sub>2</sub>CC • FCF<sub>2</sub>–, для которых при 23°C характерен восьми линейный спектр ЭПР с расщеплением между линиями ~3 мТл (рис. 2а). Он представляет собой дублет квинтетов, обусловленный сверхтонким взаимодействием свободного электрона с одним  $\alpha$ -фтором и четырьмя  $\beta$ -фторами срединного радикала [19]. Общая ширина спектра составляет ~23 мТл. В случае облучения ПТФЭ на воздухе или после напуска в облученный в вакууме ПТФЭ кислорода воздуха в спектре ЭПР  $\gamma$ -облученного ПТФЭ регистрируется аксиально-асимметричный сигнал от случайно ориентированных и жестко фиксированных пероксидных радикалов (рис. 2в, 2г). В спектре ЭПР  $\gamma$ -облученного при –196°C ПТФЭ (рис. 2в) регистрируется

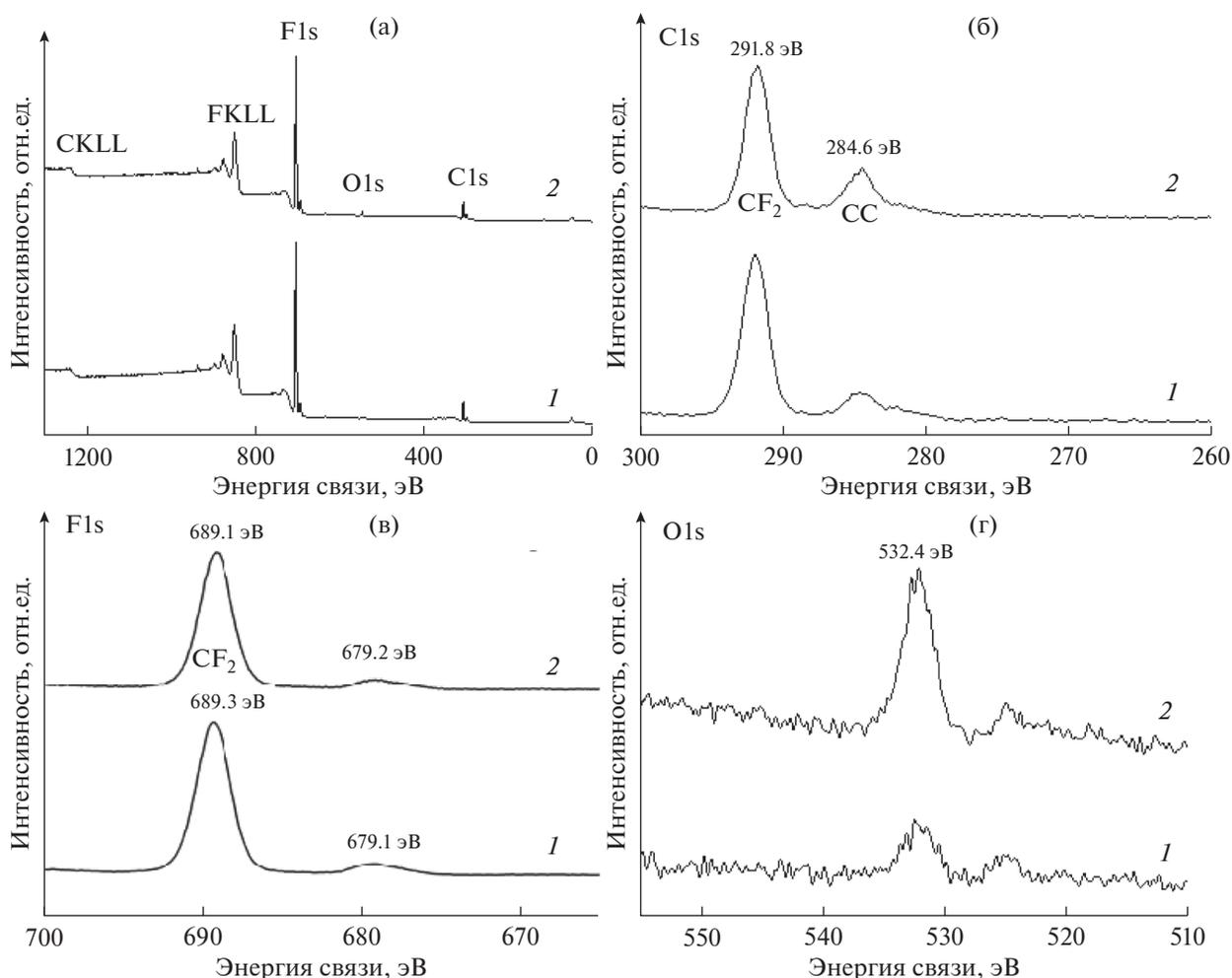


Рис. 1. Обзорные РФЭ-спектры (а) и спектры линии C 1s (б), F 1s (в), O 1s (г) в РФЭ-спектрах исходного (1) и  $\gamma$ -облученного ПТФЭ (2). Доза  $\gamma$ -облучения 120 кГр.

широкий плохо разрешенный сигнал с характерными пиками с расщеплением  $\sim 24$  мТ при регистрации спектра при  $-196^\circ\text{C}$ . Такой сигнал ЭПР приписывается срединному радикалу  $-\text{F}_2\text{CC}\cdot\text{FCF}_2-$  [12]. В спектре ЭПР  $\gamma$ -облученного ПТФЭ не проявляется сигнал от “концевых” радикалов  $-\text{CF}_2\text{C}\cdot\text{F}_2$ , для которых при  $-196^\circ\text{C}$  характерен синглет с интенсивной центральной линией и двумя характерными боковыми пиками с расщеплением 45 мТ [12]. Априори, концевые радикалы, образующиеся при разрыве С–С-связи ПТФЭ, не стабилизируются в матрице облученного как при  $23^\circ\text{C}$ , так и при  $-196^\circ\text{C}$  полимера из-за эффекта “клетки”. При твердофазном радиолитическом разрыве существенно возрастает роль эффекта клетки (реакции первичной рекомбинации образующихся свободных радикалов), благодаря которому не происходят первичные акты разрыва С–С-связи ПТФЭ, приводящие к образованию концевых радикалов. Концевые радикалы, находящиеся в клетке в виде радикальной пары, рекомбини-

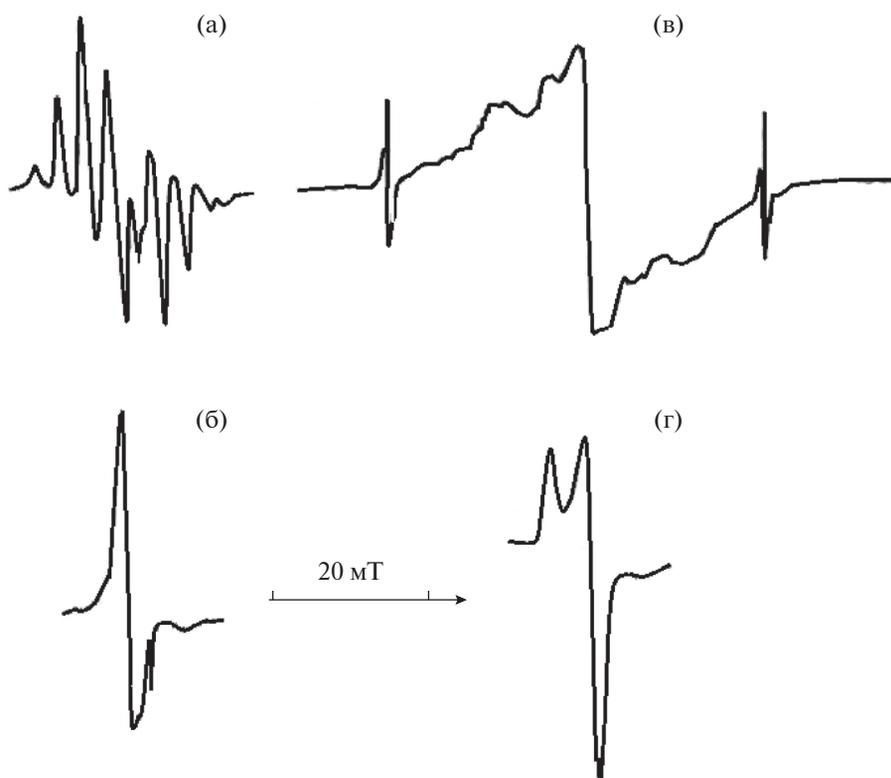
руются между собой и восстанавливают исходную макромолекулу, если нет каналов выхода радикалов из клетки. Образование легких атомарных радикалов при первичном акте разрыва связей снижает эффект клетки, поскольку они смогут выйти из нее. Такими являются атомы фтора, возникающие при разрыве С–F-связи концевых трифторметильных  $\text{F}_3\text{C}$ -фрагментов макромолекул ПТФЭ. Выход радиолитического атома фтора из клетки радикальной пары, состоящей из фтора и концевого радикала, согласно [12] обеспечивает концевому радикалу стабилизацию в матрице облученного ПТФЭ. Однако доля  $\text{F}_3\text{C}$ -фрагментов макромолекулы ПТФЭ ничтожна по сравнению с долей  $-\text{CF}_2-$  фрагментов цепи макромолекул данного ПТФЭ. Эмпирически установлено [12], что концентрация концевых  $-\text{CF}_2\text{C}\cdot\text{F}_2$  и срединных  $-\text{F}_2\text{CC}\cdot\text{FCF}_2-$  радикалов, образующихся при радиолитическом разрыве ПТФЭ, так и его низкомолекулярных аналогов – линейных перфторалканов, в спектрах ЭПР описывается соотношением:

**Таблица 1.** Элементный анализ образцов до и после  $\gamma$ -облучения ПТФЭ и ПТФХЭ, установленный методом РФЭС

Полимер	Д, кГр		C 1s	F 1s	O 1s	Cl 2p	Na 1s
ПТФЭ	0	$E_{св}$ , эВ	291.8(CF <sub>2</sub> ) 284.6(CC)	689.1(CF <sub>2</sub> ) 679.2	532.1	—	—
		содерж., ат. %	33.25	65.19	1.56	—	—
	120	$E_{св}$ , эВ	291.8(CF <sub>2</sub> ) 284.6(CC)	689.3(CF <sub>2</sub> ) 679.1	532.1	—	—
		содерж., ат. %	34.94	61.75	3.31	—	—
ПТФХЭ	0	$E_{св}$ , эВ	290.8(CF <sub>2</sub> ) 284.7(CC) 272.6	688.5(CF <sub>2</sub> ) 678.7	532.4	209.8	985.1 1010.4
		содерж., ат. %	58.75	25.66	8.05	6.96	0.58
	120	$E_{св}$ , эВ	290.8(CF <sub>2</sub> ) 284.7(CC) 272.6	688.5(CF <sub>2</sub> ) 678.7	532.4	210.4	983.3 1006.4
		содерж., ат. %	49.29	31.28	10.33	8.61	0.37

$[\sim\text{CF}_2\text{C}\cdot\text{F}_2]/[\sim\text{F}_2\text{CC}\cdot\text{FCF}_2\sim] \approx 3/(n-2)$ , где  $n$  – число атомов углерода в молекуле ПТФЭ или линейного ПФА. Исходя из этой зависимости, для промышленного ПТФЭ марки “Ф-4” с характер-

ной молекулярной массой более  $10^6$  значение  $3/(n-2)$  составляет менее  $10^{-4}$ . Следовательно, в условиях эксперимента в  $\gamma$ -облученном ПТФЭ смогут образовываться и стабилизироваться только



**Рис. 2.** Спектры ЭПР при 23°C (а, б) и при –196°C (в, г)  $\gamma$ -облученных дозой 1500 кГр (а, б, г) и 2500 кГр (в) образцов ПТФЭ. Облучение производилось при 23°C (а, б, г) и –196°C (в) в вакууме (а, в) и в присутствии кислорода воздуха (б, г).

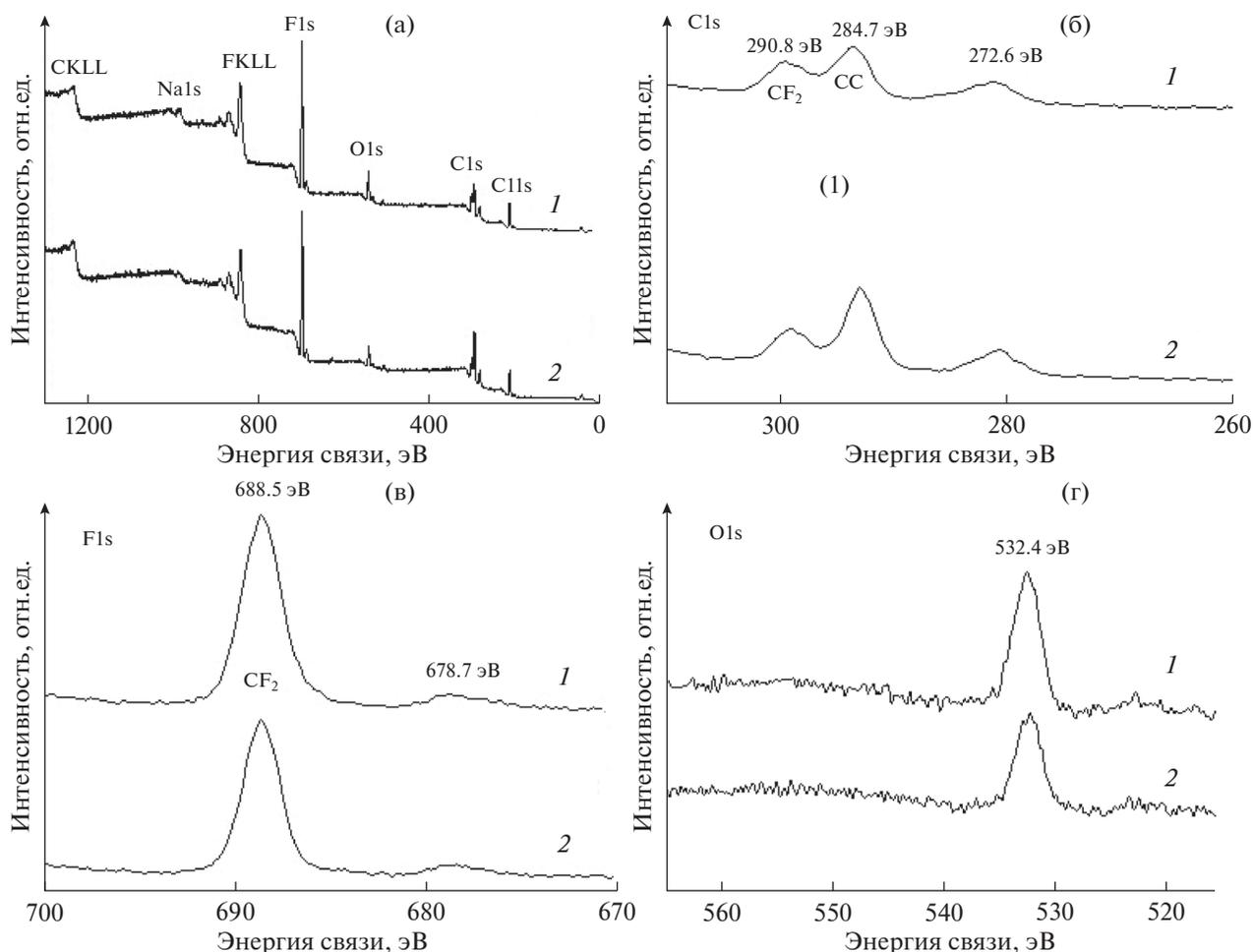


Рис. 3. Обзорные РФЭ-спектры (а) и спектры линии C 1s (б), F 1s (в), O 1s (г) в РФЭ-спектрах исходного (1) и  $\gamma$ -облученного ПТФЭ (2). Доза  $\gamma$ -облучения 120 кГр.

серединные радикалы. И, стало быть, повышение содержания кислорода на поверхности облученного ПТФЭ связано с реакцией окисления таких свободных радикалов.

На рис. 3а представлены обзорные РФЭ-спектры ПТФЭ до (1) и после (2)  $\gamma$ -облучения. Видно, что помимо углеродного (C 1s), фторного (F 1s) и хлорного (Cl 2p) пиков в РФЭ-спектре исходного ПТФЭ появляются также пики кислорода (O 1s) и натрия (Na 1s). Кислород и натрий, регистрируемые на РФЭ-спектре исходного ПТФЭ, являются примесями.

На рис. 3 показано сравнение спектров линии C 1s (б) и F 1s (в) для исходной (1) и  $\gamma$ -облученной (2) пластинки ПТФЭ. Их анализ показывает, что  $\gamma$ -облучение не производит заметных изменений в структуре РФЭ-спектра полимера. Однако после  $\gamma$ -облучения, как и в случае радиолиза ПТФЭ, наблюдается изменение относительной интенсивности пиков: уменьшается интенсивность пика C 1s, а интенсивности пиков F 1s, Cl 2p

и O 1s растут. Увеличение интенсивности пика O 1s после  $\gamma$ -облучения на 2.28 ат. %, по всей вероятности, является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности  $\gamma$ -облученного ПТФЭ.

Таким образом, в результате  $\gamma$ -облучения в элементном составе поверхности  $\gamma$ -облученного ПТФЭ происходит значительное уменьшение доли углерода (на 9.46 ат. %). Содержание натрия практически не меняется, возрастает концентрация хлора и кислорода, соответственно, на 2.28 ат. % и 1.65 ат. %. Наиболее ошутимое прибавление после облучения ПТФЭ наблюдается в концентрации фтора (на 5.62 ат. %). Получается, что на поверхности облученного ПТФЭ отношение  $[F/C] = 0.64$  существенно выше отношения этих элементов на поверхности исходного полимера. Однако при радиолизе ПТФЭ, наоборот,  $\gamma$ -облучение привело к снижению содержания фтора.

В заключение можно выделить следующие особенности  $\gamma$ -облучения ПТФЭ и ПТФХЭ.

РФЭ-спектры С 1s пленки ПТФЭ до и после  $\gamma$ -облучения имеют максимум при  $E_{\text{св}} = 292.3 \pm \pm 0.5$  эВ, которая относится к группе  $\text{CF}_2$ , и пик при 284.6 эВ, приписываемый к группе С–С. Химический состав поверхности ПТФЭ (ат. %), установленный при анализе РФЭ-спектра (С : F : O 33.25 : 65.19 : 1.56), заметно изменяется после  $\gamma$ -облучения (С : F : O 34.94 : 61.75 : 3.31), что свидетельствует об уменьшении концентрации фтора и повышении концентрации углерода в результате деструкции основной цепи полимера и образования низкомолекулярных соединений. Увеличение интенсивности пика O 1s в РФЭ-спектре облученного ПТФЭ является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного полимера.

Анализ РФЭ-спектров показал, что на поверхности ПТФЭ, содержащей (ат. %): С : F : O : Cl : Na = 58.75 : 25.66 : 8.05 : 6.96 : 0.58, после  $\gamma$ -облучения уменьшается содержание углерода и повышаются содержания фтора, кислорода и хлора до (ат. %): С : F : O : Cl : Na = 49.29 : 31.28 : 10.33 : 8.61 : 0.37.

#### ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме № 0089-2019-0008 Государственного задания с использованием УНУ “Гамма-ток-100” ИПХФ РАН.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия. Ленингр. отд., 1978. 232 с.
2. Wall L.A. Fluoropolymers. New York–London–Sydney–Toronto: Wiley – Interscience. A Division of John Wiley & Sons Inc., 1972. Перевод с английского под редакцией И.Л. Кнунянца. М.: Мир, 1975.
3. Scheirs J. Modern Fluoropolymers. Chichester: John Wiley & Sons, 1997. 637 P.
4. Баскин З.Л., Шабалин Д.А., Выражейкин Е.С., Дедов С.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. L11. С. 13.
5. <https://www.gradient.ru/spravochnik/122-ptfe-friction-24012020>
6. Аллаярлов С.Р., Диксон Д.А., Кочеткова Г.В., Ольхов Ю.А. // Пластические массы. 2010. № 8. С. 12.
7. Ольхов Ю.А., Аллаярлов С.Р., Толстомятов Е.М., Гракович П.Н., Калинин Л.А., Добровольский Ю.А., Диксон Д.А. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 1. С. 65.
8. Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 5. С. 621.
9. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. Л.: Химия, 1988. 320 с.
10. Милинчук В.К., Тупиков В.И. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1986. 272 с.
11. Mohammadian–Kohol M., Asgari M., Shakur H.R. // Radiat. Phys. Chem. 2018. V. 145. P. 11.
12. Allayarov S.R., Konovalikhin S.V., Olkhov Y.A., Jackson V.E., Kispert L.D., Dixon D.A., Ila D., Lappan U. // J. Fluor. Chem. 2007. V. 128. P. 575.
13. Forsythe J.S., Hill D.J.T. // Prog. Polym. Sci. 2000. V. 25. P. 101.
14. Tabata Y., Ikeda S., Oshima A., Finch C.A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B. 2001. V. 185. P. 169.
15. Хатинов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2008. Т. LII. С. 64.
16. Quaranta F., Valentini A., Favia P., Lambendola R., D’Agostino R. // Appl. Phys. Lett. 1993. V. 63. № 1. P. 10.
17. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, ed. by J. Chastain, Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie: Minnesota, 1992. P. 47.
18. Florin R.E., Wall L.A. // J. Res. Nat. Bur. Standards. Sect. A. 1961. V. 65. P. 375.
19. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. Химия. М., 1969.
20. Toriyama K., Iwasaki M. // J. Phys. Chem. 1969. V. 78. P. 2663.