

УДК 546.26.06.161:543

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО  
ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА**© 2007 Л.Н. Игнатьева<sup>1\*</sup>, В.Г. Курявый<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>2</sup><sup>1</sup>Институт химии ДВО РАН, Владивосток<sup>2</sup>Институт физико-химических проблем керамических материалов РАН

Статья поступила 24 октября 2006 г.

Изучено температурное поведение ИК и ЭПР спектров промышленного образца политетрафторэтилена марки Ф-4 и ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ), полученного термогазодинамическим методом. Выявлено сохранение спирально-цепочечной конформации и возрастание упорядоченности в структурах обоих полимеров при понижении температуры. Обнаружено нерегулярное изменение параметров ИК спектров УПТФЭ при 273 К и 233 К, обусловленное перестройкой в кристаллической составляющей полимера. Наблюдаемые температурные изменения спектров ЭПР средних радикалов в исследуемых образцах вызваны постепенным замораживанием молекулярных движений, происходящим в УПТФЭ на ~25° ниже, чем в Ф-4, что связано с различием молекулярного и супрамолекулярного строения исследуемых образцов.

**Ключевые слова:** политетрафторэтилен, ИК спектроскопия, ЭПР спектроскопия, строение, динамика.

Среди работ по исследованию политетрафторэтилена (ПТФЭ) большой вес приобретают работы по созданию новых модифицированных форм полимера, обладающих улучшенными или иными свойствами по сравнению с промышленными образцами. Одной из таких модификаций является ультрадисперсный порошок политетрафторэтилена (УПТФЭ), выпускаемый в Институте химии ДВО РАН [1]. Спектроскопическими и микроскопическими исследованиями были выявлены отличия строения и свойств УПТФЭ от ПТФЭ марки Ф-4, из которого получен порошок [2–6]. В частности, УПТФЭ и ПТФЭ имеют различное морфологическое строение. Частицы порошка УПТФЭ представляют собой квазисферические частицы двух типов с размерами 0,2–0,7 мкм и 1,5–3,0 мкм, в то время как исходными элементами ПТФЭ являются ленты шириной 0,2–1,0 мкм, составленные из палочек ламелей [4]. Кардинальным образом отличается поведение образцов при нагреве [5]: промышленный ПТФЭ относится к термостойким материалам, УПТФЭ в небольших количествах начинает терять вес уже при 50 °С. Материалы на основе ПТФЭ и УПТФЭ часто используются в условиях низких температур. Поведение образцов в различных условиях во многом определяется особенностями их структуры, поэтому представляет интерес получение дополнительных данных о строении обсуждаемых фторполимеров при пониженных температурах. В настоящей работе представлены результаты исследования влияния понижения температуры на строение и динамические свойства УПТФЭ и ПТФЭ марки Ф-4 методами ИК и ЭПР спектроскопии.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

ИК спектры поглощения исследуемых фторполимеров регистрировали в Институте катализа СО РАН на ИК Фурье спектрометре Simadzu 8300 (Япония) в области частот 4000–350 см<sup>-1</sup>. Образцы запрессовывали в таблетки с КВг и помещали в охлаждаемую жидким азотом темпе-

\* E-mail: Ignatieva@ich.dvo.ru

ратурную кювету. Измерения проводили в температурной области 180—273 К в режиме охлаждения. Температура образца за время съемки менялась не более чем  $\pm 2$  °С.

Облучение осуществляли при комнатной температуре дозой 4 Мрад на установке для  $\gamma$ -облучения в Институте проблем химической физики (г. Черноголовка). Образцы перед облучением помещали в пробирки, из которых воздух откачивали форвакуумным насосом.

Спектры ЭПР записывали на спектрометре ЭПР ESR 231 в Институте химии ДВО РАН. Температуру образца поддерживали с точностью  $\pm 1$  °С в потоке термостатированного азота, измерение температуры образца проводили термопарой медь-константан. В каждой точке образец выдерживали в течение времени, после которого спектр ЭПР не менялся; как правило, это 10 мин. Моделирование спектров ЭПР проводили с помощью программы SIMFONIA.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследования строения ПТФЭ методом ИК спектроскопии ведутся много лет, и на настоящий момент спектры ПТФЭ хорошо изучены. ИК спектры и некоторые свойства модифицированного УПТФЭ [1] изучены нами в работах [2—5]. За исключением некоторых полос, характеризующих различия молекулярной структуры ПТФЭ и УПТФЭ [2, 3], в целом ИК спектры обоих образцов показывают большое сходство. Наиболее интенсивными являются полосы, относящиеся к валентным колебаниям групп  $\text{CF}_2$  (1211 и 1154  $\text{cm}^{-1}$ ) и колебанию  $\nu(\text{CC})$ , проявляющемуся в виде перегиба при  $\sim 1233$   $\text{cm}^{-1}$ . В низкочастотной области располагаются веерные колебания  $\gamma_{\omega}(\text{CF}_2)$ , проявляющиеся при 640  $\text{cm}^{-1}$ , полосы при 555 и 514  $\text{cm}^{-1}$  характеризуют соответственно деформационные и маятниковые колебания групп  $\text{CF}_2$ . Слабая полоса, наблюдаемая в ИК спектре УПТФЭ при 1786  $\text{cm}^{-1}$  и отсутствующая в ИК спектре ПТФЭ, характеризует колебания концевых олефиновых групп, присутствующих в макромолекулах данного ультрадисперсного порошка [7].

Анализ низкотемпературных ИК спектров образцов УПТФЭ и ПТФЭ (Ф-4) не выявил радикальных изменений полос, характеризующих молекулярную структуру полимеров. В то же время имеет место температурная вариация полос в низкочастотной области (ниже 800  $\text{cm}^{-1}$ ), отображающая изменения супрамолекулярного строения полимеров.

При высокотемпературном исследовании поведения ПТФЭ [8] было замечено, что соотношение интенсивностей полос при 640 и 625  $\text{cm}^{-1}$  в ИК спектрах ПТФЭ непостоянно и с увеличением температуры интенсивность полосы при 625  $\text{cm}^{-1}$  увеличивается, а при 640  $\text{cm}^{-1}$  ослабевает. Этот эффект связывают с изменением спиральной конформации макромолекул и их упаковки [9]. Считается, что полоса при 625  $\text{cm}^{-1}$  связана с дефектной структурой, т.е. участками цепи, где происходят переходы между лево- и правовращающимися спиралями, а полоса при 640  $\text{cm}^{-1}$  связана с наличием регулярной спирали. Полоса при 640  $\text{cm}^{-1}$  соответствует моде симметрии  $A_2$ , колебания дипольного момента которой параллельны оси цепи. Моде  $A_2$  активна в спиральной конформации молекулы и неактивна в планарной.

Присутствие право- и левовращающихся спиралей в структурах УПТФЭ и Ф-4 подтверждается наличием в ИК спектрах полос при 640 и 625  $\text{cm}^{-1}$ . Изменения, наблюдаемые в ИК спектрах УПТФЭ и ПТФЭ (рис. 1) при понижении температуры позволили заключить, что хотя спиральность конформации сохраняется в структурах обоих полимеров, супрамолекулярное строение УПТФЭ и ПТФЭ (Ф-4) изменяется неодинаково (рис. 2). В ИК спектрах УПТФЭ просматриваются особые области при 273 и 233 К (см. рис. 2, а). В целом поведение интенсивности полос при 640 и 625  $\text{cm}^{-1}$  указывает на возрастание упорядоченности в структурах обоих полимеров при температуре ниже 0 °С. Упорядочение происходит за счет того, что число участков переходами между право- и левовращающимися спиралями уменьшается. В пользу этого говорит тот факт, что при температуре жидкого азота полоса при 625  $\text{cm}^{-1}$  видна на ИК спектрах (см. рис. 1) только в виде плеча малой интенсивности. Что касается полос при 514  $\text{cm}^{-1}$  (в ИК спектре ПТФЭ) и 505  $\text{cm}^{-1}$  (в ИК спектре УПТФЭ), которые являются полосами, характеризующими кристалличность в структуре исследуемых полимеров, то изменения их интенсивности при понижении температуры соответствуют возрастанию кристалличности полимеров.

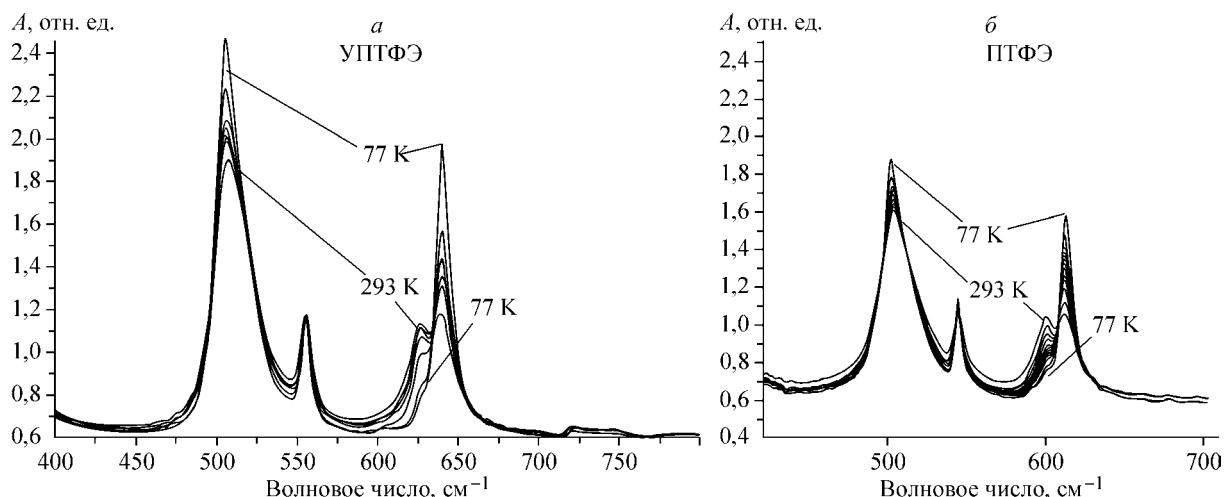


Рис. 1. ИК спектры поглощения УПТФЭ (270—180 К) — а, ПТФЭ (290—77 К) — б

Различия температурного поведения полос кристалличности (514—505 см<sup>-1</sup>) в ИК спектрах ПТФЭ и УПТФЭ заключаются в том, что только в ИК спектре УПТФЭ для этой полосы наблюдается нарушение регулярности изменения интенсивности (в температурной области 273—230 К). В то же время понижение температуры в обоих случаях практически не затрагивает полос в области 700—800 см<sup>-1</sup>, относимых в ИК спектре политетрафторэтилена к сигналам аморфных фаз [9]. Таким образом, полученные данные дают основания предположить, что понижение температуры приводит к перестройке в кристаллической фазе полимера. Заметим, что вблизи 273 К наблюдалась аномалия и в поведении спектральной линии ЯМР <sup>19</sup>F УПТФЭ [4].

Другим методом, эффективно используемым в исследовании структуры фторполимеров, является метод ЭПР [4]. Успешно он используется для изучения парамагнитных центров в облученных образцах ПТФЭ. В образцах ПТФЭ, не подвергнутых каким-либо воздействиям, парамагнитные центры отсутствуют, и сигнал ЭПР не наблюдается, однако после  $\gamma$ -облучения даже небольшими дозами (4 Мрад) в ПТФЭ фиксируется спектр ЭПР (рис. 3), характерный для сигналов срединных фторалкильных радикалов CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub> [10, 11]. При комнатной температуре спектр ЭПР срединных фторалкильных радикалов представляет дублет квинтетов. Появление дублета обусловлено взаимодействием спина электрона с магнитным моментом атома фтора в  $\alpha$ -положении. Расщепление каждой компоненты дублета на пять компонент связано с взаимодействием спина электрона с магнитными моментами четырех эквивалентных  $\beta$ -атомов фтора [10]. Рассчитанный нами теоретический спектр срединного радикала приведен на рис. 4, а.

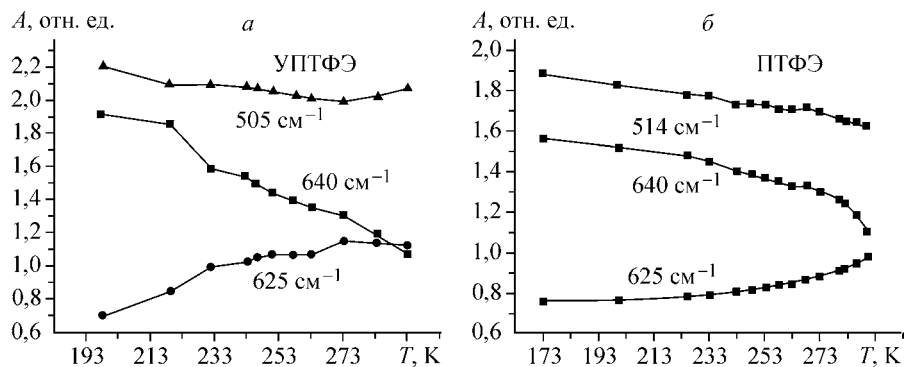


Рис. 2. Температурные изменения интенсивности полос в ИК спектрах

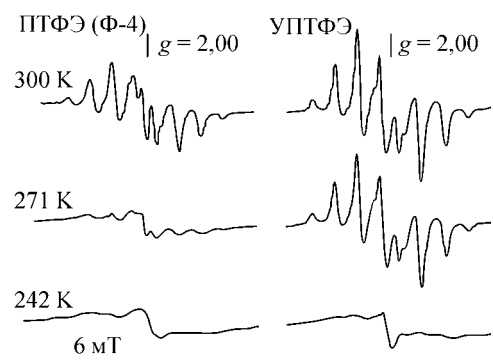


Рис. 3. Спектры ЭПР в облученных образцах при различных температурах (шкала  $X$  — диапазон частот в Гауссах,  $\nu = 9,54$  ГГц)

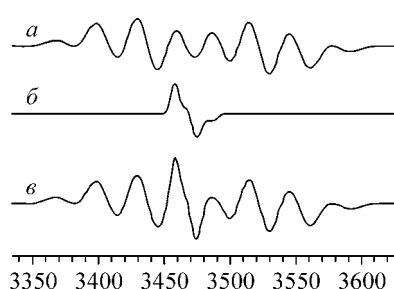
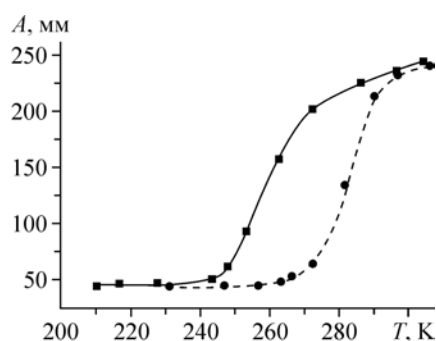


Рис. 4. Теоретический спектр ЭПР фторалкильных срединных радикалов политетрафторэтилена; СТС-расщепление от  $\alpha$ -атома равно 85 Г, от четырех  $\beta$ -атомов по 30 Г ( $a$ ); теоретический спектр суммы концевых и срединных пероксидных радикалов ( $b$ );  $c$  — сумма спектров  $a$  и  $b$  (шкала  $X$  — диапазон частот в Гауссах,  $\nu = 9,54$  ГГц)

За исключением средней части спектров, он хорошо совпадает с экспериментальными спектрами образцов, снятыми при комнатной температуре (300 К) (см. рис. 3). Последнее может быть связано с присутствием в образцах иных, чем срединные радикалы, парамагнитных центров, например, пероксидных радикалов  $\text{CF}_2\text{CF}(\text{OO})\text{CF}_2$ , которые, как известно, при облучении на воздухе могут замещать фторалкильные радикалы [10—13]. Проведенное моделирование экспериментального спектра в виде суммы спектров от срединных фторалкильных и пероксидных радикалов (см. рис. 4,  $b$ ) приводит к хорошему качественному совпадению с экспериментом (см. рис. 4,  $c$ ), в том числе и в средней части спектра.

При комнатной температуре спектры ЭПР образцов ПТФЭ и УПТФЭ подобны. Это указывает на сходство динамически усредненного состояния и распределения парамагнитных центров в анализируемых образцах. Понижение температуры приводит к изменению спектров: полуширина линий возрастает так, что при определенных температурах образуется размытый широкий спектр с практически неразрешенными линиями, за исключением пика, выделяющегося в средней части (см. рис. 4). Характерно, что спектры ПТФЭ и УПТФЭ имеют различную температурную чувствительность (см. рис. 3 и 5). Если ЭПР спектр УПТФЭ при температуре 300 К практически не отличается от спектра при комнатной температуре, то ЭПР спектр ПТФЭ (Ф-4) уже при этой температуре представляет собой размытый контур. Это наглядно прослеживается и на графиках температурной зависимости максимальной амплитуды спектров (см. рис. 5). Спектр ЭПР ПТФЭ (Ф-4) в температурной области  $295\text{—}265\pm 3$  К характеризуется высокой скоростью изменения амплитуды сигнала. Спектр УПТФЭ имеет ту же тенденцию, но заметное изменение амплитуды линии происходит в температурной области  $(273\text{—}240)\pm 3$  К (см. рис. 5). Нет сомнения, что наблюдаемые температурные изменения спектров ЭПР срединных радикалов в исследуемых образцах вызваны постепенным замораживанием молекулярных движений. При наличии молекулярных движений происходит усреднение анизотропного сверхтонкого взаимодействия (СТВ). В результате окончательного замораживания радикалы



в матрице жестко фиксируются в случайных ориентациях магнитных осей тензора СТВ. При этом прекращается сужение компонент сверхтонкой структуры спектра ЭПР, и ниже температуры вымораживания спектр меняется мало. Причем, судя по характеру температурных изменений спектров ЭПР, в ПТФЭ (Ф-4) и в УПТФЭ происходят аналогичные процессы, но температура вымораживания молекуляр-

Рис. 5. Температурная зависимость максимальной амплитуды спектров ЭПР ПТФЭ (Ф-4) (●) и УПТФЭ (■)

ных движений в УПТФЭ на 25° ниже. Интересно, что подобный результат следует из данных изучения температурного поведения вторых моментов спектров ЯМР <sup>19</sup>F ПТФЭ (Ф-4) и УПТФЭ [4]. Хотя данные о температуре вымораживания подвижности полимерных цепочек ПТФЭ (Ф-4) и УПТФЭ, полученные этими двумя методами, несколько отличаются (по данным ЯМР они составляют 200 и 173 К соответственно), разница температур близка (27° по данным ЯМР). Исходя из полученных данных, энергии молекулярных движений в УПТФЭ выше, чем в ПТФЭ. Выявленные особенности температурного поведения УПТФЭ, скорее всего, являются следствием особенностей его строения. По данным выполненных ранее ИК и ЯМР исследований, УПТФЭ составлен из более коротких (разной длины) и разветвленных молекулярных цепочек и имеет сложную иерархическую структуру [2—6].

### ВЫВОДЫ

Изучены ИК и ЭПР спектры ПТФЭ (Ф-4) и УПТФЭ в области температур 180—300 К. Выявлено сохранение спирально-цепочечной конформации и возрастание упорядоченности в структурах обоих полимеров при понижении температуры ниже 0 °С. Возрастание упорядочения происходит за счет уменьшения числа участков, где имеют место переходы между право- и левовращающимися спиралями. Нерегулярность в изменении параметров ИК спектров УПТФЭ при 273 и 233 К обусловлена перестройкой в кристаллической составляющей полимера.

Выявлено появление срединных фторалкильных и пероксидных радикалов после облучения полимеров. Сигналы ЭПР от этих радикалов в ПТФЭ (Ф-4) и УПТФЭ имеют различную температурную чувствительность. Наблюдаемые температурные изменения спектров ЭПР срединных радикалов в исследуемых образцах вызваны постепенным замораживанием молекулярных движений. Замораживание молекулярных движений (стеклование) в УПТФЭ происходит при температуре на ~25° ниже, чем в ПТФЭ, что связано с различием молекулярного и супрамолекулярного строения УПТФЭ и ПТФЭ (Ф-4).

Авторы приносят благодарность д.х.н. Е.А. Паукштису (Институт катализа СО РАН), Е.П. Кирилиной (Институт химической кинетики и горения СО РАН) и д.х.н. С.Р. Аллаярову (Институт проблем химической физики РАН) за помощь в проведении экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, грант № 06-03-32185, и конкурса ДВО РАН, грант № 06-I-П8-008.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Цветников А.К., Уминский А.А. Патент РФ N 1775419. Способ переработки политетрафторэтилена.
2. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Лившиц А.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2002. – **43**, № 1. – С. 69 – 73.
3. Игнатъева Л.Н., Куравый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. // Там же. – № 5. – С. 821 – 826.
4. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные нанокompозиты. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005.
5. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.Н. и др. // Журн. структур. химии. – 2004. – **45**, № 5. – С. 830 – 836.
6. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. // Химия в интересах устойчивого развития. – 2004. – № 12. – С. 695 – 710.
7. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 9. – С. 1631 – 1638.
8. Nakafuku S., Naketura T. // Jpn. J. Appl. Phys. – 1975. – **14**, N 5. – P. 599 – 602.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. – М.: Химия, 1976.
10. Цветков Ю.Д., Бубнов Н.Н., Лазуркин Ю.С. и др. // Докл. АН СССР. – 1958. – **122**. – С. 1053.
11. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Миленчук В.К. и др. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. – М.: Химия, 1972.
12. Воеводский В.В. Физика и химия элементарных химических процессов. – М.: Наука, 1969.
13. Миленчук В.К., Клишипонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. – М.: Химия, 1980.