

Е. Г. Белов, З. Р. Габдрахманова, А. М. Коробков,
В. И. Морозов, С. В. Михайлов, Р. А. Крыев, А. И. Прокопчик

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НА ЭПР-СПЕКТРЫ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

Ключевые слова: политетрафторэтилен, механическая обработка, структура, ЭПР-спектроскопия.

Исследовано влияние механического воздействия на структуру политетрафторэтилена методом ЭПР-спектроскопии. Показано, что в результате механической обработки политетрафторэтилена фиксируются ЭПР сигналы для радикалов перекисного типа.

Keywords: polytetrafluorethylene, mechanical treatment, structure, EPR-spectroscopy.

The influence of mechanical treatment on the structure of polytetrafluorethylene has been investigated by EPR-spectroscopy method. It is shown that EPR signals of peroxy radicals have been fixed as a result of mechanical treatment of polytetrafluorethylene.

Фторполимеры занимают особое место в полимерном мире. Они обладают рядом уникальных свойств – прекрасная химическая стойкость, высокие электроизоляционные свойства, низкий коэффициент трения, климатическая стойкость, биосовместимость и нетоксичность. Благодаря этим свойствам фторполимеры являются неотъемлемой частью многих полимерных композиционных материалов, которые применяют во многих отраслях промышленности.

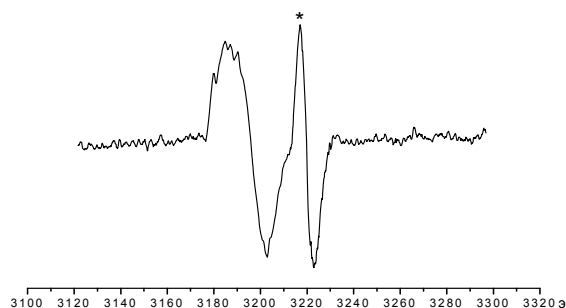
В настоящее время больший интерес вызывают полидисперсные формы политетрафторэтилена (ПТФЭ), которые создаются различными путями, например в результате механической обработки. Полученный порошок обладает повышенными адгезионными свойствами к металлическим поверхностям, и потому находит практическое применение в качестве компонента наполненной полимерной системы [1]. Известно [2-4], что механическое воздействие на полимер приводит к увеличению аморфности и дефектности, а также к структурным преобразованиям. Поэтому как с практической, так и с теоретической точек зрения представляет интерес исследовать влияния механического воздействия на структуру ПТФЭ. Данная работа посвящена изучению этого вопроса методом ЭПР спектроскопии.

Объектами исследования являются ПТФЭ (ГОСТ 10007-80) и его полидисперсные формы, полученные в результате механической обработки на шаровой и вибрационной мельницах. Материал барабанов и мелющих тел – керамика и сталь. Время механической обработки изменялось в пределах 15-45 минут.

Спектры ЭПР анализируемых образцов регистрировали при комнатной температуре на спектрометре SE/X-2544 RadioPAN (Польша).

Исследования ЭПР-спектроскопии позволили зарегистрировать наличие сигналов в образцах ПТФЭ, подвергнутого механической обработке. Анализ сигналов показал, что фиксируются радикалы перекисного типа. Известно [5], что они также являются конечными продуктами естественной гибели первичных радикалов, независимо от способа их получения. Своеобразной особенностью фторсодержащих перекисных радикалов является изотроп-

ный характер их спектра обусловленный возможностью вращательной подвижности пероксильного фрагмента фторполимера. Наблюдается достаточно узкая (15.5 Э) изотропная линия в области g-фактора 2.015, что характерно для концевых перекисных макрорадикалов (рис. 1). Идентификация перекисных радикалов основывается как на фиксации парамагнитных частиц, магнитные параметры которых совпадают с литературными, так и на временном (изменчивом) характере их существования. При этом концентрация парамагнитных центров пероксильных радикалов находится в пределах 10^{15} - 10^{14} спин на грамм на временном лаге 5-15 часов.



* – сигнал от облученного кварцевого дюара

Рис. 1 – Спектр ЭПР, возникающий в порошке ПТФЭ после механического воздействия

Исходные образцы ПТФЭ не содержали обнаружимых методом ЭПР количеств пероксильных радикалов, сигналы ЭПР были зафиксированы только для образцов ПТФЭ, подвергнутого механической обработке.

Анализ измерений показывает, что в результате механической обработки ПТФЭ с металлическими шарами в условиях комнатной температуры и в присутствии кислорода воздуха фиксируется увеличение концентрации свободно-радикального состояния (СРС) и неизменная природа радикала в зависимости, как от времени обработки так и от интенсивности процесса. Радикал может быть идентифицирован как радикал пероксильного типа. Положение его в цепи (концевое или срединное) в на-

стоящее время определить затруднительно. Только для концевое положение пероксильного радикала характерно отсутствие проявления анизотропии g-фактора при комнатной температуре. Увеличение времени обработки на керамических шарах приводит к уменьшению концентрации пероксильных радикалов. Металлические шары усиливают теплоотвод, приводя к увеличению концентрации.

Литература

1. Е.Г. Белов, М.М. Гараев, А.М. Коробков, С.Б. Гришкина, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 7, 407-414 (2010).
2. Гороховский Г.А. *Поверхностное диспергирование динамически контактирующих полимеров и металлов* / Г.А. Гороховский. – Киев: Наукова думка, 1972. – 151 с.

3. *Композиционные материалы на основе политетрафторэтилена. Структурная модификация* / Ю.К. Машков [и др.]. – М.: Машиностроение, 2005. – 240 с.
4. Е.Г. Белов, А.М. Коробков, З.Р. Габдуллина, Т.Л. Диденко, Г.Г. Сафина, С.В. Михайлов, *Вестн. Казан. технол. ун-та*, 21, 70-74, (2011).
5. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И., *ЭПР свободных радикалов в радиационной химии*. Химия, Москва, 1972. 480 с

© **Е. Г. Белов** – к.т.н., доц., каф. технология изделий из пиротехники и композиционных материалов КНИТУ, spektr@kstu.ru; **З. Р. Габдрахманова** – асп. той же кафедры, slim_26@mail.ru; **А. М. Коробков** – д.т.н., проф. той же кафедры, spektr@kstu.ru; **В. И. Морозов** – сотрудник Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова; **С. В. Михайлов** – к.т.н., доц. каф. технология изделий из пиротехники и композиционных материалов КНИТУ; **Р. А. Крыев** – инж. той же кафедры, raf-kri0e0v@mail.ru; **А. И. Прокопчик** – асп. той же кафедры, prokor_ne@mail.ru.