

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ
РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 539.124.6

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ МИКРОПОР, ВЫЯВЛЯЕМЫЕ МЕТОДОМ
РТЛ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА,
ПОДВЕРГНУТОГО ДЕЙСТВИЮ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО CO₂

© 2020 г. В. В. Густов^а, Э. В. Белоусова^а, В. П. Шантарович^{а, *}, В. Г. Бекешев^а, И. Б. Кевдина^а

^аФедеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (ФИЦ ХФ РАН),
ул. Косыгина д. 4, Москва, 119991 Россия

*E-mail: shant@center.chph.ras.ru

Поступила в редакцию 06.09.2019 г.

После доработки 30.10.2019 г.

Принята к публикации 30.10.2019 г.

DOI: 10.31857/S0023119320020084

Продемонстрировано изменение кривых радиотермолюминесценции (TSL) образцов полигексафторпропилена (PHFP), подвергнутых растрескиванию под действием сверхкритического CO₂. Данные аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов (LTGS) показывают, что при растрескивании возникают микропоры. Однако обнаруженные изменения кривых TSL имеют специфический характер, отличный от обсуждавшегося ранее [1] для микропористых полимеров. Наблюдается усиление свечения в низкотемпературной (80–180 К), а не в высокотемпературной (180–360 К) части кривой высвечивания PHFP, что существенно отличает случай растрескивания от появления в матрице полимера областей так называемой “локальной жесткости”, связываемых обычно с присутствием микропор. Поэтому метод TSL представляется полезным не только для изучения собственно микропористости, но и природы ее возникновения.

Нанопористость, то есть микропоры (размеры пор до 2 нм) и мезопоры (2–50 нм) полимерных мембранных материалов, является важнейшей характеристикой, определяющей их проницаемость и селективность [1–4]. Это, в свою очередь, важно для совершенствования процессов газоразделения и очистки. Поэтому несколько недавних работ было посвящено развитию методов диагностики нанопористости [5–9] полимеров. При этом имелось в виду совместное использование методов аннигиляции позитронов (PALS) и низкотемпературной сорбции газов (LTGS) [10, 11], а также применение метода радиотермолюминесценции (TSL) [5–9]. Особенно в данной работе нас интересовали результаты [8], где исследовалось действие сверхкритического CO₂ на нанопористый полигексафторпропилен (PHFP).

В этой работе методами PALS и LTGS исследуется тот факт, что нанопоры в материале могут быть созданы не только при его синтезе, когда присутствие нанопор коррелирует с областями “локальной жесткости” [12], или на межфазных границах в композите [5], то есть в местах неплотной упаковки полимерных цепей вследствие их малой гибкости, но и при разрывах полимерной матрицы вследствие выхода CO₂, предварительно растворенного в ней в сверхкритическом состоянии. В данном исследовании ставилась задача посмотреть, как созданные таким образом нанопоры в полигексафторпропилене (PHFP) проявятся при исследовании методом TSL. Результат сравнивается с эффектом допирования PHFP микропористым цеолитом SAPO (SiO₂)_x(Al₂O₃)_y(P₂O₅)_z с образованием нанопористой микрогетерогенной структуры.

Для измерения характеристик TSL использовали термолюминограф ТЛГ-68 (Россия), с помощью которого регистрировали кривые люминесценции. Рабочий диапазон температур 80–360 К. Время сканирования по температуре 30 мин. Облучение образцов гамма-квантами проводилось при 80 К. По характеристикам кривых TSL определяли так называемый параметр α (отношение площадей высокотемпературной и низкотемпературной частей кривой высвечивания), коррелирующий с локальной жесткостью полимера [9]. По полученным ранее данным этот параметр симбатно изменялся с изменением пористости.

Результаты измерений представлены на рис. 1а, 1б. Показана зависимость интенсивности свечения радиотермолюминесценции исследованных материалов от абсолютной температуры. Данные

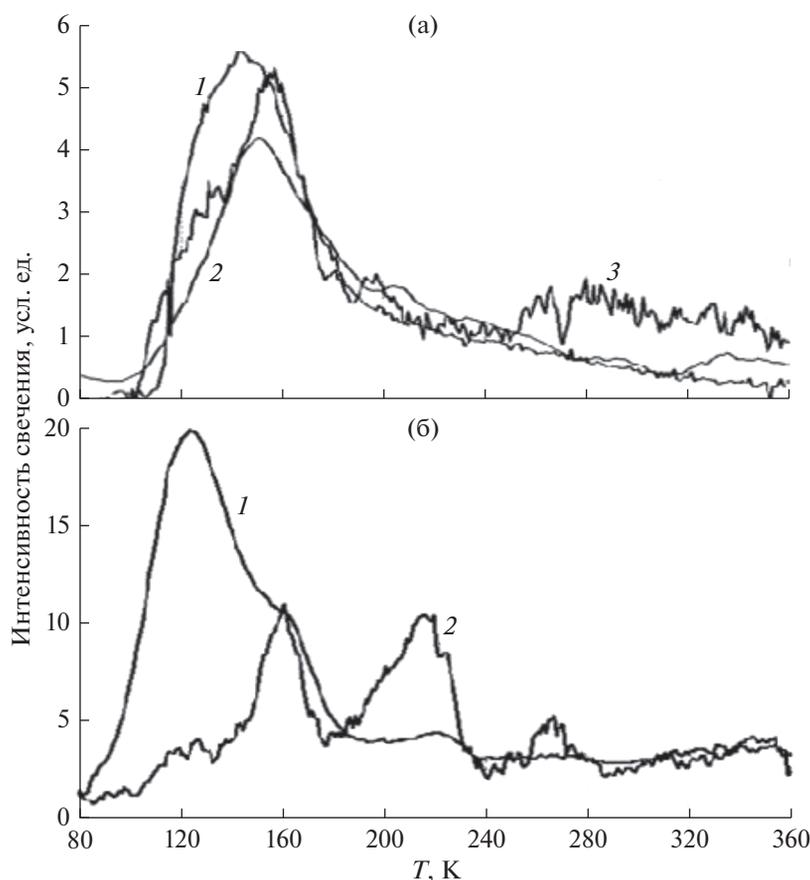


Рис. 1. (а) 1 – SAPO (масштаб 1/5), 2 – PHFP (масштаб 1/5.5), 3 – смесь PHFP с 20% SAPO. (б) 1 – PHFP, подвергнутый растрескиванию под действием сверхкритического CO₂, 2 – отожженный PHFP.

на рис. 1а относятся к полигексафторпропилену (PHFP), модифицированному порообразующей добавкой SAPO, представляющей собой микропористый цеолит состава $(\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{P}_2\text{O}_5)_z$. Они полностью соответствуют описанной выше закономерности увеличения параметра α с ростом пористости. Действительно, по нашим данным [5] полимер, содержащий 20 об. % SAPO, более пористый, чем чистый PHFP: имеет примерно на 2 Å больший средний диаметр микропор, в 1.6 раза более высокую проницаемость по кислороду ($P(\text{O}_2) = 160$ и 100 Баррер).

В соответствии с этими данными наблюдается более высокое свечение TSL в высокотемпературной области (рис. 1а, кривая 3) и параметр $\alpha \times 10^3 = 487$, в 4 раза больший, чем для чистого PHFP. Рисунок 1б иллюстрирует обнаруженное в данной работе отклонение, характерное, видимо, только для пор, возникших в результате растрескивания (в данном случае сверхкритическим CO₂). Вместо роста интенсивности высокотемпературной части кривой (увеличение значения параметра α) появился низкотемпературный пик

(рис. 1б, кривая 1). Таким образом, рост микропористости данного типа сопровождается, по-видимому, локальным размягчением, а не увеличением локальной жесткости. Эту особенность предполагается в дальнейшем проверить на новых примерах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Shantarovich V.P.* // J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys. 2008. V. 46. P. 2485.
2. *Zaleski R., Stefaniak W., Maciejewska M., Goworek J.* // J. Porous Matter. 2009. V. 16. P. 91.
3. *Weber J., Najyng Du., Guiver M.D.* // Macromolecules. 2011. V. 44. P. 1763.
4. *Elmehalmey W.A., Azzam R.A., Hassanb Y.S., Alkordi M.H., Madkour T.M.* // ACS OMEGA 2018. V. 3. P. 2757.
5. *Шантарович В.П., Густов В.В., Белоусова Э.В., Полякова А.В., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б.* // Хим. Физ. 2014. Т. 35. № 7. С. 80.
6. *Shantarovich V.P., Bekeshev V.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A., Krasilnirova O.K., Belousova E.V., Kevdina I.B., Filimonov M.K., Gustov V.W.* // J. Physics: Conference Series. 2015. 618. 012021.

7. *Shantarovich V.P., Gustov V.W., Belousova E.V., Polyakova A.V., Bekeshev V.G., Kedvdina I.B., Yampolskii Yu.P., Pastukhov A.V.* // Acta Physica Polonica A. 2014. V. 125. № 3. P. 806.
8. *Белоусова Э.В., Бекешев В.Г., Густов В.В., Даванков В.А., Красильникова О.К., Кевдина И.Б., Пастухов А.В., Филимонов М.К., Шантарович В.П.* // Химия высоких энергий. 2015. Т. 49. № 3. С. 227.
9. *Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Белов Н.А., Роннова И.А., Николаев А.Ю., Густов В.В., Кевдина И.Б., Филимонов М.К.* // Химия высоких энергий. 2016. Т. 50. № 4. С. 300.
10. *Шантарович В.П., Бекешев В.Г., Кевдина И.Б., Ямпольский Ю.П., Бермешев М.В., Белов Н.А.* // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 4. С. 275.
11. *Shantarovich V.P., Gustov V. W., Belousova E.V., Polyakova A.V., Bekeshev V.G., Kevdina I.B., Yampolskii Yu.P., Pastukhov A.V.* // Acta Physica Polonica. A 2014. V. 125. № 3. P. 806.
12. *Токарев А.В., Бондаренко Г.Н., Ямпольский Ю.П.* // Высокомолекулярные соединения. 2007. Т. 49. С. 1510.