
АНАЛИЗ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ ОБЪЕКТОВ

Обзорная статья

УДК 543.544.3+678.743.4+543.51

DOI: 10.7868/S3034530825040121

Пиролиз и хроматомасс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов

В.С. Шатилов✉, П.А. Задорожный, С.В. Суховерхов

Валерий Сергеевич Шатилов

младший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

shatilov.val@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3977-5028>

Павел Анатольевич Задорожный

кандидат биологических наук, старший научный сотрудник

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

zadorozhny@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Святослав Валерьевич Суховерхов

кандидат химических наук, заведующий лабораторией

Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Аннотация. В обзоре представлена информация о методах исследования механизмов деполимеризации и термодеструкции политетрафторэтилена (ПТФЭ) и его низкомолекулярных фракций. Показано, что пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия (Пи-ГХ/МС) является наиболее используемым методом анализа состава и свойств высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов, но этот метод не позволяет хорошо разделить пики насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов, и идентификация возможна только по характерным ионам. Можно использовать вариант Пи-ГХ/МС, где масс-спектрометр работает в режиме отрицательной химической ионизации с газами-реагентами метаном и изобутаном. Разделение не становится лучше, но регистрируются хорошие масс-спектры, где присутствуют молекулярные ионы. Полностью разделить пики насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов позволяет только многомерная газовая хроматография.

Ключевые слова: фторполимеры, политетрафторэтилен, низкомолекулярный политетрафторэтилен, пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия, многомерная газовая хроматография

Для цитирования: Шатилов В.С., Задорожный П.А., Суховерхов С.В. Пиролиз и хроматомасс-спектрометрия высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов // Вестн. ДВО РАН. 2025. № 4. С. 146–159. <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040121>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания ИХ ДВО РАН FWFN-2025-0002 с использованием оборудования ЦКП «Дальневосточный центр структурных исследований» ИХ ДВО РАН.

Review article

Pyrolysis and chromatomass spectrometry of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes

V.S. Shatilov, P.A. Zadorozhny, S.V. Sukhoverkhov

Valery S. Shatilov

Junior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

shatilov.val@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-3977-5028>

Pavel A. Zadorozhny

Candidate of Sciences in Biology, Senior Researcher

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

zadorozhny@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-1073-4548>

Svyatoslav V. Sukhoverkhov

Candidate of Sciences in Chemistry, Head of Laboratory

Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia

svs28@ich.dvo.ru

<https://orcid.org/0009-0003-1485-1682>

Abstract. The article provides information on the methods for studying the mechanisms of depolymerization and thermal destruction of polytetrafluoroethylene (PTFE) and its low-molecular-weight fractions. It is shown that pyrolysis gas chromatograph mass spectrometry (Pi-GC/MS) is the most widely used method for analyzing the consist and properties of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes, but this method does not allow good separation of the peaks of saturated and unsaturated fluorocarbons and identification is possible only by characteristic ions. It is possible to use the Pi-GC/MS option, where the mass spectrometer operates in the negative chemical ionization mode with methane and isobutane reagent gases. The separation does not become better, but good mass spectra are recorded, where molecular ions are present. Only multidimensional gas chromatography allows complete separation of the peaks of saturated and unsaturated fluorocarbons.

Keywords: fluoropolymers, polytetrafluoroethylene, low-molecular-weight polytetrafluoroethylene, pyrolysis gas chromatograph mass spectrometry, multidimensional gas chromatography

For citation: Shatilov V.S., Zadorozhny P.A., Sukhoverkhov S.V. Pyrolysis and chromatomass spectrometry of high-molecular-weight and low-molecular-weight polytetrafluoroethylenes. *Vestnik of the FEB RAS*. 2025;(4):146-159. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.7868/S3034530825040121>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry, FEB RAS, FWFN-2025-0002 using the equipment of the SUC "Far Eastern Center for Structural Research" of the Institute of Chemistry, FEB RAS.

Введение

Политетрафторэтилен (ПТФЭ) получен в 1938 г. Роем Планкеттом в компании «Дюпон» и быстро нашел применение в различных областях промышленности, а также вышел на рынок для обычного потребителя [1, 2]. Политетрафторэтилен является высокомолекулярным кристаллическим материалом с широким спектром полезных свойств, который оказался востребован в различных отраслях, таких как медицина, строительство, атомная и химическая промышленность и многих других. Различные покрытия, уплотнители, импланты – все это лишь малая часть готовых изделий из политетрафторэтилена [3–5]. В настоящее время разработано много разновидностей ПТФЭ, включая Teflon, Dyneon, Fluon, Polyflon, Algoflon за рубежом и Ф-4, Ф-4Д, Ф-4А, Ф-4М, Ф-4ТГ в России.

С конца XX в. более интересным для изучения и практического применения стал низкомолекулярный ПТФЭ, который выпускается в виде микропорошков или в других мелкодисперсных вариациях [6]. Преимуществом такого материала является высокая вариативность применения в разных сферах, при этом сохраняется большая часть полезных свойств высокомолекулярного ПТФЭ. Его применение может значительно улучшить характеристики конструкционных полимеров и покрытий, такие как повышенные износостойкость, коррозионная сопротивляемость и др.

ПТФЭ – это порошок белого цвета, состоит из смеси молекул, имеющих линейную углеродную цепочку, в которой каждый атом углерода соединен с двумя атомами фтора прочными связями C–F ($485 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$). Полимер демонстрирует уникальные свойства во многом благодаря атомам фтора, имеющим большую электроотрицательность, низкую поляризуемость и малый радиус Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий ($1,32 \text{ \AA}$) [7]. При этом ПТФЭ характеризуется высокой химической инертностью и хорошей адгезией. Средняя молекулярная масса полимера варьируется от 340 000 до 2 000 000 [8]. ПТФЭ имеет внутреннюю структуру, типичную для полиблочных аморфно-кристаллических полимеров [9], а при изучении методами микроскопии было обнаружено, что поверхность обладает зернистостью [10]. При температуре свыше 350°C начинается температурная деградация ПТФЭ с выделением ряда токсичных веществ. Кроме того, существует ряд проблем, связанных с утилизацией и повторной переработкой. Рационализация подходов безопасного использования ПТФЭ и других фторуглеродных соединений остается актуальной задачей.

Для исследования физико-химических свойств ПТФЭ применяются различные методы, такие как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, ядерный магнитный резонанс и методы газовой хроматографии, включая хроматомасс-спектрометрию и пиролитические методы.

Целью настоящего обзора является обобщение опубликованной информации по вопросам деполимеризации ПТФЭ и по исследованию его низкомолекулярных фракций методами пиролиза и хроматомасс-спектрометрии.

Особенности пиролиза политетрафторэтилена

Пиролиз – процесс разложения органических и неорганических материалов под действием высоких температур, при отсутствии кислорода [11]. Данный процесс используется в основном для переработки или утилизации различных материалов, но в некоторых случаях и для их получения. Например, при пиролизе многих полимеров, в том числе и политетрафторэтилена, можно выделить ряд полезных продуктов.

В 1962 г. Эрреде сформировал гипотезу, по которой процесс термического разложения политетрафторэтилена происходит путем элиминирования из цепи радикала CF_2 с последующим образованием тетрафторэтилена [12]. Эрреде предложил рассмотреть процесс деполимеризации ПТФЭ, основываясь на выведенных им формулах определения энергий диссоциации. Было установлено, что в результате пиролиза ПТФЭ разрывается самая слабая связь C–C, примыкающая к концевой группе с образованием фрагментов CF_2 (рис. 1), которые при переходе в газовую фазу рекомбинируют в C_2F_4 (тетрафторэтилен).

Последующие работы подтвердили эту гипотезу, несмотря на то что первые исследования пиролиза ПТФЭ проводились не в вакууме, а в открытых системах из-за чего полимер

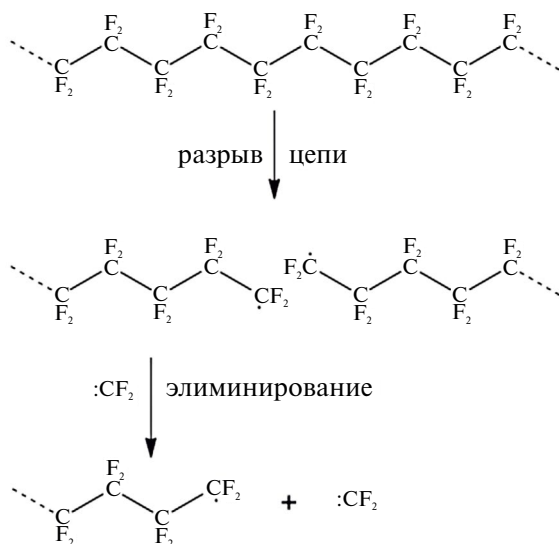


Рис. 1. Механизм деполимеризации ПТФЭ [7] с элиминированием дифторида углерода

взаимодействовал с атмосферными газами, а вместо пиролиза происходил термолиз [13]. Эта гипотеза подтверждается экспериментами, но в литературе до сих пор идут споры о механизме расщепления углеродной цепи. Ряд авторов [14] соглашаются, что расщепление происходит посредством образования бирадикалов $\text{CF}_2\cdot$, которые затем подвергаются радикальной рекомбинации с образованием C_2F_4 . Другие [15, 16] считают, что происходит β -разрыв углеродной цепи с образованием C_2F_4 , в соответствии со схемой на рис. 2.

О том, что углеродная цепь ПТФЭ расщепляется посредством β -разрыва, свидетельствуют также данные работы [17], в которой был смоделирован процесс пиролиза ПТФЭ с применением квантовых химических расчетов на основе пакета программ Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS) с протоколом ReaxFF [18]. Этот

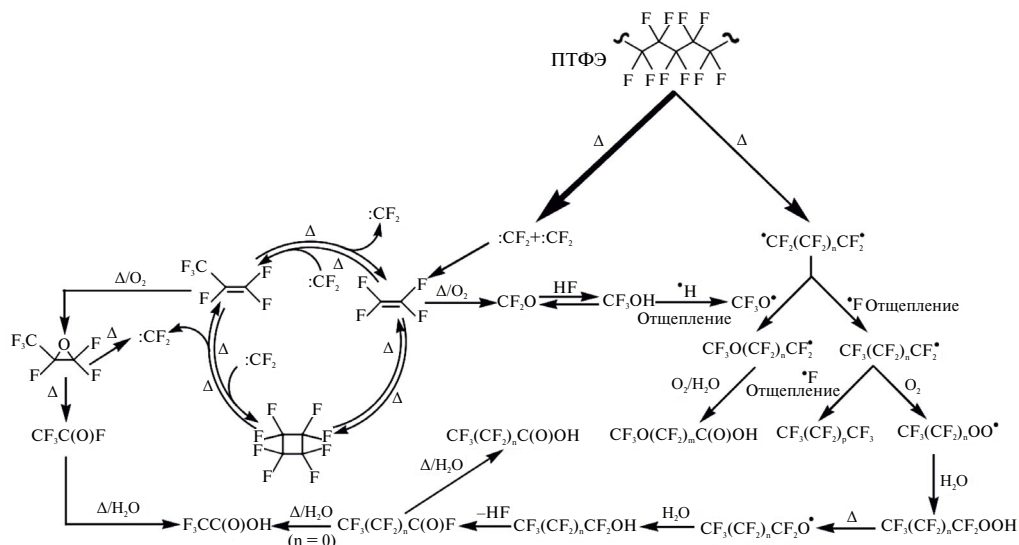


Рис. 2. Схема возможных путей термического разложения ПТФЭ [16]

эксперимент показал случайное расщепление основной цепи, за которым следовал распад C_2F_4 через β -разрыв.

При пиролизе ПТФЭ образуется ряд продуктов, которые могут являться полноценным сырьем для дальнейшего использования. В работе [19] удалось идентифицировать 34 пика фторированных соединений C_1 – C_8 , в основном это перфторпарафины, перфторолефины и перфторциклические соединения. Установлено, что медленное разложение ПТФЭ начинается с $260^\circ C$ и становится весьма заметным при температурах выше $400^\circ C$. К первичным продуктам пиролиза можно отнести тетрафторэтилен и дифторуглеродные радикалы. Другие фторуглероды и низкомолекулярные фракции ПТФЭ появляются в результате вторичных реакций в различных термодинамических условиях [15]. Тетрафторэтилен (ТФЭ) является основным продуктом пиролиза, в качестве других полезных фторуглеродов образуются гексафторпропилен (ГФП) – ценный материал для получения перфторпропиленоксида и перфторацетона, октафторциклобутан (ОФЦБ) и 1-, 2- и изо-октафторбутилен [20]. Упомянутые выше продукты получают только в современных вакуумных системах, которые исключают взаимодействие с кислородом, так как при взаимодействии фторуглеродов с ним происходит образование токсичного карбонилфторида (COF_2). В случае моделирования процесса пиролиза основными продуктами являются C_2 , F, CF_2 , CF и CF_3 [21]. В масс-спектрах для таких соединений, как COF_2 , CO_2 и CF_4 , основными фрагментарными ионами являются $COF^+(47)$, $CO_2^+(44)$ и $CF_3^+(69)$ соответственно. Для фторуглеродов тетрафторэтилена (C_2F_4), гексафторпропена (C_3F_6), перфторциклобутана (C_4F_8) и гексафторэтана (C_2F_6) – $CF^+(31)$ и $C_2F_3^+(81)$, $CF^+(31)$ и $CF_3^+(69)$, $C_2F_4^+(100)$ и $C_3F_5^+(131)$, $CF_3^+(69)$ и $C_2F_5^+(119)$ соответственно [13].

При термическом воздействии на фторполимеры образуется значительное количество отходов (до 50% [20]), в том числе и очень токсичных. В некоторых случаях отходы переработки ПТФЭ более чем в 1000 раз токсичнее, чем вещества, образующиеся при сжигании древесины, угля и прочих распространенных материалов [22, 23]. При этом выделяются смеси паров карбонилфторида, фторированного водорода, тетрафторэтилена и других углеводородов. При определенных условиях могут образоваться перфторизобутен и фторфосген [15]. Помимо этого, деградация полимера в окружающей среде может приводить к образованию различных микропластиков [24]. Подобные эксперименты наглядно показывают масштабы проблемы токсичности продуктов термического разложения ПТФЭ и загрязнения окружающей среды.

Пиролитическая хроматография находит применение в экологических исследованиях для контроля содержания фторированных продуктов, микро- и нанопластиков в товарах повседневного спроса [25, 26]. На рис. 3 представлены пирограммы материалов из предметов повседневного обихода, содержащих фторированные полимеры. Авторы [26] отмечают, что значительная часть структурной информации, которая может быть получена при пиролизе, теряется при электронной ионизации. Получаемые спектры сильно фрагментированы. Характерные для продуктов пиролиза фторированных полимеров ионы имеют m/z 69 (CF_3), 81 (C_2F_3), 100 (C_2F_4) и 131 (C_3F_5).

Исследования показывают, что при регулировании условий пиролиза или другого термического воздействия на ПТФЭ количество образующихся токсических соединений можно значительно снизить. Это же относится и к методам его утилизации и переработки. Развитие этих методов позволяет не только минимизировать вред окружающей среде и человеку, но также увеличивает процент выхода вторичного сырья, которое может быть востребовано в производстве других материалов.

Пиролитическая газовая хроматомасс-спектрометрия низкомолекулярных политетрафторэтиленов

Низкомолекулярным ПТФЭ можно считать полимер, молекулярная масса которого равна 340 000 и менее [8]. Снижение молекулярной массы полимера позволяет упростить процесс использования продукта в различных покрытиях, эмульсиях и композитных материалах. Одним из способов получения низкомолекулярного ПТФЭ является переработка фторопласта-4 термогазодинамическим методом [27]. Наиболее известным примером слу-

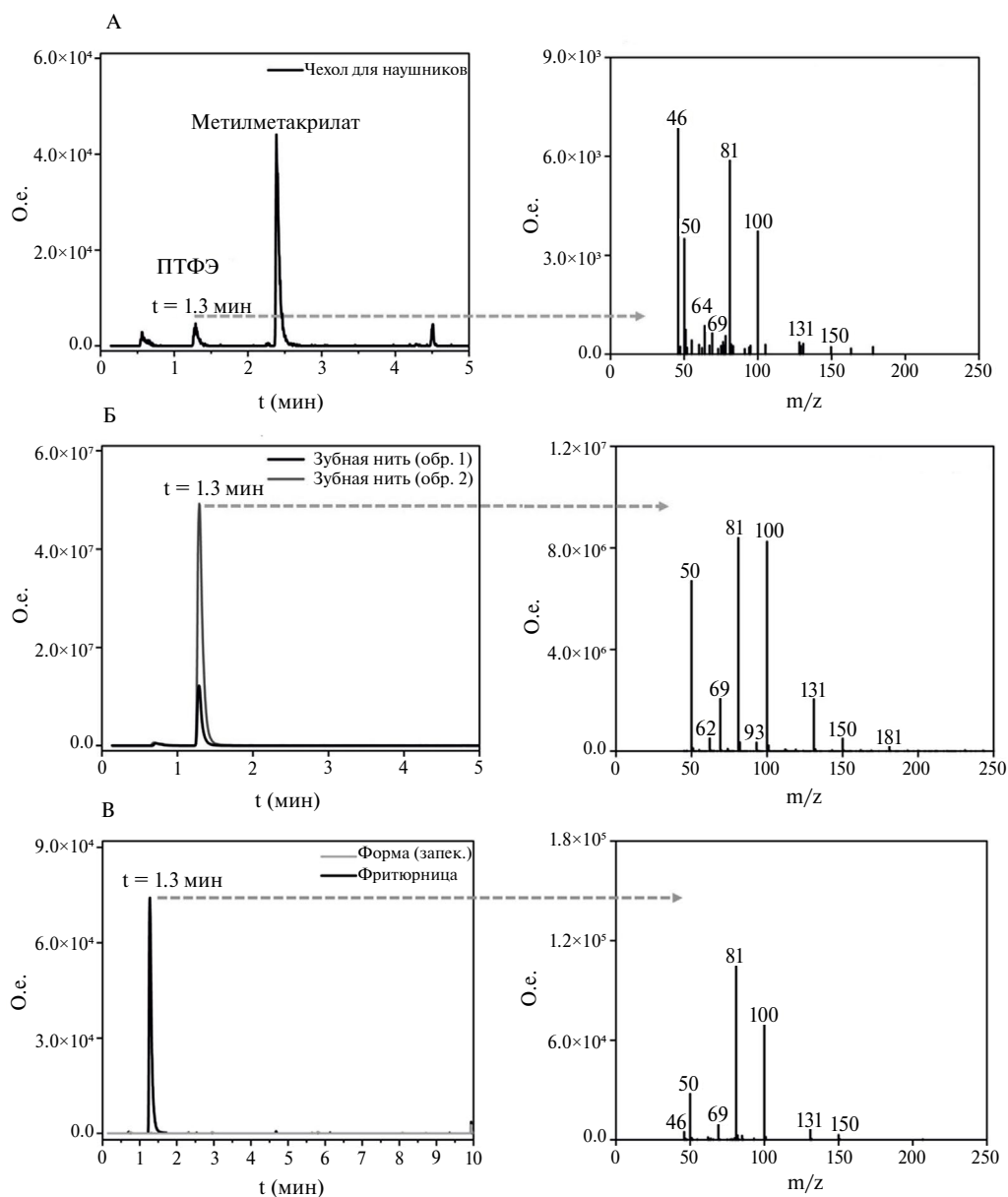


Рис. 3. Пирограммы и масс-спектры с ПТФЭ пиками: А – чехол для наушников, Б – средства личной гигиены, В – кухонная посуда [26]

жит ультрадисперсный политетрафторэтилен (УПТФЭ) под торговой маркой «ФОРУМ», разработанный в Институте химии ДВО РАН. При добавлении в различные топлива, масла и смазки он способен увеличить срок износа деталей, тем самым значительно увеличивая срок эксплуатации техники. При использовании материала в промышленности можно снизить производственные затраты.

Исследование низкомолекулярных фракций ПТФЭ является сложной задачей, так как они нерастворимы в органических растворителях. Эта задача решается методом пиролизной газовой хромато-масс-спектрометрии (Пи-ГХ/МС). При использовании пиролизера происходит не пиролиз, а возгонка низкомолекулярных фракций ПТФЭ, что позволяет хроматографически разделить полимер без термической деградации [28, 29]. Методом

ГХ-МС исследованы УПТФЭ «ФОРУМ» и его фракции [28–30]. В этих работах использовался газовый хроматомасс-спектрометр Shimadzu GCMS QP-2010 с пиролитической приставкой Double-Shot Pyrolyzer PY-2020iD, разделение осуществляли на колонке Ultra ALLOY-5 при программировании температуры от 40 до 320°C. Испарение низкомолекулярных фракций ПТФЭ в пиролизере проводили при температурах от 250 до 600°C.

На полученных хроматограммах образцов порошка «ФОРУМ» основная часть пиков фторуглеродов имеет неправильную форму или они разделены лишь частично (рис. 4). Это объясняется тем, что часть фторуглеродов имеют насыщенные и ненасыщенные компоненты (от C_5 до C_8 , от C_{29} до C_{70}). Такое разделение, когда из колонки выходят сначала ненасыщенный, а затем насыщенный фторуглерод, напоминает хроматограммы углеводородов нефти или нефтепродуктов [28].

На основании фрагментации насыщенных и ненасыщенных компонентов (рис. 5), где первые фрагментируются до перфтораллильного катиона $C_3F_5^+$ (m/z 131), а вторые – до катиона CF_3^+ (m/z 69), удалось соотнести пики масс-спектров с определенными фрагментами. Стоит отметить, что такая схема схожа с механизмом деполимеризации ПТФЭ при пиролизе, когда расщепление происходит с разрыва слабой C–C связи на концевых группах CF_3 с последующим элиминированием радикалов CF_2 [12, 16].

Метод Пи-ГХ/МС подходит также для исследования композитных покрытий на основе низкомолекулярного ПТФЭ. В исследованиях [31–33] в качестве образца использовался

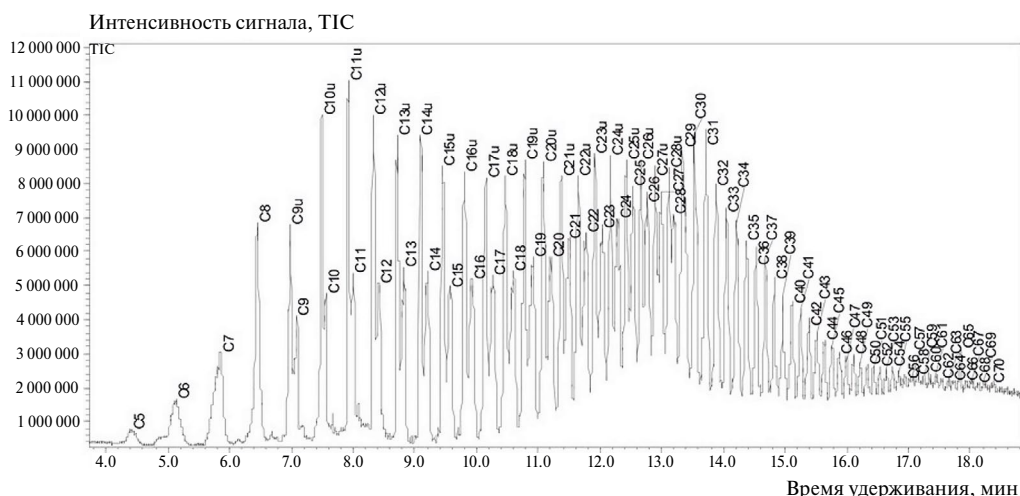


Рис. 4. Хроматограмма образца порошка «ФОРУМ» [27]

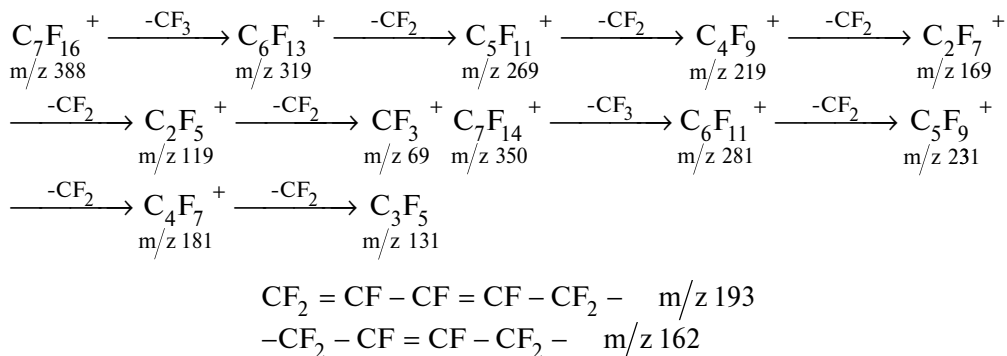


Рис. 5. Схема фрагментации перфторуглерода с 7 атомами углерода [27]

композит, получаемый методом плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). В данном случае вид хроматограмм усложняется, так как пики силоксан-акрилатной эмульсии, использованной при создании покрытия, накладываются на пики фторуглеродов (рис. 6). В то же время возможно четко идентифицировать пики, относящиеся к насыщенным и ненасыщенным фторуглеродам. На масс-спектрах были обнаружены ионы с m/z 69, 100, 131, 169, 181, 219, 231 и 269, типичные для фторуглеродов. Однако некоторые масс-спектры, явно фторуглеродных соединений, имели ион с m/z 113, соответствующий группе $C_3F_4H^+$. Следует отметить, что наличие этих пиков было характерно только для хроматограмм

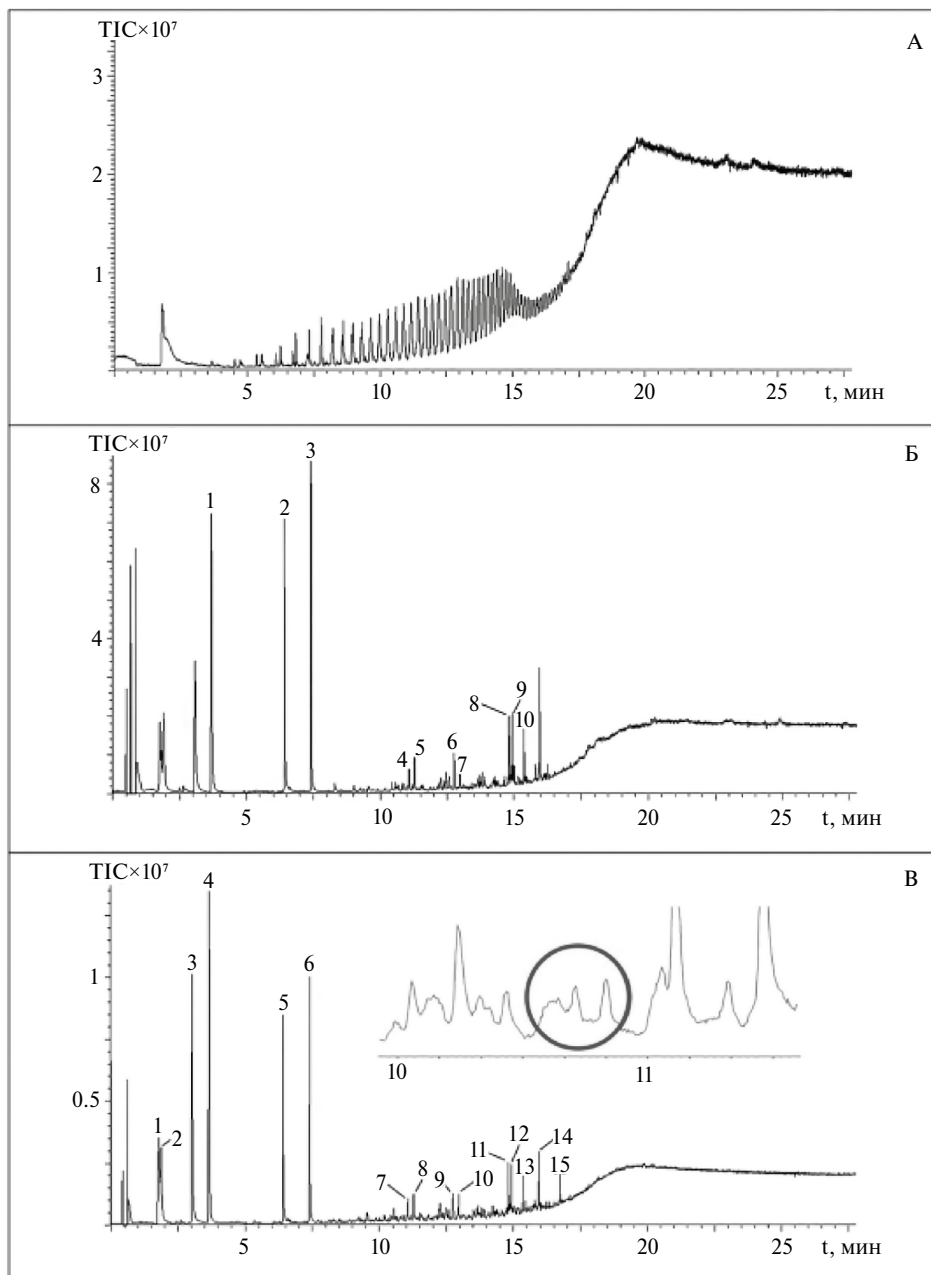


Рис. 6. Хроматограммы дисперсного порошка ПТФЭ (А), сухого остатка эмульсии (Б) и покрытия ПТФЭ/ПЭО (В). На детальном фрагменте хроматограммы покрытия ПТФЭ/ПЭО присутствуют пики фторуглеродов [33]

ПТФЭ/ПЭО покрытия и может объясняться тем, что при формировании покрытия в некоторых молекулах атом фтора замещается на атом водорода.

Для получения масс-спектров ПТФЭ без значительной фрагментации ионов использовали вариант Пи-ГХ/МС, где масс-спектрометр с химической ионизацией. Масс-спектры снимали в режимах химической ионизации (CI), отрицательной химической ионизации (NCI), полухимической ионизации (SCI) и ионизации полуэлектронным ударом (SEI) с использованием в качестве газов-реагентов метана или изобутана [30]. Было показано, что хорошие масс-спектры ПТФЭ можно получить только в режиме отрицательной химической ионизации (рис. 7, 8).

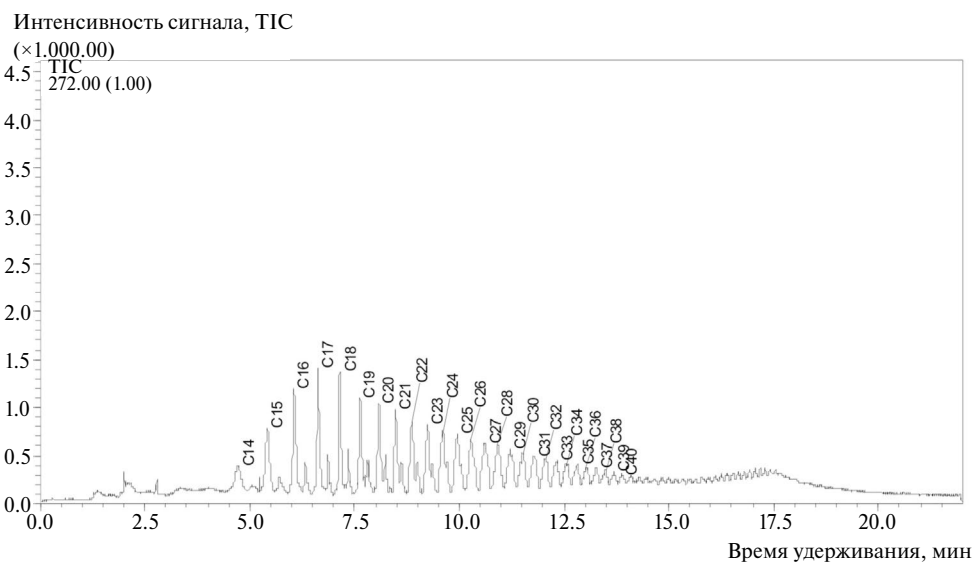


Рис. 7. Хроматограмма порошка «ФОРУМ», полученная в режиме отрицательной химической ионизации при использовании газа-реагента метана [30]

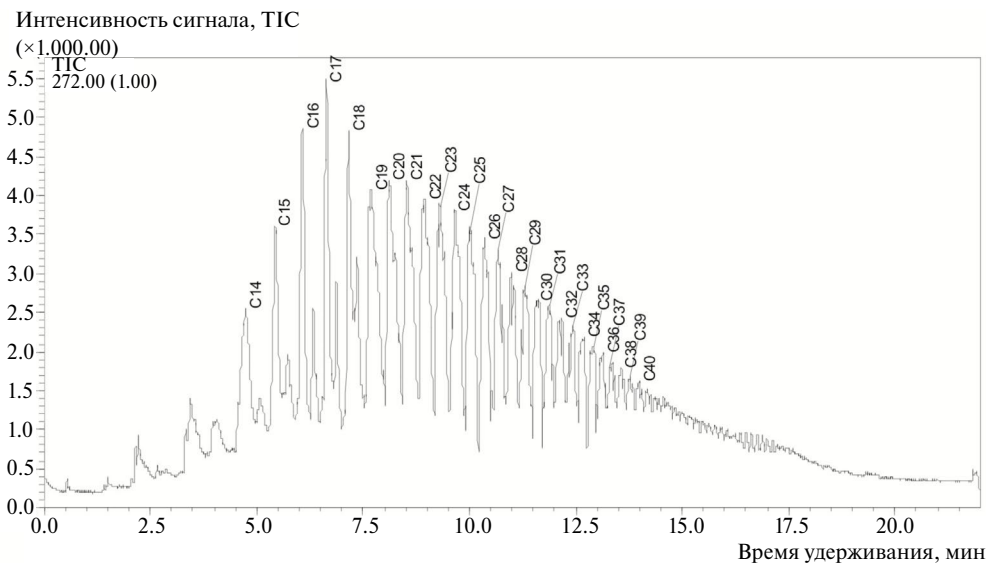


Рис. 8. Хроматограмма порошка «ФОРУМ», полученная в режиме отрицательной химической ионизации при использовании газа-реагента изобутана [30]

При использовании отрицательной химической ионизации [30] возможно регистрировать молекулярные ионы с большим m/z (рис. 9).

Для лучшего разделения пиков фторуглеродов в [34] было предложено применять метод многомерной газовой хроматографии (ММГХ). В работе использовали газовый хромато-масс-спектрометр Shimadzu GCMS-QP2010 Ultra, оснащенный системой криомодуляции Zoex ZX2. Для разделения были взяты две последовательно соединенные колонки различной полярности – Ultra ALLOY-5 (30 м × 0,25 мм, фаза 0,25 мкм) и ВРХ-50 (2,7 м × 0,1 мм, фаза 0,1 мкм). Образцы порошка «ФОРУМ» испаряли в многофункциональном инжекторе ОРТИС-4 с программированием температуры от 40 до 400°C. В этих условиях были получены хроматограммы, содержащие множество пиков с хорошим разрешением, где каждый пик соответствовал только одному соединению, что позволило идентифицировать практически каждый компонент порошка «ФОРУМ» (рис. 10).

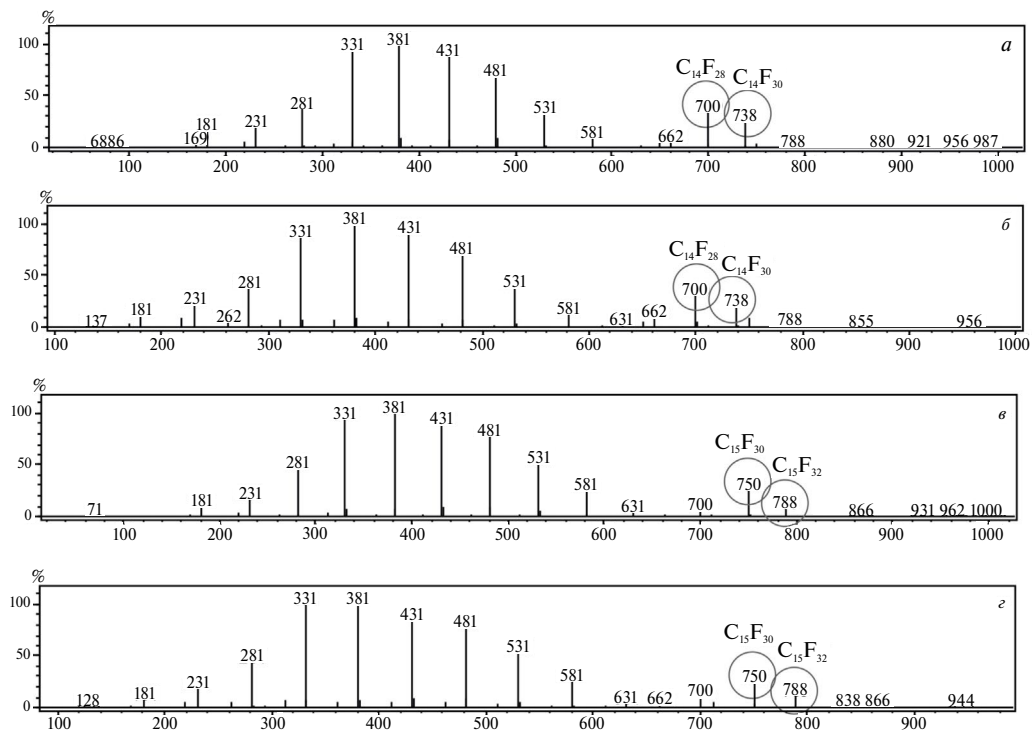


Рис. 9. Масс-спектры отрицательной химической ионизации молекул ПТФЭ с числом атомов углерода 14 и 15, полученные с использованием газа-реагента метана (а, в) и изобутана (б, г) [30]

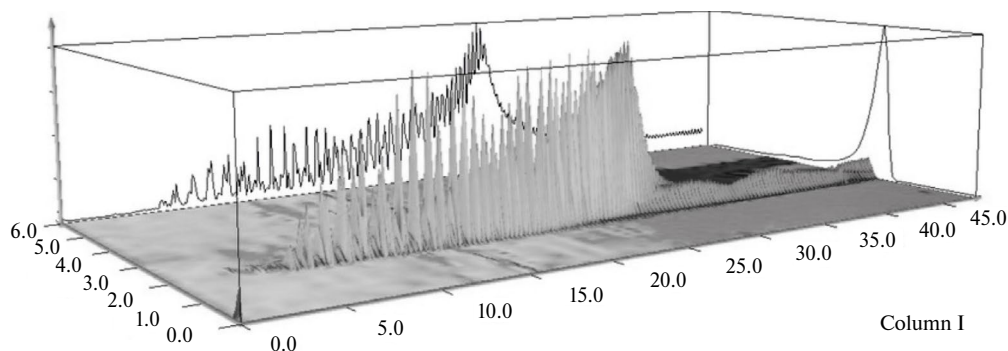


Рис. 10. Многомерная хроматограмма порошка «ФОРУМ» [34]

Заключение

Таким образом, для анализа состава и свойств высокомолекулярных и низкомолекулярных политетрафторэтиленов в экологических исследованиях, контроле микро- и нанопластиков в товарах повседневного спроса наиболее широко используется метод Пи-ГХ/МС. Однако этот метод не позволяет эффективно разделить пики насыщенных и ненасыщенных фторуглеродов, и идентификация возможна только по характеристическим ионам: для насыщенных это m/z 69, 119, 169, 219, для ненасыщенных – m/z 81, 131, 181, 231.

Для анализа низкомолекулярных политетрафторэтиленов возможно использование варианта Пи-ГХ/МС при работе масс-спектрометра в режиме отрицательной химической ионизации с использованием газов-реагентов метана и изобутана. В этом варианте разделение не становится лучше, но получается зарегистрировать масс-спектры с большим значением m/z . Наиболее подходящим методом анализа низкомолекулярных политетрафторэтиленов является многомерная газовая хроматография. Получаются хроматограммы с разрешением, при котором каждый пик соответствует только одному соединению, что позволяет идентифицировать практически каждый компонент.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Drobny J.G., Ebnesajjad S. Technology of fluoropolymers: a concise handbook. CRC Press, 2023. 327 p.
2. Логинов Б.А. Удивительный мир полимеров. М., 2009. 168 с.
3. Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе. М.: Нефть и Газ: РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, 2009. 31 с.
4. Бузник В.М. Новые наноразмерные и микроразмерные объекты на основе политетрафторэтилена // Рос. нанотехнологии. 2009. Т. 4, № 11/12. С. 35–41.
5. Бузник В.М. Фторполимерные материалы. Томск: Изд-во науч.-тех. лит., 2017. 600 с.
6. Игнатьева Л.Н., Машенко В.А., Горбенко О.М., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимеры. Строение, термические свойства // Хим. физика. 2023. Т. 42, № 11. С. 23–38.
7. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer // Chem. Rev. 2019. Vol. 119, No. 3. P. 1763–1805.
8. Tuminello W.H., Dee G.T. Thermodynamics of poly (tetrafluoroethylene) solubility // Macromolecules. 1994. Vol. 27, No. 3. P. 669–676.
9. Ольхов Ю.А., Аллаяров С.Р., Диксон Д.А. Молекулярно-топологическое строение γ -облученного политетрафторэтилена // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46, №. 6. С. 476–476.
10. Хатилов С.А. и др. Исследование надмолекулярной структуры ПТФЭ с использованием двухстадийного химического травления поверхности // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2015. № 11. С. 72–83.
11. Puts G., Crouse P., Ameduri B. Thermal degradation and pyrolysis of polytetrafluoroethylene // Handbook of Fluoropolymer Science and Technology. 2014. P. 81–104.
12. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons // J. Org. Chem. 1962. Vol. 27, No. 10. P. 3425–3430.
13. Coleman W.E. et al. The Identification of Toxic Compounds in the Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene (PTFE) // Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 1968. Vol. 29, No. 1. P. 33–40.
14. Ellis D.A. et al. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment // Nature. 2001. Vol. 412, No. 6844. P. 321–324.
15. Simon C.M., Kaminsky W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis // Polym. Degrad. Stab. 1998. Vol. 62, N 1. P. 1–7.
16. Lonfei J., Jingling W., Shuman X. Mechanisms of pyrolysis of fluoropolymers // Journal of Analytical and Applied Pyrolysis. 1986. Vol. 10, No. 2. P. 99–106.
17. Ajeti A.D., Vyas S. Gas phase product evolution during high temperature pyrolysis of PTFE: Development of ReaxFF simulation protocol // Chem. Eng. J. A. 2024. Vol. 19. 100622.
18. Van Duin A.C.T. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons // J. Phys. Chem. A. 2001. Vol. 105, No. 41. P. 9396–9409.

19. Morisaki S. Simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography of fluorocarbon polymers // *Thermochim. Acta*. 1978. Vol. 25, No. 2. P. 171–183.
20. Meissner E., Wróblewska A., Milchert E. Technological parameters of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene // *Polym. Degrad. Stab.* 2004. Vol. 83, No. 1. P. 163–172.
21. Tao J. et al. Reactivity and reaction mechanism of Al-PTFE mechanically activated energetic composites // *FirePhysChem*. 2021. Vol. 1, No. 2. P. 123–128.
22. Purser D.A. Recent developments in understanding the toxicity of PTFE thermal decomposition products // *Fire Mater.* 1992. Vol. 16, No. 2. P. 67–75.
23. Warheit D.B. et al. Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity: effect of filters, combustion method, and aerosol age // *Exp. Mol. Pathol.* 1990. Vol. 52, No. 3. P. 309–329.
24. De Vega R.G. et al. Studying the degradation of bulk PTFE into microparticles via SP ICP-MS: a systematically developed method for the detection of F-containing particles // *J. Anal. At. Spectrom.* 2024. Vol. 39, No. 8. P. 2030–2037.
25. Sullivan G.L. et al. Detection of trace sub-micron (nano) plastics in water samples using pyrolysis-gas chromatography time of flight mass spectrometry (PY-GC/ToF) // *Chemosphere*. 2020. Vol. 249. P. 126–179.
26. Skedung L., Savvidou E., Schellenberger S. et al. Identification and quantification of fluorinated polymers in consumer products by combustion ion chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry // *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2024. Vol. 26. P. 82–93.
27. Цветников А.К. Энерго- и ресурсосберегающие материалы на основе ультрадисперсного низкомолекулярного политетрафторэтилена // *Вестн. ДВО РАН*. 2021. № 5. С. 93–108.
28. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для определения состава ФОРУМа и его фракций // *Вестн. ДВО РАН*. 2011. № 5. С. 72–75.
29. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Использование пиролитической хромато-масс-спектрометрии для идентификации нанодисперсных фторполимерных материалов // *Вестн. ДВО РАН*. 2013. № 5. С. 39–43.
30. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Цветников А.К. Применение химической ионизации для изучения масс-спектрометрической фрагментации низкомолекулярных политетрафторэтиленов // *Полимеры в науке и технике: Всероссийская научная Интернет-конференция с международным участием: материалы конференции (Казань, 10 июня 2014 г.)*. Казань, 2014. С. 43–48.
31. Руднев В.С., Ваганов-Вилькин А.А., Цветников А.К., Недозоров П.М., Яровая Т.П., Курявый В.Г., Дмитриева Е.Э., Кириченко Е.А. Некоторые характеристики композитных политетрафторэтилен-оксидных покрытий на сплаве алюминия // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2015. Т. 51, № 1. С. 79–93.
32. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Yarovaya T.P., Pavlov A.D. Polytetrafluoroethylene-oxide coatings on aluminum alloys // *Surf. Coat. Technol.* 2016. Vol. 307. P. 1249–1254.
33. Vaganov-Vil'kins A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Kostin V.I., Lukiyanichuk I.V. IR and Py-GC/MS investigation of composite PTFE/PEO coatings on aluminum // *Mater. Chem. Phys.* 2019. Vol. 221. P. 436–446.
34. Павлов А.Д., Суховерхов С.В., Прокуда Н.А. Применение пиролитической хромато-масс-спектрометрии и многомерной газовой хроматографии для исследования низкомолекулярного политетрафторэтилена // *Химическая наука: современные достижения и историческая перспектива: I Всероссийская научная интернет-конференция с международным участием: материалы конф. (Казань, 29 марта 2013 г.)*. Казань: ИП Синяев Д.Н., 2013. С. 118–120.

REFERENCES

1. Drobny J.G., Ebnesajjad S. *Technology of fluoropolymers: a concise handbook*. CRC Press; 2023. 327 p.
2. Loginov B.A. *Udivitel'nyi mir ftorpolimerov*. 2-e izd, dopolnennoe. Moscow; 2009. 168 s. (In Russ.).
3. Buznik V.M. *Ftorpolimernye materialy: primeneniye v neftegazovom komplekse*. Moscow: Neft' i Gaz: RGU Nefti i Gaza im. I.M. Gubkina; 2009. 31 s. (In Russ.).
4. Buznik V.M. *Novye nanorazmernye i mikrorazmernye ob'ekty na osnove politetraftorehtilena*. *Ros. Nanotechnologii*. 2009;4(11/12):35–41. (In Russ.).
5. Buznik V.M. *Ftorpolimernye materialy*. Tomsk; 2017. 600 s. (In Russ.).

6. Ignat'eva L.N., Mashchenko V.A., Gorbenco O.M., Buznik V.M. Nizkomolekulyarnye ftoropolimery. Stroenie, termicheskie svoistva. *Khim. Fizika*. 2023;42(11):23–38. (In Russ.).
7. Puts G.J., Crouse P., Ameduri B.M. Polytetrafluoroethylene: synthesis and characterization of the original extreme polymer. *Chem. Rev.* 2019;119(3):1763–1805.
8. Tuminello W.H., Dee G.T. Thermodynamics of poly(tetrafluoroethylene) solubility. *Macromolecules*. 1994;27(3):669–676.
9. Ol'khov Yu.A., Allayarov S.R., Dikson D.A. Molekulyarno-topologicheskoe stroenie γ -obluchennogo politetraforehtilena. *Khimiya Vysokikh Ehnergii*. 2012;46(6):476–476. (In Russ.).
10. Khatipov S.A. et al. Issledovanie nadmolekulyarnoi struktury PTFE s ispol'zovaniem dvukhstadiinogo khimicheskogo travleniya poverkhnosti. *J. Surf. Invest.: X-Ray, Synchrotron Neutron Tech.* 2015;(11):72–83. (In Russ.).
11. Puts G., Crouse P., Ameduri B. Thermal degradation and pyrolysis of polytetrafluoroethylene. *Handbook of Fluoropolymer Science and Technology*. 2014:81–104.
12. Errede L.A. The Application of Simple Equations for Calculating Bond Dissociation Energies to Thermal Degradation of Fluorocarbons. *J. Org. Chem.* 1962;27(10):3425–3430.
13. Coleman W.E. et al. The Identification of Toxic Compounds in the Pyrolysis Products of Polytetrafluoroethylene (PTFE). *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.* 1968;29(1):33–40.
14. Ellis D.A. et al. Thermolysis of fluoropolymers as a potential source of halogenated organic acids in the environment. *Nature*. 2001;412(6844):321–324.
15. Simon C.M., Kaminsky W. Chemical recycling of polytetrafluoroethylene by pyrolysis. *Polym. Degrad. Stab.* 1998;62(1):1–7.
16. Lonfei J., Jingling W., Shuman X. Mechanisms of pyrolysis of fluoropolymers. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 1986;10(2):99–106.
17. Ajeti A.D., Vyas S. Gas phase product evolution during high temperature pyrolysis of PTFE: Development of ReaxFF simulation protocol. *Chem. Eng. J. A*. 2024;19. 100622.
18. Van Duin A.C.T. et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *J. Phys. Chem. A*. 2001;105(41):9396–9409.
19. Morisaki S. Simultaneous thermogravimetry-mass spectrometry and pyrolysis-gas chromatography of fluorocarbon polymers. *Thermochim. Acta*. 1978;25(2):171–183.
20. Meissner E., Wróblewska A., Milchert E. Technological parameters of pyrolysis of waste polytetrafluoroethylene. *Polym. Degrad. Stab.* 2004;83(1):163–172.
21. Tao J. et al. Reactivity and reaction mechanism of Al-PTFE mechanically activated energetic composites. *FirePhyChem*. 2021;1(2):123–128.
22. Purser D.A. Recent developments in understanding the toxicity of PTFE thermal decomposition products. *Fire Mater*. 1992;16(2):67–75.
23. Warheit D.B. et al. Attenuation of perfluoropolymer fume pulmonary toxicity: effect of filters, combustion method, and aerosol age. *Exp. Mol. Pathol.* 1990;52(3):309–329.
24. De Vega R.G. et al. Studying the degradation of bulk PTFE into microparticles via SP ICP-MS: a systematically developed method for the detection of F-containing particles. *J. Anal. At. Spectrom.* 2024;39(8):2030–2037.
25. Sullivan G.L. et al. Detection of trace sub-micron (nano) plastics in water samples using pyrolysis-gas chromatography time of flight mass spectrometry (PY-GCToF). *Chemosphere*. 2020;249. 126179.
26. Skedung L., Savvidou E., Schellenberger S. et al. Identification and quantification of fluorinated polymers in consumer products by combustion ion chromatography and pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry. *Environ. Sci.: Processes Impacts*. 2024;26:82–93.
27. Tsvetnikov A.K. Ehnergo- i resursoberegayushchie materialy na osnove ul'tradispersnogo nizkomolekulyarnogo politetraforehtilena. *Vestnik of the FEB RAS*. 2021;(5):93–108. (In Russ.).
28. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Ispol'zovanie piroliticheskoi khromatomass-spektrometrii dlya opredeleniya sostava FORUMa i ego fraksii. *Vestnik of the FEB RAS*. 2011;(5):72–75. (In Russ.).
29. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Ispol'zovanie piroliticheskoi khromatomass-spektrometrii dlya identifikatsii nanodispersnykh ftoropolimernykh materialov. *Vestnik of the FEB RAS*. 2013;(5):39–43. (In Russ.).
30. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Tsvetnikov A.K. Primenenie khimicheskoi ionizatsii dlya izucheniya mass-spektrometricheskoi fragmentatsii nizkomolekulyarnykh politetraforehtilenov. In: *Polimery v nauke*

i tekhnike: Vserossiiskaya nauchnaya Internet-konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem: materialy konferentsii (Kazan', 10 iyunya 2014 g.). Kazan'; 2014. S. 43–48. (In Russ.).

31. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Tsvetnikov A.K., Nedorozov P.M., Yarovaya T.P., Kuryavyi V.G., Dmitrieva E.Eh., Kirichenko E.A. Nekotorye kharakteristiki kompozitnykh politetraforehtilen-oksidnykh pokrytii na splave alyuminiya. *Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov*. 2015;51(1):79–93. (In Russ.).

32. Rudnev V.S., Vaganov-Vil'kins A.A., Yarovaya T.P., Pavlov A.D. Polytetrafluoroethylene-oxide coatings on aluminum alloys. *Surf. Coat. Technol.* 2016;307:1249–1254.

33. Vaganov-Vil'kins A.A., Rudnev V.S., Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Kostin V.I., Lukiyanichuk I.V. IR and Py-GC/MS investigation of composite PTFE/PEO coatings on aluminum. *Mater. Chem. Phys.* 2019;221:436–446.

34. Pavlov A.D., Sukhoverkhov S.V., Prokuda N.A. Primenenie piroliticheskoi khromatomass-spektrometrii i mnogomernoi gazovoi khromatografii dlya issledovaniya nizkomolekulyarnogo politetraforehtilena. In: *Khimicheskaya nauka: sovremennye dostizheniya i istoricheskaya perspektiva*: I Vserossiiskaya nauchnaya internet-konferentsiya s mezhdunarodnym uchastiem: materialy konf. (Kazan', 29 marta 2013 g.). Kazan': IP Sinyaev D.N.; 2013. S. 118–120. (In Russ.).