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 большой 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 изотропный 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 10¹⁵-10¹⁴ 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 настоящее время определить затруднительно. Только для концевого положения 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.