

Заключение

Итак, установлена возможность получения нано- и микроразмерных фторполимерных частиц из газообразной фазы продуктов пиролиза политетрафторэтилена. Управлять размером фторполимерных наноаэрозольных частиц можно варьированием температуры и времени пиролиза исходного полимера.

По строению моночастицы порошка могут быть сплошными и блочными. В порошке, получаемом газофазным методом, существует два типа фторполимера, соответствующие низкомолекулярной и высокомолекулярной фракциям. Разделение низко- и высокомолекулярной фракций фторполимеров может быть достигнуто путем вторичной термической переработкой продукта.

* * *

Авторы благодарят коллег, с которыми проводили исследования по обсуждаемой в обзоре теме, за полезное сотрудничество: О.М. Горбенко, Л.Н. Игнатъева, А.К. Цветникова (Институт химии ДВО РАН), М.П. Анисимова, И.Н. Михалина (Институт катализа СО РАН), П.П. Семянникова (Институт неорганической химии СО РАН).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.
2. Gutsch A., Kramer M., Michael G., Muhlenweg H., Pridohl M., Zimmermann G. Gas-phase production of nanoparticles, 2002, № 20, p. 24—35.
3. Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, с. 328.
4. Патент РФ № 1763210. МКИ5 В29В 17/00, 30.03.1993.
5. Патент РФ № 2035308. МКИ5 В29В 17/00, 20.05.1995.
6. Патент РФ № 2100376. МКИ6 С08J 11/04, 17.10.1995.
7. Товарный знак FORUM № 140122.
8. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатъева Л.Н. и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, 260 с.
9. Currie J.A., Pathmanand N. Anal. Calorim., 1974, №3, p. 629.
10. Внутских Ж.А., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Исмагилов З.Р., Керженцев М.А. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, № 9, с. 621—623.
11. Anisimov M.P., Koropchak J.A., Nasibulin A.G., Timoshina L.V. J. Chem. Phys., 1998, v. 109, №22, p. 10004—10010.
12. Мавлеев Р.А., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Горбунов Б.З., Какуткина Н.А., Куценогий К.П., Пащенко С.Э., Макаров В.И. Коллоид. ж., 1984, т. 46, № 6, с. 1136—1138.
13. Григоров Л.Н. Докл. АН СССР, 1986, т. 288, № 4, с. 906.
14. Ребров А.К., Тимошенко Н.И., Шишкин А.В. Докл. АН, 2004, т. 399, № 6, с. 766—769.
15. Бузник В.М., Цветников А.К., Шкунов Б.Ю., Полькин В.В. Перспективные материалы, 2002, № 2, с. 89—72.
16. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2004, № 12, с. 605—610.
17. Florin R.E., Parker M.S., Wall L.A. J. Res. NBS, 1966, v. 70A, p. 115.
18. Kipel R.E., Nolan M., Klenan R. e. a. Anal. Chem., 1964, v. 36, p. 386.
19. Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. Перспективные материалы, 2002, № 6, с. 71—74.
20. Бузник В.М., Горбенко О.М., Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Маишталяр Д.В. Там же, 2007, № 6, с. 56—59.
21. Игнатъева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.М., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. Ж. структур. химии, 2004, т. 45, с. 830—836.

ИК-спектроскопические исследования политетрафторэтилена и его модифицированных форм

Л.Н. Игнатъева, В.М. Бузник

ЛИДИЯ НИКОЛАЕВНА ИГНАТЬЕВА — доктор химических наук, заведующая лабораторией Института химии ДВО РАН. Область научных интересов: строение материалов, колебательная спектроскопия.
E-mail ignatieva@ich.dvo.ru

ВЯЧЕСЛАВ МИХАЙЛОВИЧ БУЗНИК — доктор химических наук, академик, главный научный сотрудник Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН. Область научных интересов: неорганические материалы, фторполимерное материаловедение, радиоспектроскопия твердого тела, инновационная реализация научно-технических разработок.

690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159, тел./факс (4232)31-18-89.

119991 Москва, Ленинский просп., 49, Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, тел. (495)430-77-70, факс (495)437-98-93, E-mail bouzник@ngs.ru

Введение

Политетрафторэтилен обладает рядом уникальных свойств и активно изучается различными методами. В последнее время успешно продвигаются работы по созданию новых форм политетрафторэтилена, свободных от недостатков базового полимера. К таким материалам относятся, в частности, порошковые формы политетрафторэтилена. Строение и свойства модифицированных форм, а следовательно, возможности и области их применения во многом зависят от технологии их приготовления [1—8]. Поэтому возникает необходимость тщательного изучения каждого продукта, полученного новым способом.

В настоящей работе представлены результаты изучения методом ИК спектроскопии молекулярной и супрамолекулярной структуры политетрафторэтилена и ряда материалов на его основе.

Молекулярное строение политетрафторэтилена и материалов на его основе

Естественно ожидать, что характерные спектроскопические свойства политетрафторэтилена должны быть присущи и его модификациям (порошки, пленки, гранулы, нити). Поэтому разумно начать рассмотрение с краткой характеристики колебательных спектров базового продукта, а затем приступить к анализу изменений, наблюдаемых в спектрах после модифицирования полимера.

При выполнении теоретического анализа колебательного спектра политетрафторэтилена обычно принимают структурную модель, в которой элементарная ячейка содержит одну молекулярную цепь C_nF_{2n+2} [9]. Оптически активные групповые колебания в такой модели распределяются по типам симметрии следующим образом: четыре — симметрии A_1 , три — A_2 , восемь — E_1 и девять — E_2 . ИК активными являются A_2 и E_1 , колебания симметрии A_1 , E_1 и E_2 активны в КР спектре. На рис. 1 представлен типичный ИК спектр промышленного политетрафторэтилена марки фторопласт-4 (Ф-4). Как видно из рис. 1, ИК спектр относительно прост, что

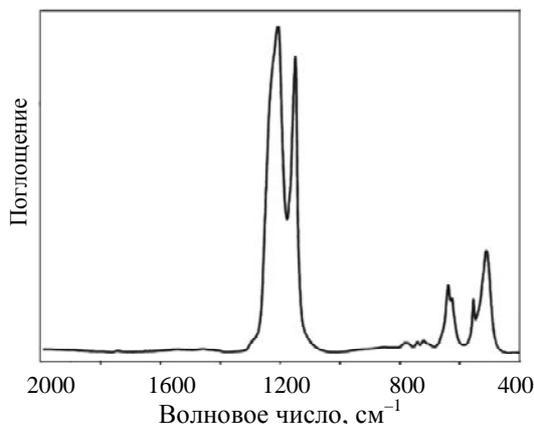
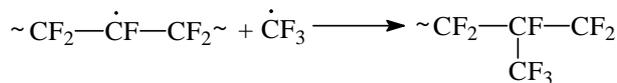


Рис. 1. ИК спектр поглощения промышленного политетрафторэтилена марки Ф-4

объясняется простой химической структурой макромолекул полимера $(-CF_2-)_n$. Наиболее интенсивные полосы относятся к валентным колебаниям групп CF_2 (1211 и 1154 cm^{-1}) и колебанию $\nu(C-C)$, проявляющемуся в виде перегиба при ~ 1233 cm^{-1} . В области ниже 650 cm^{-1} располагаются деформационные и внеплоскостные колебания групп CF_2 : веерные колебания $\gamma_0(CF_2)$ проявляются при 639 cm^{-1} , полосы 555 и 516 cm^{-1} характеризуют деформационные и маятниковые колебания CF_2 -групп, соответственно.

При модифицировании политетрафторэтилена разными методами (радиационное, электронное, лазерное облучение, тепловая или механическая обработка) и в различных средах происходит переход полимера в дисперсное, ультрадисперсное и иное состояние (нити, вата, гранулы). Как правило, в ИК спектрах таких образований сохраняются полосы, характеризующие валентные колебания $C-F$ и $C-C$, деформационные колебания CCC и CF_2 -групп, внеплоскостные колебания CF_2 -групп, отдельных фрагментов и всей цепи [5, 10—12], даже при высоких дозах облучения. Это указывает на то, что внешнее воздействие не приводит к полному разрушению молекулярной цепи политетрафторэтилена. Тем не менее, есть основания предполагать, что в целом ряде случаев на молекулярном уровне происходит изменения. Например, при радиационной обработке политетрафторэтилена происходит разрыв связей $C-C$ и $C-F$, в результате образуются радикалы [13—17], способствующие перекрещиванию макромолекул, разветвлению или формированию продуктов из более коротких цепей. Образовавшиеся при этом новые группы в колебательных спектрах характеризуются собственными полосами и при достаточном их количестве могут быть зарегистрированы.

Согласно результатам квантовохимических расчетов [18], ИК спектры политетрафторэтилена чувствительны к возникновению в структуре дефектов, связанных с появлением в цепях боковых $-CF-CF_3$ -групп:



Наличие в макромолекулярной цепи этой характеристической группы отражается полосой при 986 cm^{-1} . В ИК спектре промышленных образцов политетрафторэтилена нет полос вблизи указанной области. В то же время анализ ИК спектра ультрадисперсного порошка «Форум» (рис. 2), получаемого переработкой Ф-4 термогозодинамическим методом [19], отчетливо показывает наличие полосы при 986 cm^{-1} [10, 20, 21]. Аналогичные полосы неоднократно наблюдались и в ИК спектрах образцов политетрафторэтилена после радиационного облучения [13, 22—26] (рис. 3). Замечено, что в ИК спектрах продукта «Форум» интенсивность полосы при 986 cm^{-1} увеличивается после механической его обработки (наложение давления, ударное воздействие) [20], а для облученных образцов — при повышении дозы облучения [27] и температуры [17].

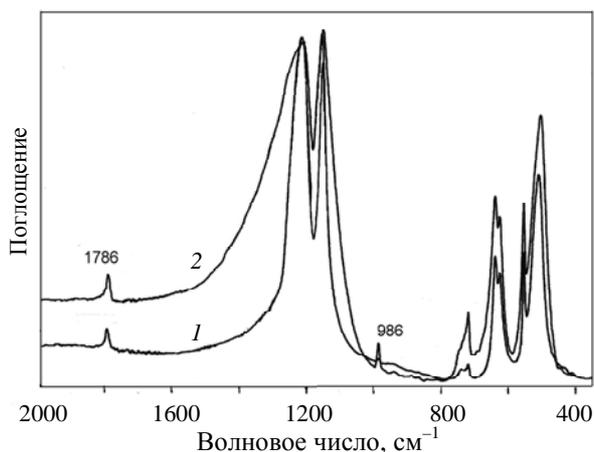


Рис. 2. ИК спектры поглощения продукта «Форум» (1) и образца после наложения давления (2)

Кроме того, в ИК спектрах облученных образцов политetraфторэтилена часто наблюдается полоса при 1786 см^{-1} . Эта полоса всегда присутствует в ИК спектре порошка «Форум» (см. рис. 2). Согласно квантовохимическим расчетам, полоса 1786 см^{-1} в ИК спектрах цепочечных молекул C_nF_{2n} характеризует колебания концевых групп $-CF=CF_2$ [28]. На этом основании сделан вывод о наличии концевых $-CF=CF_2$ -групп в молекулярных цепях полимера «Форум» и облученных образцов политetraфторэтилена. Тот факт, что количество этих групп достаточно для регистрации соответствующей им полосы, говорит о присутствии в структуре образцов более коротких макромолекул, чем в необработанном политetraфторэтилене.

Интересная особенность наблюдается в термическом поведении порошка «Форум» [3]. По данным термогравиметрического исследования продукт «Форум» начинает терять массу уже при 50 °C . Авторы работы [3] объяснили такое поведение наличием в составе порошка фаз с разной термической стойкостью, что связано с различной молекулярной массой макромолекул этих

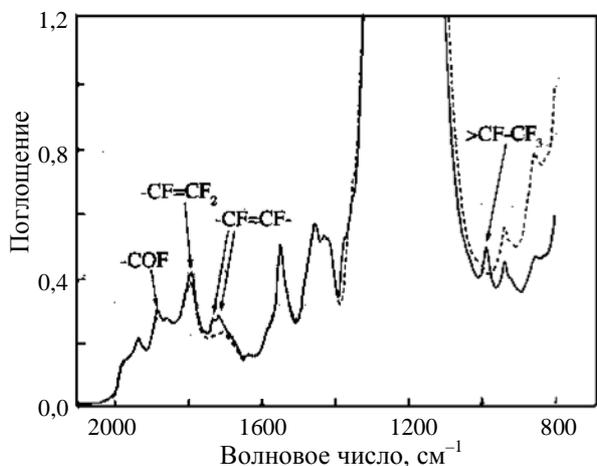


Рис. 3. ИК спектр поглощения политetraфторэтилена, облученного в вакууме дозой 1 МГр

фаз. Эта особенность дает возможность разделения продукта «Форум» на устойчивые фракции. По данным спектроскопического исследования фракции различаются строением макромолекул [21], что следует из интенсивностей наблюдаемых в ИК спектрах фракций полос при 1786 и 985 см^{-1} (рис. 4). Обе полосы достаточно интенсивны в ИК спектрах фракций, выделяемых при температурах $50\text{—}100\text{ °C}$. Заметно ниже интенсивность этих полос в ИК спектрах фракций, полученных при температурах $200\text{—}250\text{ °C}$, при температуре выше 300 °C они практически исчезают. Это дает основание полагать, что низкомолекулярные фракции состоят из коротких разветвленных цепей с боковыми $>CF-CF_3$ и концевыми $-CF=CF_2$ группами. Фракции, выделяемые при более высоких температурах, характеризуются уменьшением числа разветвлений и удлинением цепи, что приближает их к структуре политetraфторэтилена при температурах выше 300 °C .

Характерно, что полоса при 1786 см^{-1} в ИК спектре продукта «Форум» сохраняет свое положение и форму после механической обработки (давление, удар) и нагревания материала. Этот факт свидетельствует о том, что структура концевой группы сохраняется и что концевые и боковые группы не влияют друг на друга.

Иная ситуация наблюдается в случае облучения продукта «Форум». Как показали исследования [29], после электронного облучения образца на воздухе дозами $40\text{—}100$ мрад практически все имеющиеся в спектрах полосы сохраняются. Следовательно, эти дозы облучения не приводят к разрушению полимерно-цепочечного строения материала. Вместе с тем области $1700\text{—}1900\text{ см}^{-1}$ (рис. 5) можно заметить появление очень слабых по интенсивности полос 1778 и 1885 см^{-1} , отсутствующих в ИК спектрах необлученных образцов. Появление новых полос фиксировалось неоднократно [22, 24—27] и в ИК спектрах облученных на воздухе образцов политetraфторэтилена. Наличие полосы при 1885 см^{-1} обычно интерпретируется как появление в структурах концевых карбонильных групп. Полоса при 1786 см^{-1} , наблюдаемая в ИК спектрах необлученных

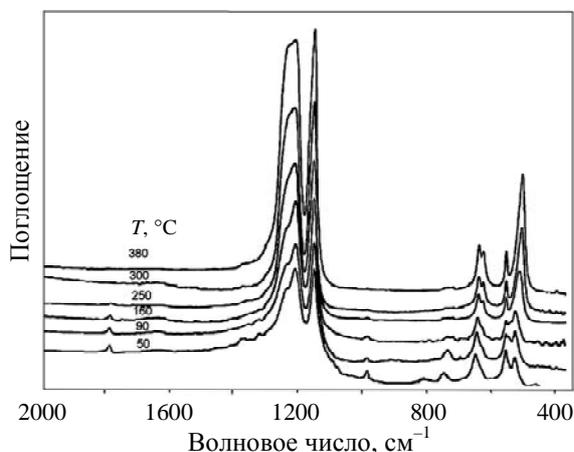


Рис. 4. ИК спектры поглощения фракций, полученных сублимацией образца «Форум» при разных температурах

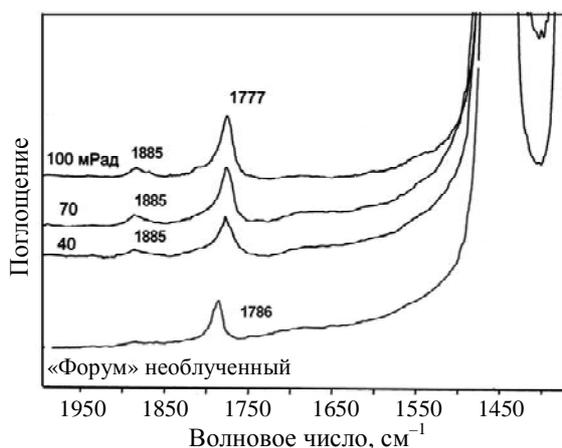


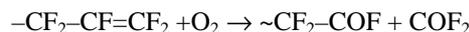
Рис. 5. ИК спектры поглощения облученных образцов «Форум»

образцов «Форума», после облучения смещается на 7 см^{-1} в низкочастотную (до 1778 см^{-1}) область независимо от дозы облучения. Наблюдаемая полоса (1778 см^{-1}) отнесена к колебаниям двойной связи и именно концевой олефиновой группы $-\text{CF}=\text{CF}_2$. Группам $>\text{C}=\text{CF}_2$ в боковых разветвлениях соответствуют более низкочастотные полосы ($\sim 1750\text{ см}^{-1}$), колебания $\text{C}=\text{C}$ внутри цепи в ИК спектре неактивны или проявляются в виде очень слабых полос [30]. Одной из причин смещения полосы при 1786 см^{-1} до 1778 см^{-1} , как следует из квантовохимических расчетов [30], может быть перераспределение электронной плотности вследствие появления в цепях иных групп, например карбонильных, или пероксидных радикалов. Предположение о возможности окисления продукта «Форум», т.е. появления в цепях кислородсодержащих групп или радикалов, диктуется условиями режима облучения — радиолит проводился на воздухе. Образование устойчивых пероксидных радикалов в макромолекулах материала «Форум» при облучении подтверждено исследованием методом ЭПР [31]. Детальный анализ полосы при 1778 см^{-1} показывает, что она несимметрична (см. рис. 5), прослеживается перегиб при 1785 см^{-1} , из чего можно предположить наличие в структуре цепей как с олефиновой и карбонильной группами, так и только с олефиновой группой на конце макромолекул, как в необлученном материале.

Появление полосы при 1786 см^{-1} в ИК спектрах облученных образцов промышленного политетрафторэтилена (Ф-4), даже небольшой дозой $0,1\text{ МГр}$, не только в вакууме, но и на воздухе, — характерное явление [22—27] для этого материала. Повышение дозы облучения до 1 МГр политетрафторэтилена в вакууме приводит к увеличению интенсивности этой полосы, что указывает на деструкцию полимера. Изучение ИК спектров облученных образцов позволило выявить образование новых группировок в полимерных цепях. Каждая группировка характеризуется соответствующей полосой, и интенсивность ее зависит от дозы облучения. По данным работ [32—35], помимо уже отмеченных полос при 1786 и 986 см^{-1} , в ИК спектрах образцов, облученных высокими дозами, часто наблюдаются полосы при 1730 ,

1717 и 1671 см^{-1} . В соответствии с квантовохимическими расчетами [28, 30], их следует отнести к колебаниям $-\text{CF}=\text{CF}-$ ($1730, 1717\text{ см}^{-1}$) и $-\text{CF}=\text{C}<$ (1671 см^{-1}).

В ИК спектрах облученных образцов политетрафторэтилена на воздухе высокими дозами ($\sim 3\text{ МГр}$) помимо полосы 1885 см^{-1} , появляются полосы при 1810 и 1780 см^{-1} [36]. Естественно предположить, что при высоких дозах облучения происходит взаимодействие образующихся радикалов с кислородом воздуха, особенно в присутствии паров воды. Полосы при 1810 и 1780 см^{-1} относят к колебаниям групп $-\text{COOH}$ [34]. Сделанные отнесения подтверждаются результатами квантово-химических расчетов модельных молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O}$ и исследованиями, проведенными в работе [27]. В работе [27] для получения информации о структуре образований, формирующихся в процессе окисления при облучении политетрафторэтилена, был проведен отжиг облученных образцов. Обнаружено, что независимо от дозы облучения в ИК спектрах политетрафторэтилена интенсивность полосы, характеризующей колебания $-\text{CF}=\text{CF}_2$, уменьшается, в то же время наблюдается полоса при 1884 см^{-1} , интенсивность которой зависит от температуры отжига (рис. 6). После отжига при 280 °C образца, облученного дозой 1 МГр , полоса, соответствующая колебаниям $-\text{CF}=\text{CF}_2$, исчезает, что связано со следующим процессом:



Характерно, что полосы при $1730, 1717$ и 1671 см^{-1} также исчезают после отжига при 320 °C .

Анализ ИК спектров показал, что облучение политетрафторэтилена приводит к изменению структуры полимера в результате не только разрыва связей и образования коротких макромолекулярных цепей, но и вследствие формирования разветвленных структур или перекрещивания цепей. Расчет относительного количества боковых и концевых групп, а также разветвлений по интенсивностям соответствующих полос, позволил

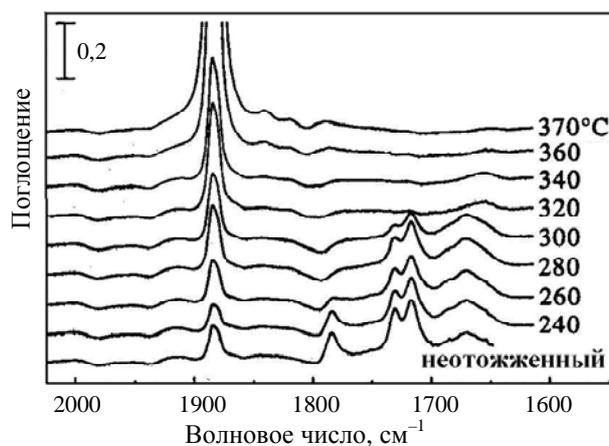


Рис. 6. Дифференциальные спектры политетрафторэтилена, облученного дозой 2 МГр при температуре 365 °C и отожженного при различных температурах, и неотожженного образца

выявить, что при одних и тех же дозах облучения количество боковых групп $-\text{CF}-\text{CF}_3$ и разветвлений $-\text{CF}<$ больше, чем концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$ и $-\text{COF}$ [36]. Из этого следует, что при облучении процесс разветвления предпочтительнее, чем разрыв связей с получением коротких макромолекул.

При электронном или ультрафиолетовом облучении высокой дозой в азотной атмосфере в цепи политетрафторэтилена могут появляться амидные группы $-\text{CONH}_2$ и группы NH_4F [17, 37, 22]. Полосы, отнесенные к NH_4F , исчезают при нагревании образца до 100°C в вакууме, а слабые полосы при 1768 и 1567 см^{-1} , характеризующие колебания амидных групп, остаются.

Таким образом, анализ результатов ИК-спектроскопического исследования образцов политетрафторэтилена, модифицированных различными способами, демонстрирует, что в процессе обработки полимера возможны изменения химической структуры, которые сводятся к образованию внутримолекулярных двойных связей, боковых ветвей, концевых группировок различного состава. Обобщая представленные результаты, выделим следующие положения: наиболее характерной группировкой, образующейся при деструкции, является терминальная группа $-\text{CF}=\text{CF}_2$; для окисления политетрафторэтилена, т.е. для образования терминальных групп $-\text{COF}$ или групп $-\text{CONH}_2$, необходимы высокие дозы облучения, проведение реакций в специально окисляющих средах и отжиг образцов.

Особенности супрамолекулярной структуры политетрафторэтилена и материалов на его основе

Целый ряд исследований указывает на изменения морфологии и супрамолекулярной структуры политетрафторэтилена после обработки, даже при сохранении химического строения полимера [12, 38—41]. ИК спектры чувствительны к такого рода изменениям [42], что дает возможность получать информацию о структуре модифицированных форм полимера.

Кристалличность и аморфность политетрафторэтилена

Структура полимера может быть аморфной, иметь промежуточные упорядоченные состояния, например длинные отрезки отдельных макромолекул, мезоморфные структуры, области с различной упорядоченностью, а также полностью кристаллическую фазу. Аморфное состояние часто обусловлено не только дефектностью макромолекулы, а отражает уменьшение степени кристалличности, что вызвано причинами физического характера, например существованием потенциальных барьеров внутреннего вращения и потенциальных минимумов для определенных конформаций. Упорядоченные области полимера количественно характеризуются степенью кристалличности. В ИК спектроскопии для характеристики полимера используются полосы, интенсивность которых меняется с изменением кристалличности полимера. Принято, что полосы регулярности характеризуют наличие регулярной цепи (упорядоченная последовательность мономерных еди-

ниц). Истинные полосы кристалличности обусловлены взаимодействием между колебаниями соседних цепей в кристаллической решетке.

Все вышесказанное в полной мере относится и к политетрафторэтилену [43]. Исследования [44] показали, что оптическая плотность полосы при 780 см^{-1} , наблюдаемой в ИК спектрах этого полимера, возрастает линейно с уменьшением степени кристалличности образца. Эту полосу было предложено использовать для определения степени упорядоченности в структуре политетрафторэтилена [9]. Ее и ряд других полос, наблюдаемых в области $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$, относят к колебаниям молекулярных цепей в аморфной фазе. Интенсивность полос в этой области сильно возрастает при плавлении полимера. Полосы при 640 , 625 и 516 см^{-1} рассматривают как полосы упорядоченности [9]. Они же рассматриваются и как полосы кристалличности. Интенсивность полос при 625 и 516 см^{-1} падает до нуля и появляется одна широкая полоса при 640 см^{-1} при плавлении полимера, причем у этих же полос обнаруживаются скачкообразные изменения интенсивности при температурах фазовых переходов, определенных кристаллографически. Полуширина полосы при 516 см^{-1} изменяется скачком при температуре 20°C [40], что согласно структурным исследованиям соответствует фазовому переходу в кристаллическом политетрафторэтилене [4].

Сравнение ИК спектров фторопласта-4 и порошкового образца «Томфлон», получаемого облучением полимера ускоренными электронами с последующей механической обработкой, [38, 43] показывает, что форма полос в области аморфности одинакова (рис. 7). Спектры Ф-4 и «Томфлона» в этой области совпадают и отношение интенсивностей полос кристалличности ($503\text{—}512\text{ см}^{-1}$) и аморфности (778 см^{-1}) близки. Это указывает на идентичность аморфного разупорядочения в обоих образцах. В спектре продукта «Форум» форма полос аморфности иная. В частности, вместо полос при 740 и 720 см^{-1} наблюдается одна широкая полоса с плоской вершиной, а сигнал при 778 см^{-1} отсутствует. Очевидно, что характер аморфных фаз, следовательно, и природа разупорядочения в Ф-4, «Томфлоне» и «Форуме» различна.

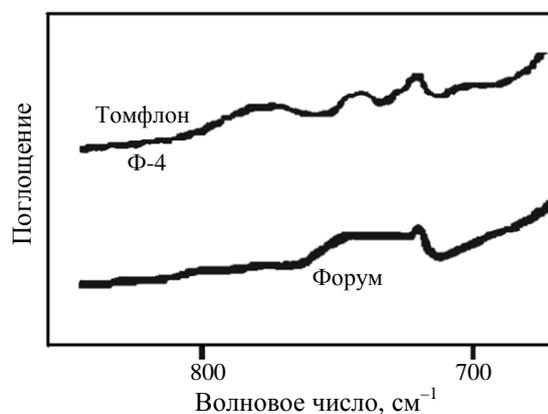


Рис. 7. ИК спектры поглощения в области $700\text{—}800\text{ см}^{-1}$ образцов фторопласта Ф-4, «Томфлон» и «Форум»

Существуют способы определения степени кристалличности политетрафторэтилена как по КР спектрам [45], так и по ИК спектрам [46, 47]. Последнее можно проиллюстрировать данными работы [47], где методом ИК спектроскопии изучали эффект изменения соотношения кристалличности и аморфности в структуре полимера в результате отжига при разных температурах (рис. 8). В ИК спектрах отожженных образцов новые полосы не появляются, но изменяется соотношение интенсивностей полос в области 850—400 см⁻¹. Полученные данные позволили сделать вывод [47], что кристалличность образца уменьшается с повышением температуры отжига. К такому же выводу пришли и авторы работы [31] при изучении температурного поведения политетрафторэтилена по спектральной полосе при 514 см⁻¹.

Интересные результаты были получены в работе [48] при исследовании температурных изменений ИК спектров отражения политетрафторэтиленовых пленок, нанесенных на поверхность алюминиевой пластинки. При этом проводился анализ не только интенсивностей полос либрационных колебаний CF₂-групп (область 850—400 см⁻¹), но и валентных колебаний C—F. Было выявлено, что при повышении температуры от 81 °С до 265 °С интенсивность полос при 1258 и 1170 см⁻¹ уменьшается и полосы сдвигаются в низкочастотную область спектра. Эти полосы имеют симметрию E₁, отображающую колебания дипольного момента перпендикулярно оси полимерной цепи. В то же время появляются и усиливаются полосы при 644 и 524 см⁻¹ симметрии A₂, колебания дипольного момента которых параллельны оси цепи. В работе [49] этот эффект был интерпретирован возрастанием беспорядка в структуре кристаллического политетрафторэтилена, а именно тем, что при нанесении пленки при низких температурах молекулярные цепи располагаются параллельно поверхности подложки, но эта преимущественная ориентации теряется при повышении температуры.

Материал «Форум», как упоминалось выше, не сохраняет целостности своей структуры при нагревании.

Анализ ИК спектров показал, что выделенные при разных температурах фракции различаются не только молекулярной структурой, но и супрамолекулярным строением [21]. В спектральной области 800—400 см⁻¹ не только интенсивности, но и формы полос различны для фракций. В ИК спектрах низкотемпературных фракций эта область представлена достаточно интенсивной широкой полосой с максимумом 748 см⁻¹ (см. рис. 4). В спектрах фракций, полученных при температурах 100—160 °С, интенсивность высокочастотной компоненты уменьшается и при температуре 250 °С полоса имеет плоскую вершину 748—720 см⁻¹. Если соотнести полосы в области 700—800 см⁻¹ колебаниям, характеризующим аморфное строение, то можно выделить три типа образцов: фракции, полученные при температурах 50—100 °С, высокоаморфные; фракции, полученные при температурах 100—160 °С, также достаточно аморфны, но природа аморфности иная, чем в низкотемпературных фракциях; высокотемпературные фракции преимущественно кристалличны. Сказанное становится более убедительным, если сравнивать интенсивности полос, характеризующих аморфность и кристалличность образцов (516 см⁻¹) [21].

Спиральная конформация макромолекул политетрафторэтилена и их упаковка

Известно, что молекулярные цепи политетрафторэтилена имеют спиральную конформацию. В ИК спектрах этого полимера и других форм на его основе, как правило, наблюдается хорошо выраженный дублет при 640 и 625 см⁻¹ (см. рис. 1). Было замечено [40], что соотношение интенсивностей этих полос непостоянно: интенсивность полосы 625 см⁻¹ увеличивается при нагревании образца, а полосы 640 см⁻¹ ослабевает. Наблюдаемый эффект связывают с изменением спиральной конформации макромолекул и их упаковки [9]. Считается, что полоса при 625 см⁻¹ характеризует дефектность структуры, т.е. участки цепи, где происходят переходы между лево- и правовращающимися спираль-

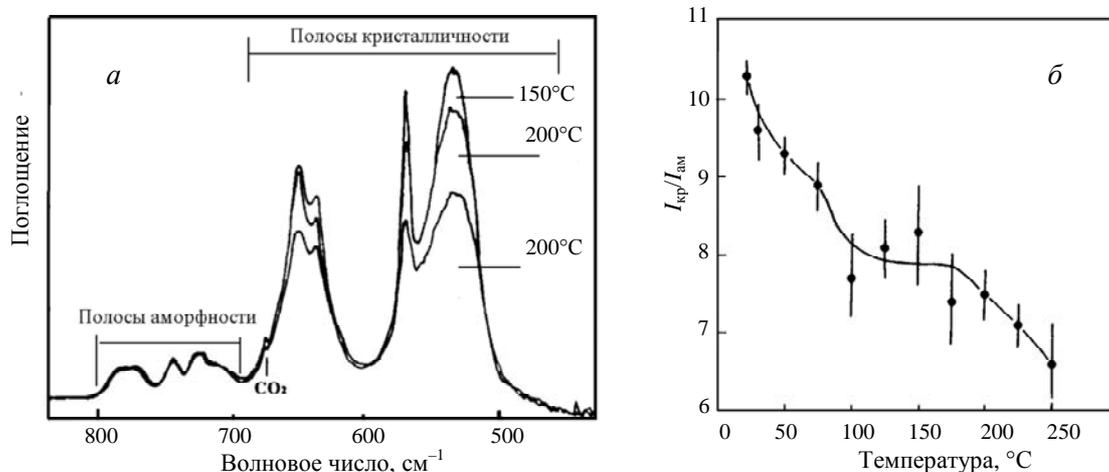


Рис. 8. ИК спектры политетрафторэтилена в области 400—800 см⁻¹ после отжига (а) и изменение соотношения интенсивностей полос кристалличности (516 см⁻¹) и аморфности (738 см⁻¹) (б)

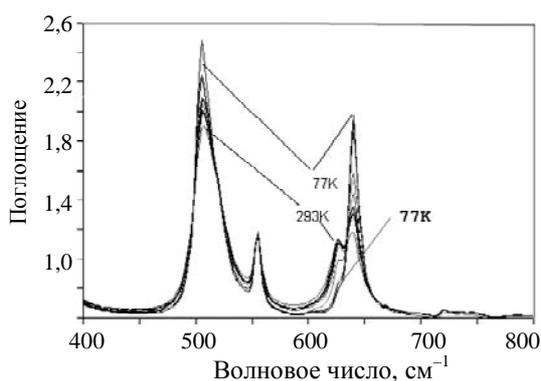


Рис. 9. ИК спектры поглощения образца «Форум» в температурной области 293—77 К

ми, а полоса при 640 см^{-1} отражает наличие регулярной спирали в структуре политетрафторэтилена. В таком случае следует ожидать обратного эффекта (возрастание конформационной упорядоченности) при понижении температуры. Действительно, при исследовании ИК спектров политетрафторэтилена и продукта «Форум» было выявлено [31, 50], что интенсивность полосы при 625 см^{-1} уменьшается при понижении температуры, а при температуре жидкого азота практически исчезает (рис. 9).

Обе полосы ($640, 625\text{ см}^{-1}$) хорошо выражены как дублет в ИК спектре порошка «Форум» при комнатной температуре [21]. Они также четко выражены как дублет в ИК спектрах его высокотемпературных фракций, которые, как показано выше, высококристалличны. Спектры низкотемпературных фракций в обсуждаемой области характеризуются одной асимметричной полосой с максимумом 648 см^{-1} . При повышении температуры выделения фракции эта полоса смещается в низкочастотную область до 640 см^{-1} (при температуре $230\text{ }^{\circ}\text{C}$), и при дальнейшем нагревании полимера не изменяется. На низкочастотном крыле полосы появляется перегиб, который почти скачком превращается в плечо, а после температуры $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ в полосу с максимумом 625 см^{-1} . Анализ зависимости соотношения пиковых интенсивностей обсуждаемых полос от температуры получения фракции позволил выделить три участка. Первый участок, отвечающий температурной области $50\text{—}110\text{ }^{\circ}\text{C}$, характеризует фракции преимущественно с одним направлением закручивания спирали молекулярной цепи. При температурах $110\text{—}290\text{ }^{\circ}\text{C}$ в структурах фракций появляются участки цепи, где происходят переходы между право- и левовращающимися спиралями. Фракции, выделенные при температурах выше $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, имеют конформационное сходство с исходным полимером. Следует обратить внимание, что в ИК спектрах низкотемпературных фракций полоса, относимая к верным колебаниям (наблюдаемая обычно при 640 см^{-1}), располагается на 8 см^{-1} выше. Этот факт можно объяснить различием углов закручивания спирали, обусловленным присутствием разветвлений или концевых олефиновых групп. Показательно, что положение полосы

при 640 см^{-1} остается постоянным в ИК спектрах, в которых полосы, характеризующие колебания этих группировок, отсутствуют.

Рентгенографические исследования показывают, что при высоких давлениях осуществляется переход от спирального строения политетрафторэтилена к планарному. Правила отбора при таком изменении конфигурации молекулы заметно меняются. Например, в спиральной конформации политетрафторэтилена активны три моды симметрии A_2 ($516, 640, 1210\text{ см}^{-1}$), из них две моды (640 и 1210 см^{-1}) происходят от неактивных мод в планарной конфигурации. Такие конформационные изменения, возникающие при наложении внешнего давления, должны отражаться в ИК спектрах, и действительно они были выявлены в работе [40]. При наложении давления на образец политетрафторэтилена существенно уменьшаются интенсивности спектральных полос при 1210 и 640 см^{-1} .

Заключение

Представленный материал иллюстрирует возможности ИК спектроскопии в изучении строения политетрафторэтилена и его модифицированных форм. Изменения в молекулярной структуре полимера в результате его обработки отражаются появлением в ИК спектрах новых полос, которые не перекрываются полосами базового полимера и даже при их малой интенсивности легко идентифицируются. Выявлено, что при тепловом, радиационном, механическом и другого вида воздействиях политетрафторэтилен сохраняет свою спирально-цепочечную конформацию.

Промышленный политетрафторэтилен и большинство его модифицированных форм состоят из упорядоченной (кристаллической) и неупорядоченной (аморфной) фаз. Количественное соотношение этих фаз зависит от предыстории образца. Упорядоченность в структуре полимеров убывает при повышении температуры и давления. Как показывают ИК спектры, в процессах термодеструкции образуются разветвленные макромолекулы и двойные связи ($-\text{CF}=\text{CF}_2$) в концевых группах. Для радиационной деструкции требуются совсем небольшие дозы облучения ($0,1\text{ МГр}$), при этом также образуются разветвленные макромолекулы и короткие цепи с концевыми группами $-\text{CF}=\text{CF}_2$. Процесс окисления макромолекул полимера требует высоких доз облучения и отжига в кислородной атмосфере или на воздухе.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 06-03-32185а) и ДВО РАН (грант 06-1-П8-008).

ЛИТЕРАТУРА

1. Панишин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. М.: Химия, 1978.
2. Внутских Ж.А., Федоров А.К., Чекрышкин Ю.С. и др. Химия в интересах устойчивого развития, 2001, т. 9, с. 612—613.

3. Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П., Кухлевская Т.С., Цветников А.К., Карташев А.В. Там же, 2004, т. 12, с. 695—710.
4. Marega C., Marigo A., Garbuglio C., Fachera A., Martorana A., Zanetti R. *Macromol. Chem.*, 1989, v. 190, p. 1425—1431.
5. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. *Металлополимерные наноккомпозиты (получение, свойства, применение)*. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005, 260 с.
6. Oshima A, Ikede S., Seguch T., Tabata Y. *Radiat. Phys. Chem.*, 1997, v. 49, p. 279.
7. Oshima A, Ikede S., Seguch T., Tabata Y. *Ibid.*, 1997, v. 49, p. 581.
8. Oshima A, Ikede S., Seguch T., Tabata Y. *Ibid.*, 1996, v. 48, p. 563.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. *Инфракрасная спектроскопия полимеров*. М: Химия, 1976, 472 с.
10. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Ливишиц А.Н., Салдин В.И., Бузник В.М. *Ж. структ. химии*, 2002, № 1, с. 69.
11. Blanchet T.A., Peng Y.I. *Lubrication Eng.*, 1996, v. 52, № 6, p. 489—495.
12. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Polyshchuk S., Bouznik V. *J. Phys. Chem. Solid.*, 2007, v. 68, № 5-6, p. 1106—1111.
13. Fisher W.K., Corelli J.C. *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, 1981, v. 19, p. 2465—2493.
14. Kelber J.A., Rogers J.W., Ward S.J. *J. Mater. Res.*, 1986, № 1, p. 717—723.
15. Rye R.R. *Langmuir*, 1990, № 6, p. 338—344.
16. Wheeler D.R., Pepper S.V. *J. Vac. Sci. and Technol. A.*, 1990, № 8, p. 4046—4056.
17. Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1999, v. B 151, p. 222—226.
18. Игнатьева Л.Н., Белоллицев А.Ю., Козлова С.Б., Бузник В.М. *Ж. структ. химии*, 2004, № 4, с. 631—642.
19. Патент РФ № 1775419, 1992, МКУ С08J 11/04.Ю.А.
20. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Цветников А.К., Бузник В.М. *Ж. структ. химии*, 2002, № 5, с. 821—826.
21. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Горбенко О.М., Кайдалова Т.А., Бузник В.М. Там же, 2004, т. 45, с. 830—836.
22. Dorschner H., Lappan U., Lunkwitz K. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1998, v. B 139, p. 495—501.
23. Hetzler U., Kay E. *J. Appl. Phys.*, 1983, v. 49, p. 5617.
24. Schierholdz K., Lappan U., Lunkwitz K. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 1999, v. B 151, p. 232—237.
25. He J.L., Li W.Z., Wang L.D., Wang J., Li H.D. *Ibid.*, 1998, v. B 135, p. 512—515.
26. Lunkwitz K., Lappan U., Lehmann D. *Rad. Phys. Chem.*, 2000, v. 57, p. 373—376.
27. Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K. *J. Appl. Polym. Sci.*, 1999, v. 74, p. 1571—1576.
28. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. *Ж. физ. химии*, 2005, т. 79, с. 1631—1638.
29. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Кайдалова Т.А., Бузник В.М., Корчагин А.И. *Ж. структ. химии*, 2005, №5, с. 879.
30. Игнатьева Л.Н., Бузник В.М. Там же, 2006, №12, с. 2178.
31. Игнатьева Л.Н., Курявый В.Г., Бузник В.М. Там же, 2007, № 4, с. 693—697.
32. Bro M., Sperali C.A. *J. Polym. Sci.*, 1959, v. 38, p. 289.
33. Hagiwara M., Tagawa T., Ameniya H., Araki K., Shinohara I., Kagiya T. *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.*, 1976, № 14, 2167.
34. Tikhomirov L.A. *High Energy Chem.*, 1983, v. 17, p. 267—270.
35. Lunkwitz K., Ferse A, Grob U., Prescher D. *Acta Polimerica*, 1983, v. 34, p. 76.
36. Lappan U., Gebler U., Haubier L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.*, 2001, v. B 185, p. 176—183.
37. Heitz J., Niino H., Yahe A. *Appl. Phys. Lett.*, 1996, v. 68, p. 2648.
38. Ignatieva L., Kuryaviy V., Tsvetnikov A., Bouznik V. *Proc. 7th International Conference "Solid State Chemistry"*, 2006. Pardubice, Czech Republic. P. 51.
39. Eby R.K., Clark E.S., Farmer B.L., Piermarini G.J., Block S. *Polymer*, 1990, v. 31, p. 227—237.
40. Brown R.G. *J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, p. 2900—2908.
41. Nakafuku C., Nakemura T. *Jap. J. Appl. Phys.*, 1975, v. 14, № 5, p. 599-602.
42. Boerio F. J., Koenig J. L. *J. Chem. Phys.*, 1971, v. 54, № 9, p. 3667—3669.
43. Ignatieva L., Kuryaviy V., Polyshchuk S., Tsvetnikov A., Pyatov S., Bouznik V. *17th Int. Symp. Fluorine Chemistry*. Shanghai, China, 2005, p. 279.
44. Higgs P.W. *Proc. Roy. Soc., London*, 1953, v. (A) 220, p. 472.
45. Lehnert R.J., Hendra P.J., Everall N., Clayden N.J. *Polymer*, 1997, v. 38, №7, p. 1521—1535.
46. Moynihan R.E. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, v. 81, p. 1045—1050.
47. Yang E.L. *J. Mater. Res.*, 1992, v. 7, № 11, p. 3139—3142.
48. Usui H., Koshikawa H., Tanaka K. *J. Vac. Sci. Technol.*, 1995, v. A(13), №5, p. 2318—2324.
49. Masetti G., Cabasi Morelli F., Zerbi G. *Macromolecules*, 1973, № 6, p. 700—704.
50. Игнатьева Л.Н., Цветников А.К., Бузник В.М., Михалин И.Н., Паукитис Е.А. *Матер. II Евразийского форума по проблемам прочности материалов*. Якутск, 2004, т. IV, с. 55—64.