

УДК 541(64+15):535.37

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЙ И ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО γ -ОБЛУЧЕНИЮ ВБЛИЗИ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ

© 2006 г. С. А. Хатипов, Р. Н. Нурмухаметов, Д. И. Селиверстов, А. М. Сергеев

Государственный научный центр Российской Федерации

Федеральное государственное унитарное предприятие

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”

105064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 29.03.2005 г.

Принята в печать 17.08.2005 г.

Получен радиационно модифицированный ПТФЭ, обладающий интенсивной флуоресценцией в видимом спектральном диапазоне. Радиационное модифицирование проводили γ -квантами ^{60}Co при 330°C, дозе 0.2 МГр и давлении атмосферного воздуха в интервале 10⁻³–100 мм рт. ст. Исследованы спектры флуоресценции и оптического поглощения пленочных образцов (95 мкм), облученных в указанных условиях. Выявлена важная роль молекулярного кислорода в радиационно-химических процессах, приводящих к образованию и накоплению флуоресцирующих структур. Определены спектральные характеристики четырех наиболее ярко флуоресцирующих центров. Сделан вывод о том, что за флуоресценцию ответственны полиеновые системы π -связей $-\text{CF}_2-(\text{CF}=\text{CF})_n-\text{CF}_2-$ ($n = 4-11$) в трансформе. Предложена схема радиационно-химических превращений, приводящих к образованию π -сопряженных структур.

Радиационно-химическое модифицирование полимеров широко используется с целью получения новых материалов с улучшенным или уникальным комплексом свойств. Хорошо известными примерами эффективного использования радиационно-химического модифицирования полимеров являются вулканизация каучуков; модифицирование кабельной изоляции; производство термоусаживаемых изделий, полимерных мембран, ядерных фильтров; радиационная прививочная полимеризация с целью получения материалов с улучшенной адгезией, биосовместимостью и т.д. [1–3].

В последние годы значительно возрос интерес к радиационному модифицированию ПТФЭ в состоянии расплава [4–11].

Указанный полимер нашел широкое практическое применение благодаря присущему ему комплексу физико-химических свойств: высокой химической, термической и биологической стойкости; диэлектрическим, антифрикционным и антиадгезионным свойствам; низкой теплопроводности в сочетании с хорошими вязкоупругими

E-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru (Хатипов Сергей Амирджанович).

свойствами в области низких температур и т.д. К числу недостатков ПТФЭ относятся высокая ползучесть, хладотекучесть, низкая износостойкость и чрезвычайно низкая радиационная стойкость. Для улучшения таких характеристик использовались физико-химические способы модифицирования, основанные на создании композитов (графито-, металло- и волоконно-наполненных фторопластов) и сополимеров тетрафторэтилена с другими перфторсоединениями [12, 13]. Эти способы позволили получить ряд новых материалов, но все они уступают ПТФЭ по комплексу свойств. Попытки разработать радиационный способ модифицирования ПТФЭ долгое время оказывались безрезультатными.

Первые систематические исследования по воздействию ионизирующего излучения на ПТФЭ были проведены в середине прошлого столетия [14–17]. Выяснилось, что воздействие γ -излучения при комнатной температуре инициирует процесс деструкции полимера, приводя к быстрому падению ММ. Также было установлено, что облучение полимера в расплавленном состоянии при 360–380°C приводит к его деполимеризации.

По мере накопления экспериментальных данных появились свидетельства того, что воздействие ионизирующего излучения на ПТФЭ в состоянии расплава при определенных условиях инициирует в полимере не только деструкцию, но и другие процессы. В работе [16] было замечено, что механические свойства полимера, облученного при 350°C электронным пучком, незначительно отличаются от свойств необлученного полимера, тогда как при той же дозе облучения при 30°C ПТФЭ полностью утрачивает эластичность. Аномальное изменение физико-механических характеристик ПТФЭ после γ -облучения в вакууме при 350°C было обнаружено в работах [18, 19]. Выявленные особенности позволили авторам [18] предположить, что облучение ПТФЭ при температурах, несколько превышающих температуру плавления кристаллической фазы (327°C), инициирует процессы образования поперечных химических связей (сшивок) в полимере. Возможность поперечной сшивки полимерных цепей в ПТФЭ, облученном при температурах, близких к температуре плавления, обсуждалась также в работе [20].

Систематические исследования радиационно-химических процессов в ПТФЭ в состоянии расплава были проведены в последнее десятилетие [4–11]. В работах [7, 8] показано, что облучение ПТФЭ в расплаве в интервале 330–340°C 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 [7–11] связывают с радиационно-химическим сшиванием полимерных цепей.

Химические превращения и изменения свойств ПТФЭ, вызываемые действием ионизирующего излучения при температурах выше точки его плавления, изучались методами ИК-спектроскопии [4–6, 11], ЭПР [9], ЯМР [10, 20], термогравиметрии [6], ДСК и рентгеноструктурного анализа [6, 7, 18, 19]. Получены надежные доказательства образования в облученном ПТФЭ разветвлений цепи ($-CF<$), боковых ответвлений $>CF-CF_3$, концевых групп $-CFO$, двойных связей ($-FC = CF-$, $-CF = CF_2$), а также значительного увеличения концентрации концевых групп $-CF_3$ [4–6, 10]. Недавно нами было обнаружено, что радиационно модифицированный в расплаве ПТФЭ обнаруживает

флуоресцентные свойства [21]. Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому и спектрально-люминесцентному анализу этого явления.

В задачи исследования входило выявление факторов, способствующих появлению флуоресцентного свойства у радиационно модифицированного ПТФЭ, определение спектральных характеристик поглощения и флуоресценции образовавшихся оптических центров испускания и идентификация строения флуоресцирующих структур.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления образцов использовали стандартную пленку ПТФЭ марки Ф-4 ЭО с толщиной 50 мкм, плотностью 2.20 г/см³ и $M = (5-10) \times 10^6$. Исходная пленка обладает одноосной ориентацией полимерных цепей, для снятия которой проводили термообработку образцов в вакууме (10⁻³ мм рт. ст.) при 340°C в течение 1 ч. После термоусадки толщина образцов увеличивалась до 95 мкм. Приготовленные таким образом образцы помещали в стеклянные ампулы и затем откачивали до 10⁻³ мм рт. ст.

Известно, что вакуумирование полимерных образцов при давлении 10⁻³–10⁻⁵ мм рт. ст. и комнатной температуре не позволяет избавиться от примеси молекулярного кислорода, растворенного в объеме полимера. Для более полного его удаления требуется проводить откачуку либо очень продолжительное время, либо при максимально возможной температуре. Наличие примеси кислорода существенно влияет на радиационно-химические процессы в полимерах, особенно этот эффект выражен в ПТФЭ (выход радикалов в присутствии кислорода увеличивается в десятки раз) [22]. С целью удаления примеси кислорода проводили откачуку образцов в состоянии расплава при 380°C. Для сравнительного анализа изучали также образцы, подвергнутые откачке только при комнатной температуре и имеющие примесь растворенного кислорода.

Исследованы две серии образцов, отличающихся способом приготовления. Образцы первой серии (таблица, образцы 1–4) откачивали при комнатной температуре и давлении 10⁻³ мм рт. ст. в течение 1–2 ч, после чего ампулы с образцами 2,

3 и 4 наполняли атмосферным воздухом до давления 10^{-1} , 1 и 100 мм рт. ст. соответственно. Образцы второй серии (образцы 5–8) откачивали при температуре 380°C и давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 1 ч. Затем ампулы с образцами 6, 7 и 8 после их охлаждения до комнатной температуры также наполняли атмосферным воздухом до давления 10^{-1} , 1 и 100 мм рт. ст.

Ампулы с образцами облучали на γ -источнике ^{60}Co в термостабилизируемой камере при 330°C. Мощность поглощенной дозы составляла 0.01 МГр/ч. Образцы облучали до поглощенной дозы 0.2 МГр.

Спектральные исследования проводили при комнатной температуре на приборах фирмы "Perkin-Elmer". Спектры испускания и возбуждения люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре (модель LS-5), а спектры поглощения на спектрофотометре "Lambda-9".

В связи с наличием диффузного рассеяния спектры поглощения пленок ПТФЭ регистрировали с помощью интегрирующей сферы. Для уменьшения искажающего действия рассеянного света при измерении спектров флуоресценции и возбуждения флуоресценции исследуемые образцы погружали в дистиллированную воду, которая выполняла роль иммерсионной среды. Дополнительно к этому использовали светофильтры, что позволило более полно устраниить действие фактора рассеяния. Спектры флуоресценции корректировали на спектральную чувствительность прибора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Радиационное модифицирование пленок 1–8 при температуре 330°C и дозе 0.2 МГр приводит к визуально наблюдаемым изменениям (таблица). По сравнению с исходными пленками, имеющими "молочный" цвет за счет значительной доли диффузной составляющей в отраженном свете, все облученные пленки становятся более прозрачными (доля диффузной составляющей значительно уменьшается). При этом часть пленок приобретает окраску от светло-серого (образцы 1, 6 и 7) до светло-коричневого (образец 3). Пленки 4 и 8 окраски не имеют.

В УФ-свете с длиной волны 365 нм пленки 1–3 обладают яркой светло-желтой флуоресценцией,

характеристика пленочных образцов ПТФЭ, подвергнутых радиационному модифицированию при температуре 330°C, дозе 0.2 МГр и различном остаточном давлении атмосферного воздуха

Образец, №	Давление воздуха, мм рт. ст.	Цвет пленки после облучения	Характер флуоресценции
1	10^{-3}	Светло-серый	Интенсивная
2	10^{-1}	Светло-коричневый	"
3	1	"	"
4	100	Нет	Очень слабая
5	10^{-3}	Светло-серый	"
6	10^{-1}	"	"
7	1	"	Нет
8	100	Нет	"

Примечание. С целью удаления растворенного в объеме полимера молекулярного кислорода образцы 5–8 выдержаны в вакууме при температуре 380°C и давлении 10^{-3} мм рт. ст. в течение 1 ч.

хорошо наблюдаемой визуально, пленки 4–6 обнаруживают очень слабое свечение, пленки 7 и 8 не флуоресцируют. Появление окраски и флуоресцентных свойств у радиационно модифицированного ПТФЭ указывает на образование в нем фрагментов полимерной цепи с системой сопряженных π -связей.

Как видно из таблицы, появление окраски и флуоресценции у модифицированных пленок определенно связаны со следами растворенного в объеме полимера молекулярного кислорода. Первая серия образцов (образцы 1–3), вакуумированных при комнатной температуре и содержащих растворенный в полимере кислород, характеризуется яркой флуоресценцией. Повышение концентрации кислорода при увеличении давления воздуха в ампуле до 100 мм рт. ст. (образец 4) приводит к ее значительному ослаблению и потере цвета. Образцы второй серии, откаченные при высокой температуре, характеризуются либо очень слабой флуоресценцией и окраской (образцы 5–7), либо полным их отсутствием при давлении 100 мм рт. ст. (образец 8).

Таким образом, фактором, способствующим протеканию радиационно-химических процессов образования и накопления флуоресцирующих фрагментов с системой сопряженных π -связей, является наличие в полимере следов растворен-

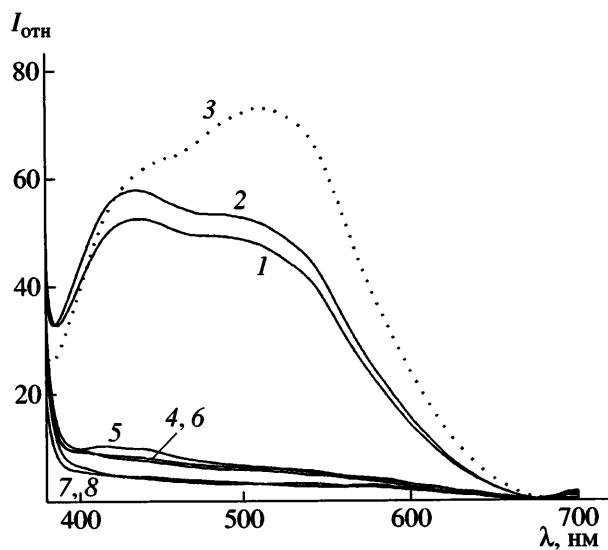


Рис. 1. Спектры флуоресценции образцов ПТФЭ при возбуждении светом с длиной волны $\lambda = 365$ нм. Номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

ногого кислорода и облучение в условиях вакуума при остаточном давлении 10^{-3} – 1 мм рт. ст.

Для выявления спектральных характеристик образовавшихся флуоресцирующих структур были изучены спектры испускания при возбуждении УФ-светом разной длины волн в диапазоне 300–450 нм и спектры возбуждения флуоресценции на разной длине волн регистрации сигнала флуоресценции. Кроме того, было проведено синхронное сканирование длины волн возбуждения λ_v и волн флуоресценции $\lambda_{\text{фл}}$ с интервалом $\Delta\lambda = \lambda_v - \lambda_{\text{фл}} = 20$ нм. Спектр синхронного сканирования регистрировали в шкале λ_v .

На рис. 1 приведены спектры флуоресценции, возбуждаемой светом с длиной волны 365 нм, для образцов 1–6. При регистрации флуоресценции мутных образцов их спектры обычно искажают рассеянный свет. Для учета влияния этого фактора было зарегистрировано спектральное распределение рассеянного света нефлуоресцирующих образцов 7, 8 (рис. 1, кривые 7 и 8). Из рис. 1 видно, что рассеянный свет не оказывает заметного влияния на спектры флуоресценции образцов 1–3, поскольку интенсивность флуоресценции намного больше, чем интенсивность рассеянного света. В случае спектров слабо флуоресцирующих образцов 4–6 рассеянный свет составляет около 50% от интенсивности наблюдаемых спектральных кривых.

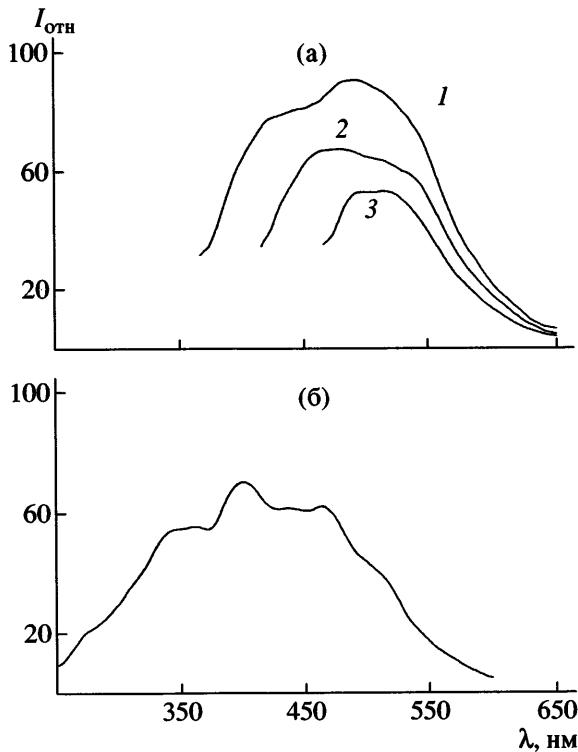


Рис. 2. Спектры флуоресценции при возбуждении светом с длиной волн 350 (1), 400 (2) и 450 нм (3) (а) и синхронный спектр возбуждения флуоресценции при $\Delta\lambda = 20$ нм (б) для образца 3.

Сопоставление спектров ярко флуоресцирующих образцов 1–3 позволяет предположить, что они представляют собой суперпозицию двух полос испускания, обусловленных двумя оптическими центрами, возбуждаемыми при $\lambda = 365$ нм. Коротковолновая полоса с максимумом при 430 нм более интенсивна в спектрах образцов 1 и 2, тогда как в спектре образца 3 наиболее интенсивной является вторая полоса с максимумом при 520 нм.

Спектры флуоресценции образца 3, полученные с применением разной длины волн возбуждения 350, 400 и 450 нм, начинаются соответственно от 375, 410 и 470 нм (рис. 2а), что свидетельствует об образовании в нем набора флуоресцирующих оптических центров.

Выявить спектральные различия образовавшихся в ПТФЭ центров испускания облегчают синхронные спектры возбуждения флуоресценции. На рис. 2б приведен такой спектр для образца 3. Он представляет собой широкую полосу с несколькими максимумами, расположенной в области 300–600 нм. Вид спектра подтверждает вывод о том, что в радиационно модифицированном

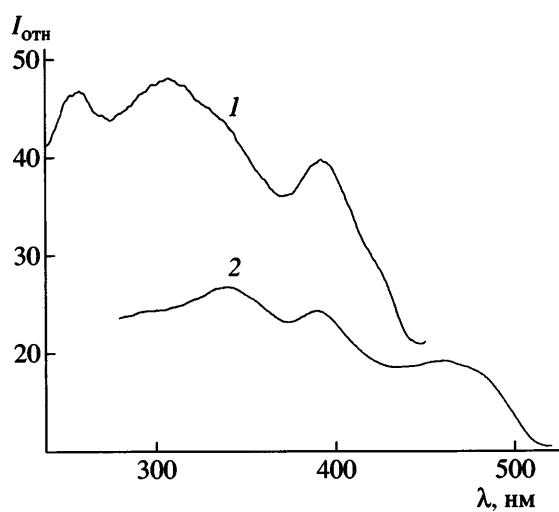


Рис. 3. Спектры возбуждения образца 3 при регистрации сигнала флуоресценции на длине волн 460 (1) и 535 нм (2).

ПТФЭ образуется широкий набор флуоресцирующих структур. Максимумы в рассматриваемом спектре соответствуют ярко флуоресцирующим структурам. Из спектров возбуждения флуоресценции (рис. 3) удается определить максимумы полос поглощения ярко флуоресцирующих структур.

Анализ всей совокупности полученных спектральных данных приводит к выводу о том, что в исследованных модифицированных образцах сформировалось несколько типов оптических центров испускания. Нами было выделено четыре наиболее ярко флуоресцирующих оптических центра. Ниже приведены максимумы полос поглощения, определенные по спектрам возбуждения, и максимумы полос флуоресценции этих спектров.

Оптический центр	I	II	III	IV
$\lambda_{\text{погл, нм}}$	300	345	390	470
$\lambda_{\text{исп, нм}}$		375–390	425–440	510–525

Разумно предположить, что возникшие при радиационном модифицировании ПТФЭ в расплаве флуоресцирующие центры представляют собой полиеновые структуры с разным числом сопряженных двойных связей. В пользу высказанного предположения свидетельствует тот факт, что выявленные флуоресцирующие структуры не обнаруживают фосфоресценции при охлаждении образцов до 77 К. Отсутствие фосфоресценции является характерным признаком для со-

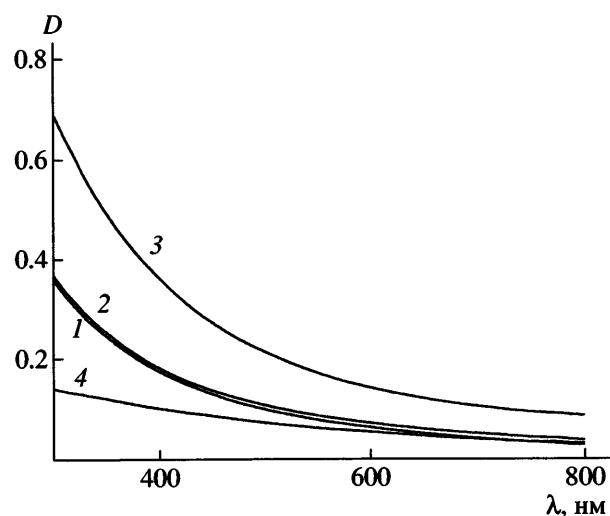


Рис. 4. Спектры поглощения образцов 1 (1), 2 (2), 3 (3) и 5 (4). D — оптическая плотность.

пряженных структур цепочечного строения, к каковым относятся полиены. В то же время многие циклические структуры с π -системой обладают как флуоресценцией, так и фосфоресценцией [23].

Подходящими модельными соединениями для рассматриваемых сопряженных структур могут служить алкилполиены с общей формулой $\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}=\text{CH})_n-\text{CH}_3$. Максимумы их полос поглощения смещаются в область больших длин волн по мере роста числа n [24]:

n	4	5	6	8	10	11
$\lambda, \text{ нм}$	299	326	352	395	432	453

На основании этих данных можно оценить число двойных связей в выявленных оптических центрах: $n = 3$ (I), 5–6 (II), 8 (III) и 10–11 (IV).

Спектры поглощения образцов 1–3 и 5 (рис. 4) представляют собой кривые, ординаты которых монотонно уменьшаются по мере увеличения длины волны. Отсутствие максимумов на спектральных кривых указывает на то, что число оптических центров поглощения гораздо больше числа центров флуоресценции. Большинство поглощающих центров либо слабо флуоресцирует, либо не флуоресцирует вовсе. В роли последних могут выступать те полиеновые фрагменты, у которых одна или более двойных связей имеют *циклическую* конфигурацию. Известно, что такие структуры не флуоресцируют. Из рис. 4 видно, что больше всего сопряженных структур образовалось в

образце 3. Учитывая, что мольный коэффициент экстинкции ε полос поглощения модельных алкилполиенов порядка 80000 (при $n = 4$) и 140000 л/моль см (при $n = 11$), можно оценить концентрацию образовавшихся в ПТФЭ сопряженных структур со значениями n в интервале 4–11. В среднем она составляет $(2\text{--}8) \times 10^{-4}$ моль/л.

Обратимся к вопросу о механизме формирования сопряженных структур. Известно, что основными первичными продуктами радиолиза ПТФЭ являются концевые ($\cdot\text{CF}_2-\text{CF}_2-$) и серединные ($-\text{CF}_2-\cdot\text{CF}-\text{CF}_2-$) фторалкильные макрорадикалы, образующиеся в результате отрыва атомов фтора и разрыва полимерных цепей. Соотношение выходов концевых и серединных радикалов составляет приблизительно 10:1 при суммарном радиационно-химическом выходе около 0.1 (1/100 эВ). В присутствии молекулярного кислорода доминирующим процессом является образование концевых ($-\text{CF}_2-\text{CFOO}\cdot$) и серединных ($-\text{CF}_2-\text{CFOO}\cdot-\text{CF}_2-$) пероксидных макрорадикалов с соотношением выходов, близким к 1 : 1, и суммарным выходом, в десятки раз большим, чем выход фторалкильных радикалов [17, 22].

Фторалкильные и пероксидные радикалы в ПТФЭ при комнатной температуре имеют очень большие времена жизни, а их термический распад наиболее эффективно протекает в интервале 100–200°C. Основными продуктами термического распада фторалкильных и пероксидных радикалов являются концевые двойные связи $-\text{CF}=\text{CF}_2$, концевые группы $-\text{CF}_3$ и $-\text{CFO}$, низкомолекулярные газообразные продукты CF_2O , CO , CO_2 и перфторалкены.

В реакциях диспропорционирования концевых макрорадикалов образуются концевые двойные связи и концевые группы $-\text{CF}_3$, а в реакциях атомарного фтора с серединными и концевыми радикалами – серединные и концевые двойные связи, молекулярный фтор и фторметан [17, 22].

Таким образом, ясно, что при облучении ПТФЭ всегда происходит накопление двойных связей, причем при повышенных температурах (за счет термического распада радикалов) и в присутствии кислорода (вследствие увеличения суммарного выхода радикалов) выход одиночных (изолированных) концевых и серединных двойных связей значительно увеличивается.

Изолированные двойные связи могут выступать в качестве “зародышей” полиеновых структур. Действительно, хорошо известно, что алкильные радикалы легко превращаются в аллильные вследствие миграции свободной валентности и ее стабилизации вблизи двойной связи [22, 25]. Этот механизм обеспечивает локализацию процесса накопления ненасыщенности в пределах выделенного участка полимерной цепи, результатом чего является образование полиеновых структур. Накопление таких 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 [22, 26]. Отжиг облученных фторсодержащих полимеров (ПВФ, ПВДФ, сополимеров этилена с перфторалкенами и других), как и углеводородных полимеров (ПЭ, ПВА и т.д.), приводит к накоплению полиенов [27]. Образование полиенов в частично фторированных полимерах облегчается высокой вероятностью пиролитического и радиационно-индукционного отщепления соседних атомов водорода и фтора с образованием свободной молекулы HF и двойной связи в основной цепи [27].

По сравнению с углеводородными и частично фторированными полимерами константы скорости реакций передачи валентности для ПТФЭ должны быть значительно ниже ввиду более высокой прочности связи C–F, чем C–C и связей C–H [17, 28]. Поэтому нагревание ПТФЭ, облученного при комнатной температуре, приводит преимущественно к его дальнейшей деструкции за счет термического распада фторалкильных радикалов в области 100–200°C [22]. Превращения алкильных радикалов в аллильные и тем более образования полиенов не наблюдается. Вместе с тем очевидно, что с повышением температуры вероятность миграции свободной валентности к двойной связи будет увеличиваться. Особенно это относится к межмолекулярным процессам, связанным с переносом валентности за счет диффузии низкомолекулярных продуктов радиолиза. В состоянии расплава газопроницаемость ПТФЭ значительно возрастает [17], и можно ожидать, что реакции передачи валентности в результате диффузии активных частиц будут конкурировать с процессами мономолекулярной гибели фторалкильных радикалов и их окисления при наличии

примеси кислорода. Тогда, с одной стороны, наличие кислорода вызывает увеличение концентрации изолированных двойных связей, способствующих образованию полиенов, и, с другой стороны, избыточное содержание кислорода приводит к реакциям обрыва роста цепи сопряжения за счет окисления радикалов.

Именно такая зависимость флуоресценции от содержания кислорода была установлена экспериментально. Образцы ПТФЭ, облучаемые в условиях избыточного содержания кислорода (при атмосферном давлении), независимо от температуры облучения и поглощенной дозы не приобретают окраски (оптическое поглощение изолированных двойных связей, накапливаемых в этих условиях, находится в УФ-области). Оптимальное сочетание экспериментальных условий для накопления флуоресцирующих структур реализуется в образцах 1–3. Увеличение содержания кислорода в образце 4, по сравнению с образцами 1–3, приводит к значительному ослаблению флуоресценции за счет обрыва роста цепи сопряжения. Уменьшение содержания кислорода в образцах 5–7 по сравнению с образцами 1–3, также вызывает ослабление флуоресценции, но по другой причине, связанной с общим снижением выхода парамагнитных центров и, следовательно, изолированных двойных связей, способствующих рождению цепей сопряжения.

Таким образом, эффективное образование и накопление фрагментов полимерных цепей с системой сопряженных π -связей в ПТФЭ наблюдается при специфическом сочетании условий облучения: температуры, концентрации кислорода в объеме полимера и поглощенной дозы. По-видимому, именно с этой особенностью связано то, что до сих пор не удавалось выявить в ПТФЭ возможность образования π -сопряженных полиеновых структур.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987.
2. Кабанов В.Я. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 1. С. 3.
3. Кабанов В.Я. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 9. С. 861.
4. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // Rad. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 3. P. 317.
5. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. № 6. P. 1571.
6. Lappan U., Geißler U., Haußler L., Jehnichen D., Pompe G., Lunkwitz K. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 185. № 1–4. P. 178.
7. Oshima A., Tabata Y., Kudoh H., Seguchi T. // Rad. Phys. Chem. 1995. V. 45. № 2. P. 269.
8. Oshima A., Ikeda S., Seguchi T., Tabata Y. // Rad. Phys. Chem. 1997. V. 49. № 2. P. 279.
9. Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. // Rad. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 1. P. 61.
10. Katoh E., Sugisawa H., Oshima A., Tabata Y., Seguchi T., Yamazaki T. // Rad. Phys. Chem. 1999. V. 54. № 2. P. 165.
11. Tabata Y., Ikeda S., Oshima A. // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B. 2001. V. 185. № 1–4. P. 169.
12. Пугачев А.К., Росляков О.А. Переработка фторопластов в изделия. Л.: Химия, 1987.
13. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981.
14. Карпов В.Л. Сессия Академии наук СССР по мирному использованию атомной энергии. Заседание отделения химических наук. М.: Изд-во АН СССР, 1955. С. 3.
15. Словохотова Н.А. // Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы/Под ред. Пшежецкого С.Я. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
16. Янова Л.П., Таубман А.Б. // Действие ионизирующих излучений на неорганические и органические системы/Под ред. Пшежецкого С.Я. М.: Изд-во АН СССР, 1958.
17. Фторполимеры / Под ред. Уолла Л.: Пер. с англ. под. ред. Куняинца И.Л., Пономаренко В.А. М.: Мир, 1975.
18. Большаякова Н.И., Тихомиров В.С., Серенков В.И., Абрамова И.М. // Высокомолек. соед. Б. 1975. Т. 17. № 8. С. 572.
19. Абрамова И.М., Казарян Л.Г., Большаякова Н.И., Тихомиров В.С. // Высокомолек. соед. Б. 1991. Т. 33. № 1. С. 28.
20. Tutiyama M. // Jpn. J. Appl. Phys. 1972. V. 11. № 10. P. 1542.

21. Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М., Хатипов С.А. // Тез. докл. II Всерос. конф. "Прикладные аспекты химии высоких энергий". М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2004. С. 76.
22. Милинчук В.К., Клинштейн Э.Р., Пиццецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
23. Нурмухаметов Р.Н. Поглощение и люминесценция ароматических соединений. М.: Химия, 1971.
24. Штерн Э., Тимmons К. Электронная абсорбционная спектроскопия в органической химии. М.: Мир, 1974.
25. Радиационная химия макромолекул / Под ред. Додула М.: Пер. с англ. под ред. Финкеля Э.Э. М.: Атомиздат, 1978.
26. Бах Н.А., Ванников А.В., Гришина А.Д. Электропроводность и парамагнетизм полимерных полупроводников. М.: Наука, 1971.
27. Nguyen T. // Macromol. Sci. C. 1985. V. 25. № 2. P. 227.
28. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону: Справочник / Отв. ред. Кондратьев В.Н. М.: Изд-во АН СССР, 1962.

Spectrophotometric and Luminescent Analysis of Polytetrafluoroethylene Treated by γ -Irradiation near the Melting Point

S. A. Khatipov, R. N. Nurmukhametov, D. I. Seliverstov, and A. M. Sergeev

*Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia*

Abstract—Radiation-modified polytetrafluoroethylene (PTFE) that exhibited intense fluorescence in the visible spectral region was prepared. Radiation modification was performed with ^{60}Co γ -rays at 330°C , a dose of 0.2 MGy, and an atmospheric air pressure ranging from 10^{-3} to 100 mmHg. The fluorescence and electronic absorption spectra of film (95 μm) specimens irradiated under the given conditions were studied. An important role of molecular oxygen in radiation-chemical processes responsible for the generation and buildup of fluorescing entities was revealed. The spectral characteristics of the four most intense fluorescent centers were determined. It was concluded that polyene systems of π bonds $-\text{CF}_2-(\text{CF}=\text{CF})_n-\text{CF}_2-$ ($n = 4-11$) in the product are responsible for fluorescence. A scheme of radiation-chemical transformation resulting in π -conjugated structures was proposed.