

УДК 621.763.678.019.34

Флуоресценция радиационно модифицированного политетрафторэтилена

Т.В. Сахно¹, С.Т. Сычкова¹, Ю.Э. Сахно², С. А. Хатипов³

¹Полтавский университет экономики и торговли
3, ул. Ковалю, Полтава, 36014, Украина

²Department of Chemistry University of Torino
Via P. Giuria 7, Torino, 10125, Italy

³НИФХИ им. Л.Я. Карпова
д. 3-1/12, пер. Обуха, Москва, 105064, Россия

Методом математического разложения спектров флуоресценции на индивидуальные составляющие проведен анализ спектров политетрафторэтилена, модифицированного различными видами облучения. На поверхности образцов политетрафторэтилена образуются флуоресцирующие оптические центры одинакового состава в разном количестве. Анализ спектров флуоресценции облученных образцов политетрафторэтилена позволил идентифицировать восемь оптических центров в области 370–650 нм находящихся между собой в разном количественном соотношении.

Ключевые слова: политетрафторэтилен, флуоресценция, разложение спектров.

Введение.

К флуоресцирующим относятся полимеры, которые в основной или боковой цепи содержат хромофорные группы [1]. Такие распространенные полимеры как полиэтилен, полиметилметакрилат, политетрафторэтилен (ПТФЭ) не содержат хромофорных групп, и их люминесценция определяется в основном примесями – неконтролируемыми или специально введенными в полимер. Специально введенные люминофоры могут образовывать с полимером механическую смесь или подшиваются к основной цепи при полимеризации как мономер, или другими методами.

ПТФЭ находит широкое практическое применение благодаря высокой химической, термической и биологической стойкости; диэлектрическим, антифрикционным и антиадгезионным свойствам; низкой теплопроводности в сочетании с хорошими вязко-упругими свойствами в области низких температур и др. Однако, некоторые его свойства (высокая ползучесть (хладотекучесть), низкая износостойкость и чрезвычайно низкая радиационная стойкость) не удовлетворяют практическим требованиям. Для получения ПТФЭ с улучшенными антифрикционными свойствами в последние годы широко используется γ -облучение в состоянии расплава [2–4]. Проводятся также исследования воздействия других видов ионизирующего излучения на ПТФЭ в различных средах [5, 6].

В работах [2–4] было показано, что γ -облучение

со средней энергией 1,25 МэВ и дозой 20 Мрад ПТФЭ в расплаве в интервале температур 330–340 °С приводит к увеличению модуля упругости, предела текучести и радиационной стойкости по сравнению с таковыми для исходного материала. Появление необычных свойств у радиационно-модифицированного ПТФЭ авторы связывают с радиационно-химическими процессами в полимерных цепях [2, 3].

Среди методов, применяемых для исследования структуры большинства полимерных материалов, в особенности для полимеров конструкционного назначения, фотолюминесценцию обычно не используют [7]. Существуют лишь единичные публикации по фотолюминесценции в таких широко применяемых полимерах как полиэтилен и тефлон, исследуется поверхностная люминесценция обработанных тем или иным способом нелюминесцирующих полимеров [8]. Была исследована поверхностная люминесценция таких полимеров как полиэтилен и полипропилен [9, 10].

В работе [11] сообщалось о наблюдении узких полос фотолюминесценции полиэтилена и ПТФЭ в ближней ультрафиолетовой области спектра. Спектры обнаруженной люминесценции имеют сходство со спектрами экситонной люминесценции полупроводниковых материалов, но излучение не может принадлежать экситонам в традиционном понимании. Авторы считают, что люминесценция представляет собой рекомбинационное излучение при восстановлении

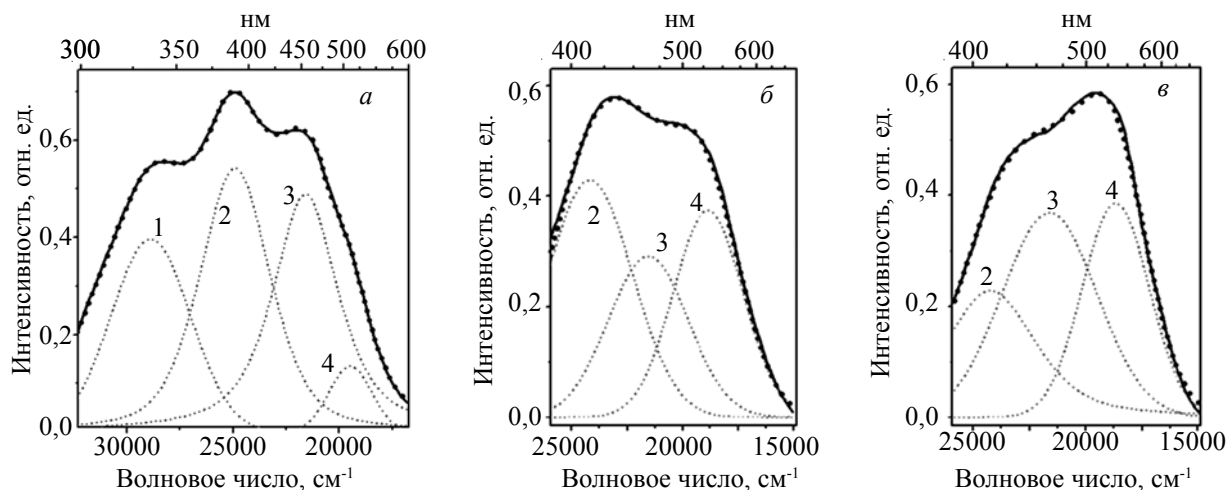


Рис. 1. Разложение на составляющие спектров: *a* – синхронного сканирования облученной пленки ПТФЭ ($\Delta\lambda=20$ нм); *б* – флуоресценции той же пленки; *в* – флуоресценции пленки, облученной в ампуле при давлении воздуха 10^{-1} мм рт. ст.

полимерных цепей. При этом на основании узости полос люминесценции предполагается, что рекомбинирующие носители не связаны жестко в образующихся радикалах, как это следует из химических представлений, а сохраняют некоторую подвижность в окрестности разрыва.

Нами была обнаружена фотолюминесценция тефлона, облученного малыми дозами (20 Мрад и энергией 1,25 МэВ) γ -излучения при температуре плавления полимера [12]. Обсуждались причины и условия появления флуоресценции [13, 14], возможные механизмы образования флуоресцирующих соединений [15], проведены квантово-химические расчеты [16]. Известно, что разложение спектров флуоресценции на «элементарные» компоненты повышает информационную картину спектральных данных.

В данной работе теоретически изучены спектры флуоресценции ПТФЭ, полученные разными авторами при обработке поверхности излучением с различной линейной передачей энергии.

В задачи исследования входило сравнение полученных нами спектров флуоресценции ПТФЭ с известными из литературных источников и предположение химической структуры (длины цепи сопряжения) оптических центров излучения, образующихся на поверхности облученных образцов в различных условиях, выявление факторов, влияющих на образование центров флуоресценции.

Результаты исследования и их обсуждение.

Деконволюцию спектров флуоресценции проводили методом разложения экспериментальных спектров на составные частоты используя соотношение функций Гаусса/Лоренциана пакета программы OPUS 5.0.

Исходный ПТФЭ не обнаруживает флуоресценции, т. к. в соответствии с электронной структурой полосы его электронного поглощения располагаются в

УФ-области, длинноволновая полоса спектра поглощения ПТФЭ обладает высокой интенсивностью и имеет максимум при 7,7 эВ (160 нм). В случае γ -облучения при температуре выше точки плавления ПТФЭ из данных ЯМР-, ЭПР- и ИК-спектроскопии надежно идентифицировано образование разветвлений цепи ($-\text{CF}<$), боковых ответвлений $>\text{CF}-\text{CF}_3$ и $>\text{CF}-\text{C}_2\text{F}_5$, концевых ($-\text{CFO}$) групп, двойных связей ($-\text{FC}=\text{CF}-$ и $-\text{CF}=\text{CF}_2$), а также зафиксировано значительное увеличение концентрации концевых $-\text{CF}_3$ -групп, возникающих за счет деструкции основных цепей полимера [2–4]. Облучение расплавленного ПТФЭ в инертной атмосфере (азот) приводит к образованию средних и концевых двойных связей, а также боковых $-\text{CF}_3$ групп, концентрация которых возрастает с ростом дозы облучения. Концентрация концевых и средних двойных связей, образующихся при облучении ПТФЭ в расплаве, выше после облучения полимера в атмосфере азота, чем в вакууме, что связывают с уносом из объема полимера низкомолекулярных продуктов радиолитического распада при его облучении в вакууме [4, 13–16]. Образование сопряженных связей при облучении ПТФЭ протекает по механизму зарождения и миграции радикалов вдоль цепи полимера. Известны три механизма миграции свободной валентности в том или ином виде по образцу полимера: диффузия сегмента макромолекулы, несущего свободную валентность; чередование диффузии сегмента с химической реакцией, передающей свободную валентность на другой сегмент (эстафетный механизм миграции); реакция макрорадикала с низкомолекулярной молекулой с последующей быстрой диффузией «маленького» радикала. Механизм миграции валентности в твердых полимерах может носить диффузионный, эстафетный или диффузионно-эстафетный характер. Изолированные двойные связи могут выступать в качестве «зародышей»

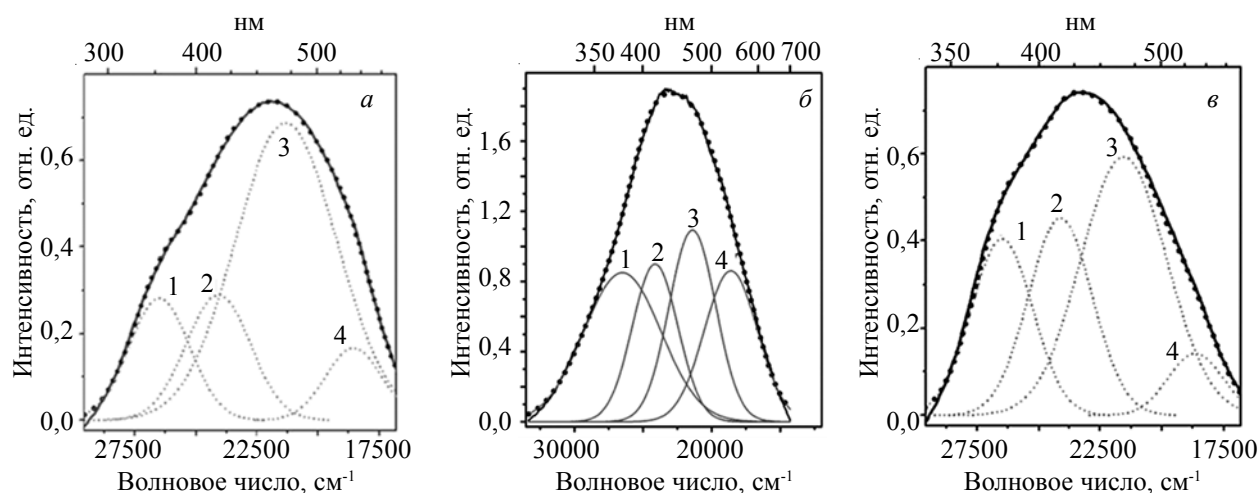


Рис. 2. Разложение на составляющие спектров флуоресценции облученных дозой 0,2 МГу блоков ПТФЭ: *a* – спектр с поверхности образца; *б* – спектр среза образца слой глубиной 0,05 мм; *в* – спектр среза образца слой глубиной 0,1 мм

полиеновых структур. Подобный механизм накопления полиеновых структур в полимерах относится к числу достаточно распространенных явлений и экспериментально наблюдается обычно при повышенной температуре облучения, высокой поглощенной дозе или при отжиге уже облученного полимера [3]. Его основой является превращение алкильных радикалов в аллильные вследствие миграции свободной валентности и ее стабилизации вблизи двойной связи, что обеспечивает локализацию процесса накопления ненасыщенности в пределах выделенного участка полимерной цепи и образование полиеновых структур.

В работах [12–14] сделано отнесение центров люминесценции к алифатическим (ациклическим) непредельным соединениям с сопряженными связями с длиной сопряжения от 4 и более двойных связей и высказано предположение об образовании на поверхности ПТФЭ карбоциклических и, возможно, гетероциклических соединений (гетероатомы кислорода и азота). На рис. 1 приведены спектр синхронного сканирования (*a*) ярко люминесцирующей светло-коричневой пленки ПТФЭ, облученной в ампуле при

температуре 330 °С дозой 0,2 МГр с давлением воздуха 1 мм рт. ст. и его спектр флуоресценции (*б*, образец №1), а также спектр флуоресценции пленки, облученной той же дозой в ампуле с давлением воздуха 10⁻¹ мм рт. ст. (*в*, образец №2). После облучения яркой флуоресценцией обладали образцы, вакуумированные при комнатной температуре, но еще содержащие растворенный в полимере кислород. Фактором, способствовавшим протеканию радиационно-химических процессов образования и накопления флуоресцирующих фрагментов, является наличие в полимере следов растворенного кислорода и облучение в условиях вакуума при остаточном давлении 10⁻³–10⁻¹ мм рт. ст., что соответствует концентрации O₂ в реакционном объеме 10⁻⁸–10⁻⁵ моль/л.

Зависимость спектра флуоресценции модифицированного ПТФЭ от длины волны возбуждающего света, а также спектр синхронного сканирования свидетельствуют, что в образцах содержатся несколько разных оптических центров испускания. Анализ полученных спектральных данных (рис. 1) позволил выделить в исследуемой области спектра четыре

Таблица. Соотношение интенсивности максимумов (в %) в спектрах разложения флуоресценции образцов ПТФЭ, облученных в различных условиях

Образец №	I	II	III	IV	V	VI	VII
Частота, см ⁻¹	27050	24150	20830	18800	17694	16712	15803
λ, нм	370	414	480	532	565	598	633
1		24,1	37,0	38,9			
2		39,0	26,9	34,1			
3	20,2	20,8	46,9	12,1			
4	22,8	24,0	29,8	23,4			
5	25,0	28,9	36,4	9,74			
6			10,7	36,3	16,3	9,6	27,0
7				27,6	35,8	20,3	16,3
8 <i>a</i>				25,4	31,1	22,6	12,7+8,2(VIII)
8 <i>б</i>				15,5	28,6	25,7	14,7+15,7(VIII)

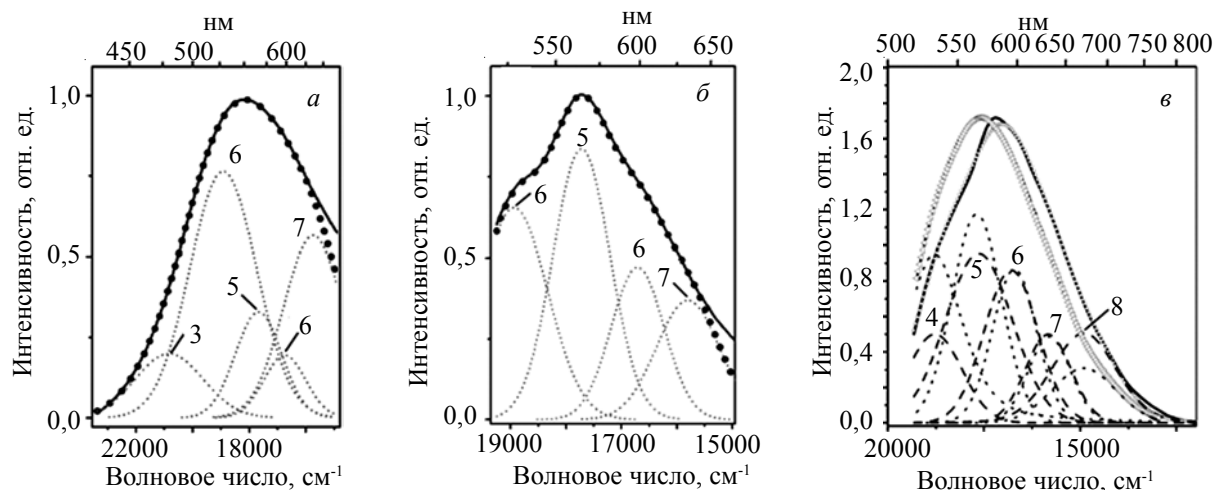


Рис. 3. Разложение на составляющие спектров флуоресценции ПТФЭ: *a* – облучение альфа частицами [5]; *б* – облучение лазером с $\lambda=275$ нм [17]; *в* – облучение лазером с $\lambda=172$ нм

основных оптических центра излучения, образующихся в пленках и обозначенных как центры I, II, III и IV. Положения максимумов этих центров приведены в таблице. По молекулярному строению выявленные оптические центры отнесены к полиеновым фрагментам разной длины со структурой $-(CF_2-CF)_n-CF_2-$ в транс-конфигурации при $n = 4-7$.

Исследования блочных образцов ПТФЭ выявили характер распределения оптических центров излучения по объему полимера. Образцы были получены послойным срезанием модифицированного блока ПТФЭ и изучением флуоресценции различных срезов (рис. 2, образец №3 – поверхность, №4 – срез 50 мкм, №5 – срез 100 мкм). Это позволило определить распределение оптических центров флуоресценции в срезах слоев в зависимости от их залегания относительно поверхности образца. Спектрально-люминесцентные исследования показали, что облученные в расплаве блочные образцы ПТФЭ обладают яркой флуоресценцией в видимой области спектра при возбуждении УФ-светом и спектры испускания можно определить теми же четырьмя оптическими центрами, как и в случае пленочных образцов.

Спектры флуоресценции послойных срезов блочных образцов показали, что при облучении ПТФЭ в расплаве флуоресцирующие центры образуются преимущественно в поверхностном и приповерхностном слое образцов до глубины 1 мм (образцы №3–5). Причем с увеличением глубины залегания слоя относительный вклад центров с коротковолновой флуоресценцией возрастает и максимум флуоресценции довольно резко смещается в коротковолновую область спектра (таблица).

Флуоресценция образцов ПТФЭ размером $5 \times 7 \times 100$ мкм была обнаружена и при облучении альфа частицами плутония с энергией 5,5 МэВ He^{2+} , в вакуумной среде [5]. Деконволюция спектра флуоресценции при облучении ПТФЭ дозой 10^8 Гр, который

расположен в области 430–580 нм с максимумом при 530 нм, приведена на рис. 3*a* (образец №6). Спектры флуоресценции образцов ПТФЭ, облученного дозами 10^5 и 10^6 Гр, изменяются незначительно. Эффект наблюдается у пленок, облученных дозой 10^7 Гр и с увеличением дозы до 10^8 Гр интенсивность свечения усилилась в 80 раз.

При получении тонких пленок методом импульсного лазерного напыления эксимерным лазером с длиной волны 248 нм наблюдается люминесценция образцов, спектры которой приведены на рис. 3*б* (образец №7) [17]. Образцы тонких пленок ПТФЭ получали на подогреваемой до температуры 300 °С кремниевой подложке при облучении эксимерным лазером спеченного гранулированного (размер гранул 6–9 мкм) ПТФЭ. Спекание проводили при температуре 275 °С. Спектры флуоресценции пленок получали при возбуждении аргоновым лазером с $\lambda=514,5$ нм.

В работах [18,19] рассматривались спектры флуоресценции тонких пленок ПТФЭ толщиной 25 мкм облученных светом ксенон-эксимерной лампы, с максимумом на длине волны 172 нм. Полуширина спектральной линии составляла 16 нм, а интенсивность света 22 мВ/см². Время облучения – от 5 до 30 мин. Образцы обдувались потоком аммиака при давлении 5 мБар. Расстояние между поверхностью образца и окошком лампы – 5 мм. Спектры флуоресценции облученных образцов ПТФЭ, полученные при возбуждении аргоновым лазером с $\lambda = 514,5$ нм приведены на рис. 3*в* (образец №8). При увеличении времени облучения от 5 (образец №8*a*) до 30 мин. (образец №8*б*) интенсивность оптических центров смещается в сторону образования соединений с флуоресценцией в более длинноволновой области спектра.

Из данных, приведенных в таблице, видно, что, независимо от источника облучения, на поверхности ПТФЭ образуются одни и те же оптические центры, соотношение концентраций которых зависит от

условий получения.

Энергия облучения и среда влияют на положение максимумов в спектрах флуоресценции. Если светятся циклические (карбо- или гетеро-) соединения, то энергия облучения и среда не влияют на длину цепи сопряжения – потому что она не изменяется, а на выход светящегося соединения или соединений, конечно же влияют – поэтому соотношение концентраций светящихся соединений будет разным. При облучении ПТФЭ разными источниками энергии наблюдаются изменения различных свойств (поверхностных, механических, электрических и т.д.), но при этом общим побочным эффектом является появление люминесценции.

Люминесценцию пленок ПТФЭ, полученных методом ионного распыления в вакууме, приведено в работе [20]. Спектры люминесценции пленок, полученных при возбуждении аргоновым лазером на длине волны 457,9 нм представляет собой кривую Гаусса с максимумами в области 18230–18870 см⁻¹ (минимальное и максимальное значение максимума при изменении внешних факторов – толщина подложки, наполняющий газ и т.п., например, при толщине пленки 100 нм максимум при 18703 см⁻¹). Такие максимумы флуоресценции можно отнести к оптическим центрам IV и V.

Литература

1. Barashkov N.N., Gunder O.A. Fluorescent polymers, Simon & Schuster International Group (Ellis Horwood), Hemel Hempstead, 1994. - 238 p.
2. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. // Rad. Phys. Chem. - 1995. - **45**, N 2. - P. 269-273.
3. Lappan U., Geijer U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. - 1999. - **74**, N 6. - P.1571-1576.
4. Хатинов С.А., Конова Е.М., Артамонов Н.А. // Рос. хим. журн. - 2008. - **52**, № 5. - С. 64-72.
5. Pugmire D.L., Wetteland C.J., Duncan W.S., Lakis R.E., Schwartz D.S. // Polym. Degradation Stability. - 2009. - **94**, N 9. - P. 1533-1541.
6. Heitz J., Svorcik V., Bacakova L., Rockova K., Ratajova E., Gumpenberger T., Bauerle D., Dvorankova B., Kahr H., Graz I., Romanin C. // J. Biomed. Mater. Res. A. - 2003. - **67**, N 1. - P.130-137.
7. Silverstein R.M., Webster F.X. Spectroscopic identification of organic compounds. – Willey & Sons, N.Y. - 1994. - 130 p.
8. Гарнье Ф. // УФН. - 1989. - **157**. - С.513-527.
9. Norman S.A. // Polymer Degradation and Stability. - 1984. - 6. - P.193-200.
10. Jacques P.P.L., Poller R.C. // Eur. Polym. J. - 1993. - **29**, N 1. -P. 75-81.
11. Компан М.Е., Аксянов И.Г. // Физика твердого тела. - 2009. - **51**, N 5. - С.1024-1027.
12. Хатинов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2006. - **48**, № 2. - С. 263-270.
13. Нурмухаметов Р.Н., Клименко В.Г., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. Хатинов С.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. - 2008. - **50**, N 12. - С. 2116-2124.
14. Селиверстов Д.И., Нурмухаметов Р.Н., Сергеев А.М., Клименко В.Г., Хатинов С.А. // Журн. прикл. спектроскопии. —2011. **78**, № 4. - С. 547-552.
15. Khatipov S., Nurmukhametov R., Sakhno Yu., Klimenko V., Seliverstov D., Sakhno T. // Rad. Phys. Chem. - 2011. - **80**, N 3. - P. 522-528.
16. Сахно Ю.Э., Клименко В.Г., Селиверстов Д.И., Сахно Т.В., Хатинов С.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. Б. - 2008. - **50**, N 5. - С. 925-928.
17. Heitz J., Arenholz E., Dickinson J.T. // Appl. Phys. A. - 1999. - **69**, S. 467-470.
18. Heitz J., Svorcik V., Bacakova L., Rockova K., Ratajova E., Gumpenberger T., Bauerle D., Dvorankova B., Kahr H., Graz I., Romanin C. // J. Biomed. Mater. Res. A. - 2003. - **67**, N 1. - P.130-137.
19. Svorcik V., Rockova K., Ratajov E., Heitz J., Huber N., Bauerle D., Bacakova L., Dvorankova B., Hnatowicz V. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. - 2004. -217. - P. 307-313.
20. Scanni A., Valentini A., Perna G., Capozzi V., Convertino A. // Journal of Luminescence. - 2000. - **91**. - P. 87-90.

Поступила в редакцию 2013 г.

Флуоресценція радіаційно-модифікованого політетрафторетилену

Т.В. Сахно¹, С.Т. Сычкова¹, Ю.Э. Сахно², С.А. Хатилов³

¹Полтавський університет економіки і торгівлі

3, вул. Коваля, Полтава, 36014, Україна

²Department of Chemistry University of Torino

7, Via P. Giuria, Torino, 10125, Italy

³НДФХІ ім. Л.Я. Карпова

д. 3-1/12, пров. Обуха, Москва, 105064, Росія

Шляхом математичного розкладання на індивідуальні складові було проаналізовано спектри флуоресценції модифікованих зразків політетрафторетилену, ідентифіковано вісім оптичних центрів в області 370–650 нм, які перебувають між собою в різному кількісному співвідношенні.

Ключові слова: політетрафторетилен, флуоресценція, деконволюція.

Fluorescence of radiation modification polytetrafluoroethylene

T.V. Sakhno¹, S.T. Sychkova¹, Yu.E. Sakhno², S.A. Khatipov³

¹Poltava University of Economics and Trade

3, Koval str., Poltava, 36014, Ukraine

²Department of Chemistry University of Torino

7, Via P. Giuria, Torino, 10125, Italy

³Karpov Institute of Physical Chemistry

3-1/12, Obukha str., Moscow, 105064, Russia

Analyzing fluorescence spectra of modified PTFE using de-convolution of spectral profiles it has been found up to 8 components in 370–650 nm region quantitatively varied between them self.

Keywords: polytetrafluoroethylene, fluorescence, de-convolution.