

УДК 541.15:541.515:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ ГАММА–ОБЛУЧЕННОГО СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА И ЭТИЛЕНА МЕТОДАМИ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ И СПЕКТРОСКОПИЕЙ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ

© 2024 г. М. Ю. Ташметов^а, Н. Б. Исмамов^а, С. В. Демидов^б, С. Р. Аллаяров^{б, *}

^аИнститут ядерной физики Академии наук Республики Узбекистан, Ташкент, Узбекистан

^бФедеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, Черноголовка, 142432 Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 11.08.2023 г.

После доработки 20.11.2023 г.

Принята к публикации 21.11.2023 г.

Химический состав поверхности γ -облученного сополимера тетрафторэтилена и этилена был изучен методом РФЭС. В обзорном РФЭ-спектре исходного и радиолитизированного сополимера регистрируются пики, относящиеся к атомам фтора, углерода и кислорода. Анализ C1s фотоэлектронов показывает, что в облученном сополимере уменьшается относительная интенсивность пика, характерного для группы $-\text{CF}_2$. Факт уменьшения количества CF_2 -группы при радиолитизе также подтверждается уменьшением интенсивности пика в спектре F1s после радиационного воздействия. Показано, что в облученном сополимере повышается содержание углерода, что свидетельствует о радиационной карбонизации его поверхности. В спектре O1s появляется интенсивный пик, характерный для групп, содержащих C–O связь. Увеличение его интенсивности с дозой облучения свидетельствует о заметном радиационном окислении поверхности сополимера с образованием кислородсодержащих групп. Появление сигналов от связей C=O и C=C в спектрах комбинационного рассеяния света также свидетельствует о радиационном окислении и карбонизации цепи облученного сополимера.

Ключевые слова: сополимер тетрафторэтилена и этилена, γ -облучение, РФЭС, КР, химический состав

DOI: 10.31857/S0023119324020056 **EDN:** VSMJCX

ВВЕДЕНИЕ

Фторсодержащие сополимеры широко применяются благодаря уникальным механическим свойствам, морозостойкости, устойчивости к высокой температуре и химической стойкостью. Сополимер этилена с тетрафторэтиленом (ЭТФЭ) занимает особое положение среди фторполимеров обладая лучшей радиационной стойкостью, чем его перфторированные аналоги [1, 2]. Многие химические, а также физико – химические свойства радиолитизированных полимеров и сополимеров в большей степени зависят от изменения их химического состава, от направления радиационно – химических процессов в сторону радиационной сшивки, деструкции или окисления облучаемого полимера [3–5].

В связи с этим, настоящая работа посвящена исследованию химического состава поверхности γ -облученного сополимера тетрафторэтилена и этилена методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и спектроскопией комбинационного рассеяния.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были использованы порошки и пленки ЭТФЭ марки “Фторопласт – 40АМ” производства ООО “ГалоПолимер Кирово-Чепецк”. Образцы сополимера не были подвергнуты дополнительной очистке.

Спектры рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) были получены на сканирующем электронном микроскопе марки “JEOL 7000 FE”.

Рамановские спектры образцов ЭТФЭ были исследованы прибором Confotec MR200. В рамановской спектроскопии в качестве источника возбуждения использовался твердотельный He-Ne лазер с длиной волны 633 нм со спектральным разрешением 1.4 см^{-1} и диаметром пучка на образце 0.65 мм. Время накопления сигнала составляло 10 с, а средняя мощность излучения порядка 10 мВт.

Гамма-облучение образцов ЭТФЭ проводилось γ -лучами Co^{60} на УНУ “Гамматок-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы облучения 3.6 Гр/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

РФЭ-спектры γ -облученного ЭТФЭ

На рис. 1а (спектр 1) представлен обзорный РФЭ-спектр исходного ЭТФЭ. На нем помимо углеродного ($C1s$) и фторного ($F1s$) пиков появляется также

пик кислорода ($O1s$). Кислород, регистрируемый на РФЭ-спектре исходного ЭТФЭ, видимо, является примесью. Регистрируемый в спектре ЭТФЭ пик $C1s$ можно разложить на $C-C$ (289.5 эВ) и $C-F_2$ (284.8 эВ) (рис. 1б, спектр 1). Как видно, линия $C1s$ с энергией связи 289.5 эВ, соответствует атомам

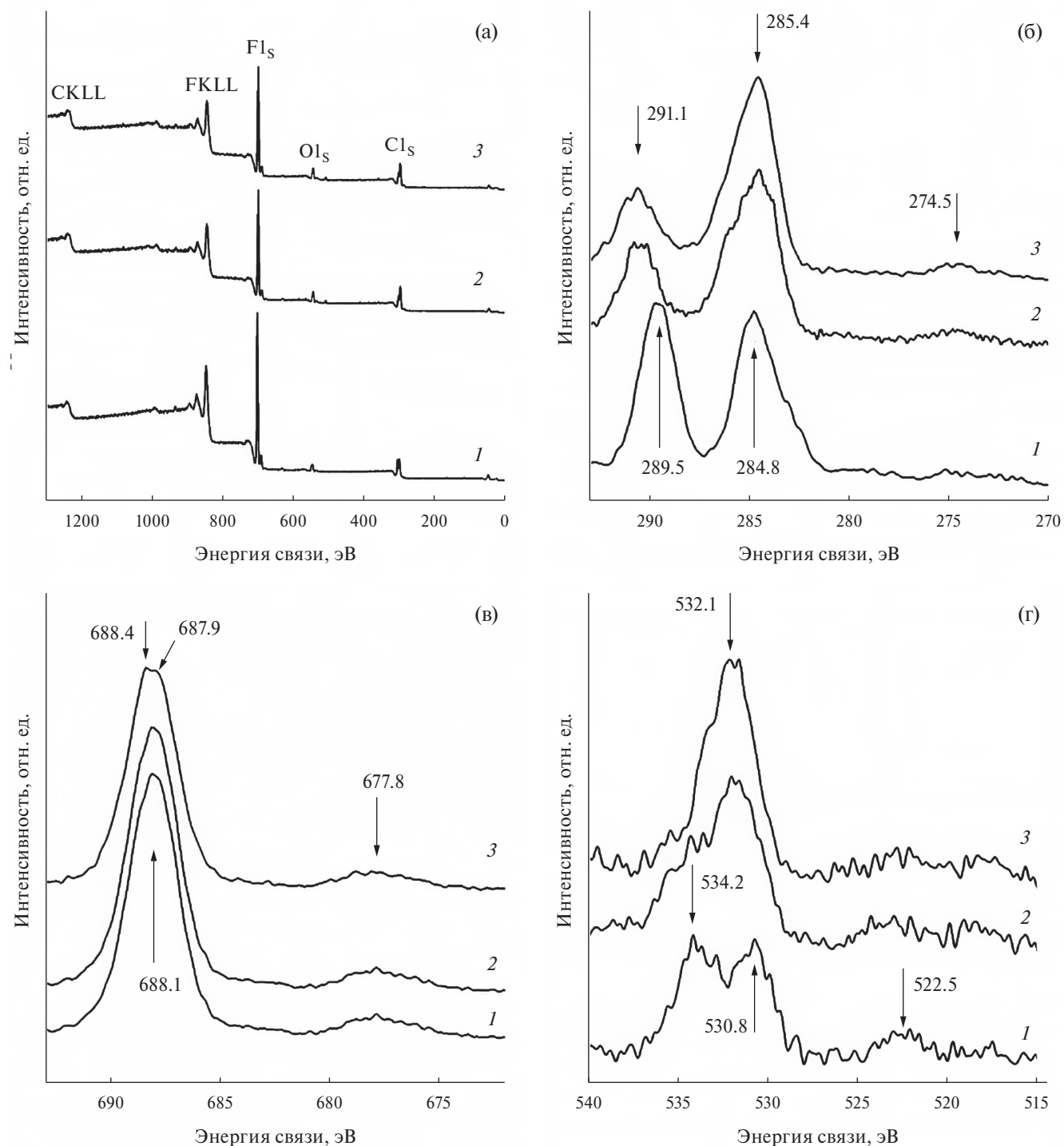


Рис. 1. Обзорные (а) и расширенные РФЭ – спектры $C1s$ (б), $F1s$ (в) и $O1s$ (г) на поверхности исходного (1) и γ -облученного ЭТФЭ (2, 3). Доза облучения 120 (2) и 200 кГр (3) при 300 К.

углерода, входящим в состав группы CF_2 . Пик, наблюдающийся при $E_{\text{св}} = 284.8$ эВ относится к C1s -электронам $\text{C}-\text{C}$ группы. В РФЭ-спектре F1s (рис. 1в, спектр *Л*) регистрируется интенсивный пик $\text{C}-\text{F}_2$ (688.1 эВ) и малоинтенсивный пик при 677.8 эВ. Энергия связи 689.1 эВ, которая близка к значению 688.1 эВ в РФЭ-спектре ЭТФЭ, является типичной для F1s в ПТФЭ и соответствует связи $\text{C}-\text{F}_2$ [6, 7].

Количество пиков в РФЭ-спектре практически не изменяется после γ -облучения образца сополимера (табл. 1). Однако сравнительный анализ спектров линии C1s , F1s и O1s для исходной и γ -облученной пластинки ЭТФЭ (рис. 1) свидетельствует об изменении их относительной интенсивности в результате γ -облучения. Химический состав поверхности ЭТФЭ (ат. %), установленный при анализе РФЭ-спектра ($\text{C}:\text{F}:\text{O} = 43.24:51.57:5.19$), заметно изменяется после γ -облучения дозой 120 кГр ($\text{C}:\text{F}:\text{O} = 51.64:39.65:8.71$) и 200 кГр ($\text{C}:\text{F}:\text{O} = 56.09:34.32:9.59$). Как видно, в элементном составе поверхности γ -облученного ЭТФЭ после дозы облучения 200 кГр доля фтора уменьшается на 17.25 ат. %. При данной дозе облучения содержание углерода увеличивается на 12.85 ат. %, а доля кислорода растет на 4.4 ат. % (табл. 1). В результате, на поверхности облученного дозой 200 кГр ЭТФЭ отношение $[\text{F}/\text{C}] = 0.77$ существенно ниже отношения этих элементов на поверхности исходного ЭТФЭ $[\text{F}/\text{C}] = 1.19$. Это связано с карбонизацией γ -облученного ЭТФЭ, в первую очередь в результате де-

струкции цепи сополимера с выделением HF . Процесс эффективного выделения HF и механизм радиационного дегидрофторирования подробно описан в работе [8], посвященной радиационной деградации поливинилиденфторида в условиях, близких условиям экспериментов в настоящей работе. Увеличение интенсивности пика O1s в РФЭ-спектре облученного ЭТФЭ, видимо, является результатом реакции окисления свободных радикалов, стабилизирующихся на поверхности облученного сополимера.

Особенностью РФЭ-спектров γ -облученного ЭТФЭ является смещение рентгеноэлектронных C1s (289.5 эВ) и F1s (688.1 эВ) спектров в сторону больших энергий связи C1s (290.6 эВ) и F1s (688.4 эВ). К тому же в спектре C1s облученного сополимера присутствует асимметрия, что представляет интерес для дальнейшего изучения. В спектре O1s фотоэлектронов исходного ЭТФЭ кроме двух пиков при 534.2 и 530.8 эВ появляется мало интенсивный пик при 522.5 эВ. В ходе радиолитического разложения сополимера заметно возрастает относительная интенсивность пика при энергии 532.1 эВ. Кислород, находящийся на поверхности образца, в большей части связан с углеродом, поскольку значение энергии связи 525.0 эВ характерно для групп, содержащих $\text{C}=\text{O}$ связь (карбонильные, карбоксильные, сложноэфирные), >532.9 эВ для групп, содержащих $\text{C}-\text{O}$ связь (карбоксильные, эфирные) [9].

Таким образом, значительное увеличение интенсивности пика при 532.1 эВ в γ -облученном сополимере свидетельствует о заметном окислении поверхности ЭТФЭ с образованием кислородсодержащих групп.

Спектры рамановского рассеяния γ -облученного ЭТФЭ

В спектре рамановского рассеяния ЭТФЭ присутствуют три интенсивные полосы при 839, 1450 и 2977 см^{-1} , соответствующие симметричным и асимметричным валентным колебаниям CF_2 и CH_2 (рис. 2). Полосы в области волновых чисел 200–1000 см^{-1} также связаны с колебаниями $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{F}$ связей [10, 11].

Гамма-облучение снижает интенсивность всех полос относительно их интенсивности в спектре необлученного ЭТФЭ кроме полосы при 1419 см^{-1} . Интенсивность полосы при 1419 см^{-1} после незначительного снижения при дозах до 300 кГр, начинает усиливаться с увеличением дозы облучения (рис. 3б). Появление слабых полос в области 719–1422 см^{-1} в ИК- и КР спектрах алканов приписывают [10–12]

Таблица 1. Элементный анализ образцов сополимера до и после γ -облучения ЭТФЭ, установленный методом РФЭС

Доза, кГр		F1s	C1s	O1s
0	$E_{\text{св}}$, эВ	688.1 (CF_2) 677.8	289.5 (CF_2) 284.8 (CC) 274.5	534.2 530.8
	содерж., ат. %	51.57	43.24	5.19
	$[\text{F}/\text{C}]$	1.19		
120	$E_{\text{св}}$, эВ	688.1 (CF_2) 677.8	290.4 (CF_2) 284.5 (CC) 274.5	534.2 531.8
	содерж., ат. %	39.65	51.64	8.71
	$[\text{F}/\text{C}]$	0.77		
200	$E_{\text{св}}$, эВ	688.4 (CF_2) 687.9 (CF_2) 677.8	290.6 (CF_2) 284.5 (CC) 274.5	533.3 532.1
	содерж., ат. %	34.32	56.09	9.59
	$[\text{F}/\text{C}]$	0.61		

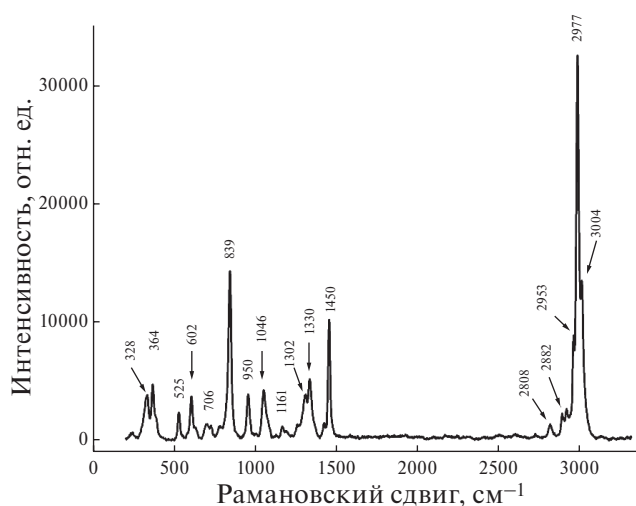


Рис. 2. Спектр рамановского рассеяния ЭТФЭ.

взаимодействию CH_2 -групп с соседними кристаллическими участками.

На рис. 3 приведены обзорные и расширенные спектры рамановского рассеяния ЭТФЭ в зависимости от дозы облучения в диапазоне частот 200–3300 cm^{-1} .

В ходе радиолитиза в рамановских спектрах ЭТФЭ появляются полосы, приписываемые валентным колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$ (1688 cm^{-1}) и $\text{C}=\text{C}$ (1766 cm^{-1}). Интенсивность этих полос растет с увеличением дозы облучения (рис. 3в). Образование подобных фрагментов также отмечено в цепи облученного ЭТФЭ в работах [13–15].

С увеличением поглощенной дозы облучения наблюдается уменьшение интенсивности полос CH_2 (1450, 2953, 2977 и 3004 cm^{-1}), что свидетельствует о разрыве связи $\text{C}-\text{H}$ в процессе радиолитиза ЭТФЭ.

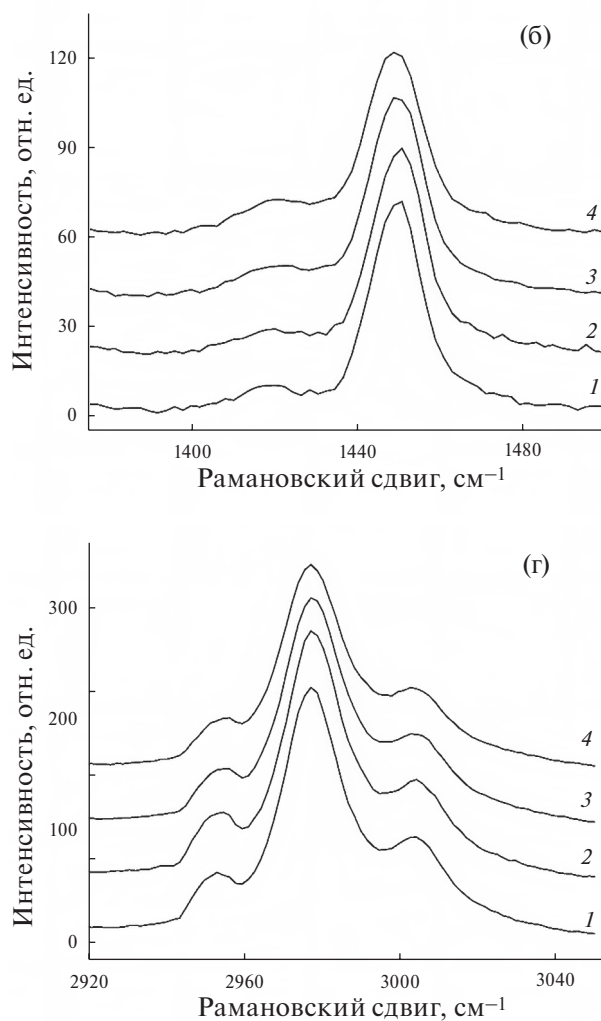
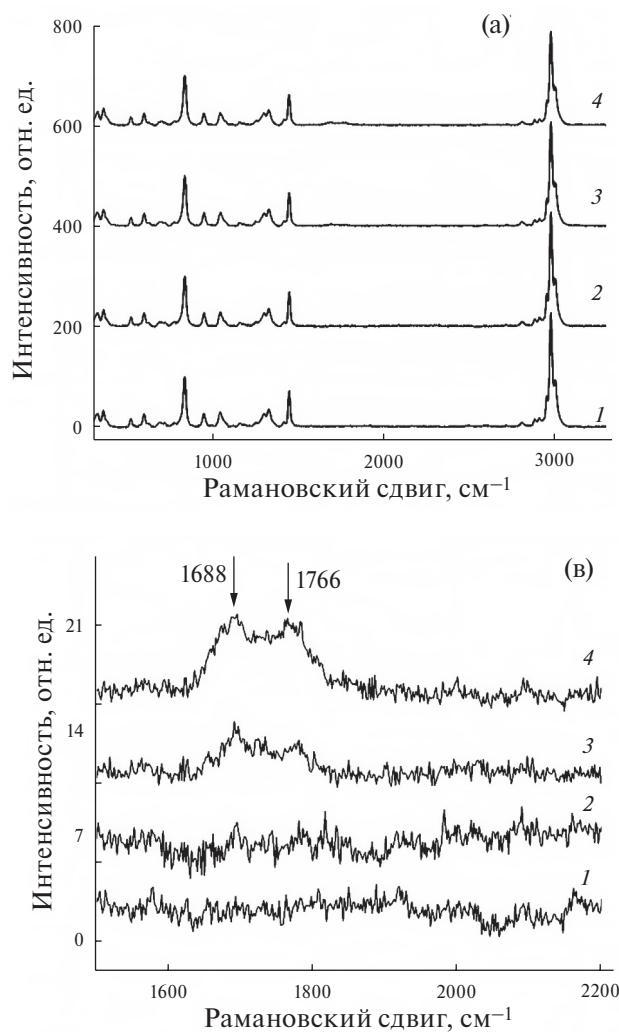


Рис. 3. Обзорные и расширенные спектры рамановского рассеяния исходного (1) и γ -облученного дозой 300 кГр (2), 1000 кГр (3) и 2000 кГр (4) образцов ЭТФЭ. Интенсивности спектров, нормированы на интенсивность полосы при 839 cm^{-1} .

Не исключено, что в ходе радиолитического разрыва связей С–Н в сополимере, поскольку энергия связи между С–Н (4.29 эВ) меньше, чем энергия связи между атомами С–F (5.02 эВ) [16]. В свою очередь, образующиеся радиолитические атомы водорода отрывают от макромолекул сополимера атомы фтора, тем самым образуется фтористый водород и происходит карбонизация цепи сополимера. Действительно, в работе [17] на ИК-спектре ЭТФЭ, облученного ускоренными электронами, наблюдали заметное уменьшение интенсивности полосы при 2985 см^{-1} с увеличением дозы облучения до 200 кГр, что подтверждает преобладающий характер разрыва связей С–Н в ходе радиолитического разрыва.

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- в РФЭ-спектре сополимера регистрируются пики, относящиеся к атомам F, C и O. При сравнении их интенсивностей видно снижение относительной интенсивности пика при 289.5 эВ, характерного для группы $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$. Факт уменьшения количества CF_2 -групп при радиолитическом разрыве также подтверждается уменьшением интенсивности пика 688.1 эВ в спектре F1s и сопровождается повышением содержания углерода и кислорода;
- химический состав поверхности ЭТФЭ, установленный при анализе РФЭ-спектра показывает, что после дозы γ -облучения 200 кГр доля фтора на поверхности ЭТФЭ уменьшается на 17.25 ат. %. При данной дозе облучения содержание углерода увеличивается на 12.85 ат. %, а доля кислорода растет на 4.4 ат. %;
- в ходе радиолитического разрыва ЭТФЭ происходит карбонизация поверхности сополимера преимущественно из-за дегидрофторирования. Повышение содержания кислорода на поверхности облученного ЭТФЭ по всей видимости является результатом реакции пострадиационного окисления радикалов, образующихся при облучении сополимера.
- согласно рамановским спектрам в облученных образцах ЭТФЭ образуются связи $\text{C}=\text{O}$ и $\text{C}=\text{C}$, и их интенсивность растет с увеличением дозы облучения. Уменьшение интенсивностей пиков $1046, 1450, 2953, 2977$ и 3004 см^{-1} с дозой облучения свидетельствует о разрывах связей С–С и С–Н в ходе радиолитического разрыва ЭТФЭ.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование проводилось в рамках программы научно-исследовательских работ Института ядерной

физики Академии наук Республики Узбекистана на 2020–2024 годы, по теме “Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния” в лаборатории радиационной физики и техники твердотельной электроники. С российской стороны работа поддержана Государственным заданием FFSG-2024-0007 № 124013000722-8.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wall L.A. // Fluoropolymers. New York-London-Sydney-Toronto: Wiley – Interscience. A Division of John Wiley & Sons, Inc., 1972 (Перевод с английского под редакцией Кнунянца, М: Мир, 1975). 385 с.
2. Панин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. // Фторопласты. Ленинград: Химия, Ленинградское отделение. 1978. С. 24.
3. Доул М. // Радиационная химия макромолекул. 1978. 328 с.
4. Chapiro A. // Radiation Chemistry of Polymeric Systems. New York-London: Interscience, 1962. P.192.
5. Иванов В.С. // Радиационная химия полимеров. Ленинград: Химия, 1988. 320 с.
6. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. // Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, edited by J. Chastain, Minnesota: Perkin-Elmer Corporation, Physical Electronics Division, Eden Prairie, 1992. P. 47.
7. Аллаяров С.Р., Диксон Д.А., Аллаяров Р.С. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. С. 310.
8. Grakovich P.N., Allayarov S.R., Confer M.P., Kalinin L.A., Frolov I.A., Rudneva T.N., Ivanov L.F., Dixon D.A. // Journal of Fluorine Chemistry. 2022. V. 255. P. 109947.
9. Langle L.A., Villanueva D.E., Fairbrother D.H. // Chem. Mater. 2006. V. 18. P. 169.
10. Zabel K., Schlotter N.E., Rabolt J.F. // Macromolecules. 1983. V. 16. P. 446.
11. Siperko L.M., Creasy W.R., Brenna J.T. // Surface And Interface Analysis. 1990. V. 15. P. 95.
12. Lin-Vien D., Colthup N.B., Fateley W.G., Grasselli J.G. // Alkanes. The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules. Academic Press, Inc., San-Diego. 1991. Chap. 2. P. 9.
13. Mizuta Yu., Okada H., Zhao Ch., Sugimoto R., Nishiwaki N., Kobiro K. // Polymer. 2021. V. 226. P. 123826.
14. Parada M.A., Almeida A., Muntele C., Muntele I., Delalez N., Ila D. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B. 2005. V. 241. P. 521.
15. Zhang Ya., Ma H., Zhang X., Guo B., Li J. // Iranian Polymer Journal. 2021. V. 30. P. 393.
16. Ma R., Hu H., Li X., Mao G., Song Yu., Xin Sh. // Catalysts. 2022. V.12. P. 1665.
17. Park E.-S. // Iranian Polymer Journal. 2011. V. 20. P. 873.