

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕЙСТВИЯ ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ
НА ХИМИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ КАУЧУКОПОДОБНЫХ
ФТОРСОПОЛИМЕРОВ**

***A. С. Новиков, В. Л. Карпов, Ф. А. Галил-Оглы,
Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюмаева***

При действии ионизирующих излучений на фторсодержащие пластики — политетрафторэтилен и политрифторметилен — протекает интенсивная деструкция макромолекул, которая сопровождается образованием в полимере двойных связей и кислородсодержащих групп [1, 2].

Сведения о превращениях в каучукоподобных фторсополимерах типа Кель-Ф и Витон-А под влиянием ионизирующих излучений в зарубежной и отечественной литературе отсутствуют.

В нескольких работах [3—5] имеются данные о получении резин из каучукоподобных фторсополимеров с повышенными техническими свойствами методом радиационной вулканизации. Это может служить указанием на то, что в отличие от политетрафторэтилена и политрифторметилена каучукоподобные фторсополимеры под действием ионизирующих излучений структурируются. Однако неизвестно, какие химические превращения перерпевают каучукоподобные фторсополимеры под действием ионизирующих излучений.

Настоящее сообщение посвящено исследованию химических превращений, протекающих в СКФ-32, под действием ионизирующих излучений.

В качестве источника облучения была использована установка Co^{60} с активностью 1400 и $21\ 000$ г-экв·радия. Интенсивность облучения составляла $0,54 \cdot 10^6$ рентген/час. Интегральная доза поглощенной энергии при облучении составляла $3\text{--}80 \cdot 10^6$ рентген.

Пластики фторсополимера подвергали облучению на воздухе и в вакууме. При облучении в отсутствие воздуха остаточное давление было равно 10^{-4} мм.

Исследование химических изменений, происходящих во фторсополи-

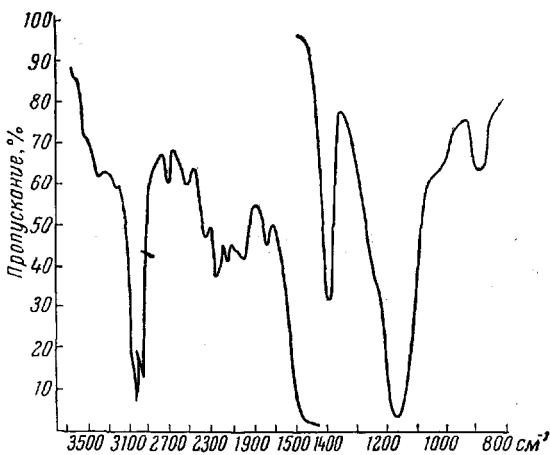


Рис. 1. Инфракрасный спектр фторсополимера СКФ-32 ($d = 150 \mu$)

мере, проводили методом инфракрасной спектроскопии. Инфракрасные спектры получали на спектрометре ИКС-14 (двулучевой вариант) в диапазоне длин волн от 2,8 до 20 μ .

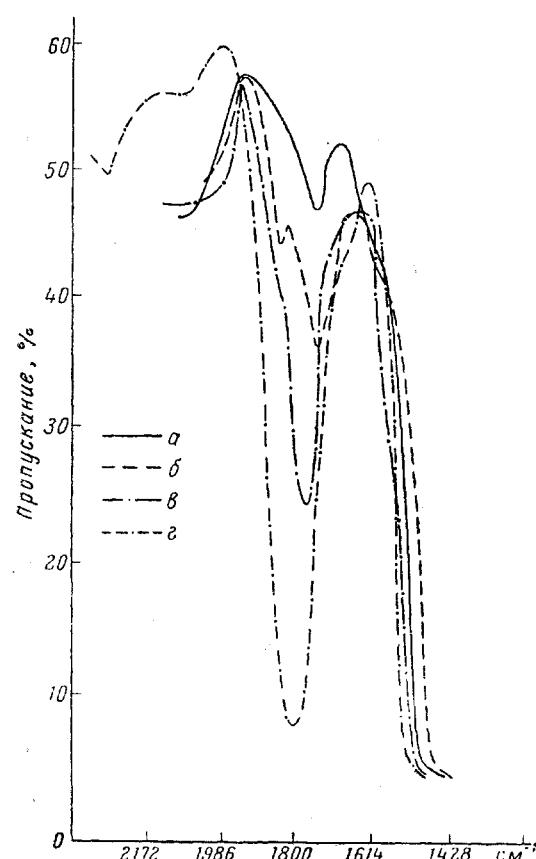
Толщина пленок для исследований в области длин волн 500—1450 cm^{-1} составляла 4 μ , а в области длин волн 1450—3500 cm^{-1} — 140—150 μ .

В инфракрасном спектре исходного фторсополимера (рис. 1) наблюдается очень интенсивная и широкая полоса поглощения в области длин волн 1175—1200 cm^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи C—F, интенсивные полосы поглощения в области 3000—3030 и 1390—1420 cm^{-1} , относящиеся к валентным и деформационным колебаниям C—H-связей, полоса поглощения в области 900—910 cm^{-1} , характерная для C—Cl-связи. Малоинтенсивная полоса поглощения 1740 cm^{-1} относится к концевым двойным связям $-\text{CH}=\text{CF}_2$ или к двойным связям в середине цепи $\text{R}-\text{CF}=\text{CF}-\text{R}$, а также к кислородсодержащим группам [6—8]. В спектре облученного на воздухе фторсополимера (рис. 2) в области 1700—1800 cm^{-1} наблюдаются значительные изменения по сравнению со спектром необлученного полимера: вместо слабой полосы 1740 cm^{-1} появляется более интенсивная полоса в области 1800 cm^{-1} и малоинтенсивная полоса в области 1840 cm^{-1} ; при увеличении дозы облучения интенсивность полосы 1800 cm^{-1} сильно растет, а полоса 1840 cm^{-1} исчезает. В области 1800 cm^{-1} лежат полосы поглощения, характерные для кислородсодержащих групп, связанных со фторуглеводородными радикалами, а также для двойных связей типа $-\text{CF}=\text{CF}_2$.

Рис. 2 Инфракрасные спектры фторсополимера СРФ-32 до облучения и после облучения на воздухе ($d = 120 \mu$):
 а — до облучения; б — доза облучения $10 \cdot 10^6$; в — $20 \cdot 10^6$; г — $68 \cdot 10^6$ рентген

В тех областях, где лежат полосы поглощения, характерные для валентных колебаний C—H, C—F и C—Cl-связей, после облучения наблюдается уменьшение интенсивности этих полос, что указывает на выделение в процессе облучения газообразных продуктов, содержащих в своем составе водород, фтор и хлор (рис. 3).

При больших дозах облучения порядка $68 \cdot 10^6$ рентген появляется полоса поглощения в области длин волн 2500—2670 cm^{-1} . Одновременно наблюдается значительное расширение контура полосы в области 2700—3400 cm^{-1} , что может служить указанием на появление гидроксильных групп во фторуглеводородной цепи. Появление гидроксильных групп можно объяснить взаимодействием свободных полимерных радикалов, образующихся в процессе облучения, с парами воды, находящимися в воздухе. Характер инфракрасного спектра фторсополимера,



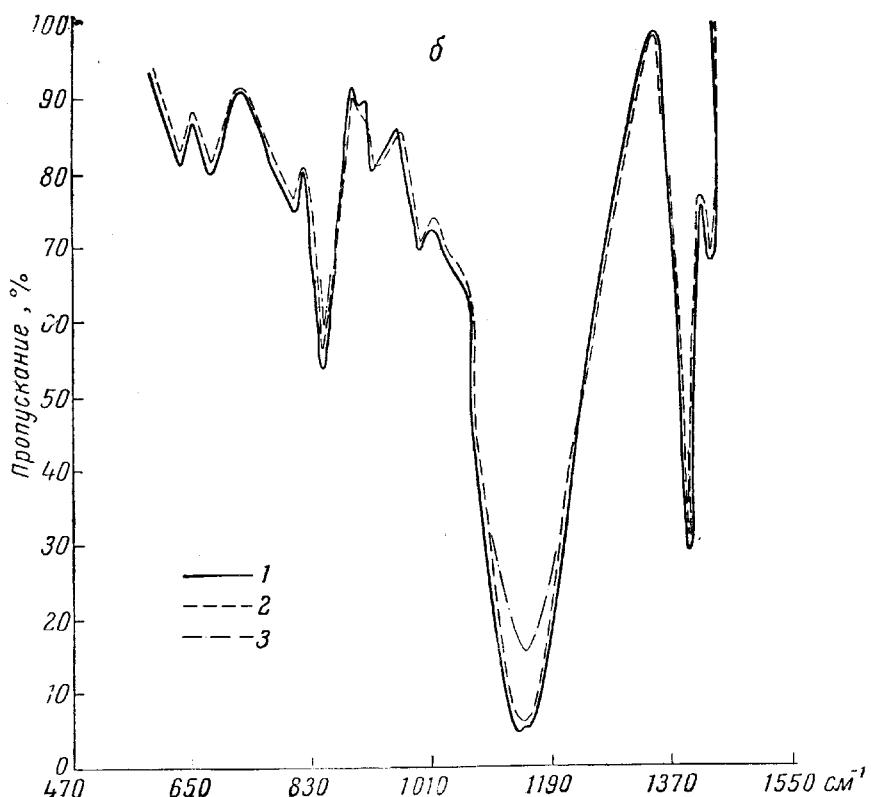
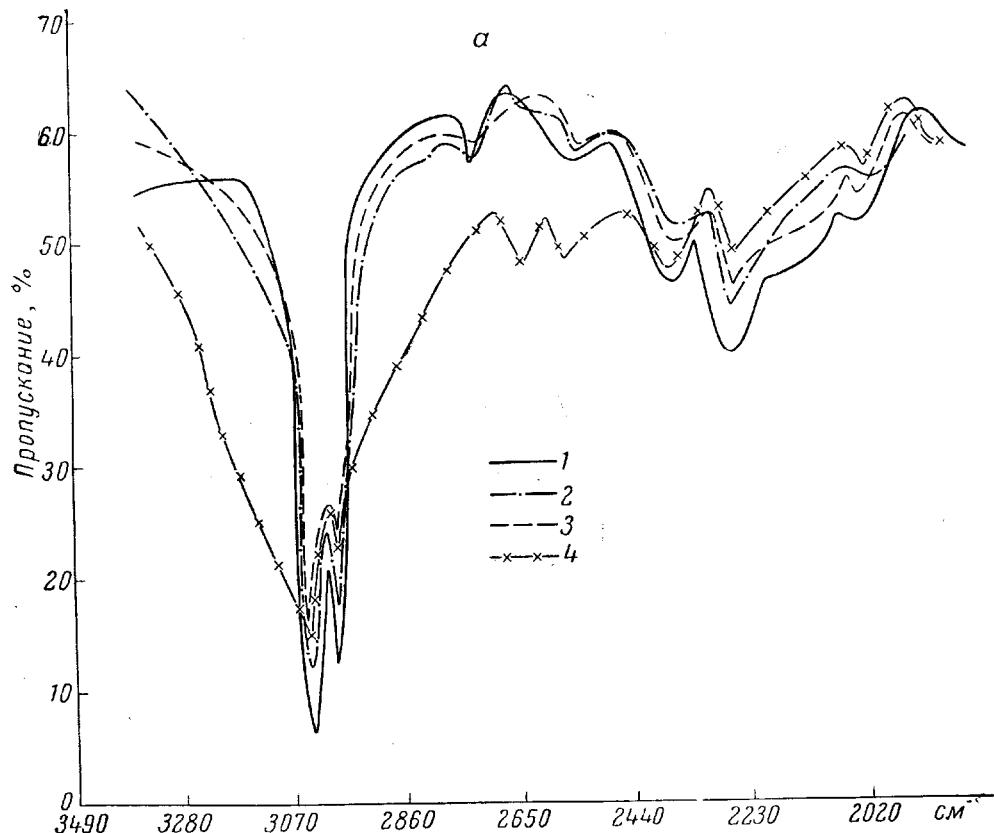


Рис. 3. ИК-спектры фторополимера СКФ-32 до облучения и после облучения на воздухе: *a* — $d = 130 \mu$; *б* — $d = 3 \mu$.

a: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $13 \cdot 10^6$; 3 — $20 \cdot 10^6$; 4 — $68 \cdot 10^6$ рентген;

б: 1 — до облучения; 2 — доза облучения $10 \cdot 10^6$; 3 — $25 \cdot 10^6$ рентген

облученного в вакууме, несколько отличен от спектра фторсополимера, облученного на воздухе (рис. 4).

При малых дозах $10 \cdot 10^6$ и $20 \cdot 10^6$ рентген облучения фторсополимера в вакууме в его спектре наблюдаются три полосы поглощения: 1640 , 1740 и 1840 см^{-1} . Полоса 1640 см^{-1} относится к двойным связям с одним фторзаместителем типа $-\text{CH}=\text{CF}-$, полоса 1740 см^{-1} характерна для двойных связей типа $-\text{CH}=\text{CF}_2$ или для двойных связей в середине цепи $\text{R}-\text{CF}=\text{CF}-\text{R}$.

Интерпретация третьей полосы 1840 см^{-1} весьма затруднена, ибо в литературе отсутствуют указания на бескислородные группировки, которые поглощали бы в этой области. Наиболее вероятным является отнесение этой полосы к группе $-\text{CF}=\text{CF}_2$. Полосы поглощения, соответствующие этой группе, в спектрах различных фторуглеводородных соединений лежат в области от 1780 до 1830 см^{-1} [6]; возможно, что этот интервал более широк.

Исходя из этого, можно предположить, что при облучении в вакууме во фторсополимерах появляются концевые связи двух типов $-\text{CH}=\text{CF}_2$ (1740 см^{-1}) и $\text{CF}=\text{CF}_2$ (1840 см^{-1}).

При повышении дозы облучения поглощение в области 1740 см^{-1} уменьшается и вместо двух полос поглощения (1740 и 1840 см^{-1}) в спектре полимера наблюдается более интенсивная и широкая полоса с максимумом в области 1800 см^{-1} . Уменьшение поглощения в области 1740 см^{-1} свидетельствует о том, что часть образовавшихся при облучении двойных связей при дальнейшем воздействии излучения на полимер тратится на образование спирок.

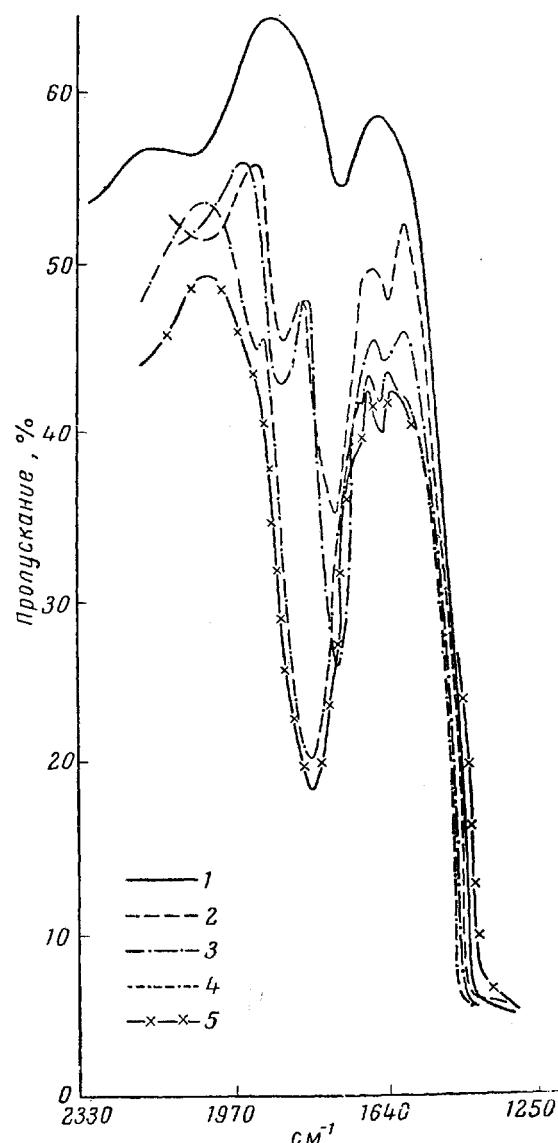


Рис. 4. ИК-спектры фторсополимера СКФ-32 до облучения и после облучения в вакууме ($d = 130 \mu$):

1 — до облучения; 2 — доза облучения $10 \cdot 10^6$;
3 — $20 \cdot 10^6$; 4 — $30 \cdot 10^6$; 5 — $40 \cdot 10^6$ рентген

Наряду с этим идет дальнейшее образование двойных связей типа $-\text{CF}=\text{CF}_2$, о чем говорит увеличение поглощения в области 1800 см^{-1} , в спектре полимера. Относительно большая ширина этой полосы заставляет думать, что при повышении дозы облучения образуются различной длины цепочки сопряженных двойных связей.

Изменение растворимости в метилэтилкетоне фторсополимера после облучения показало, что преобладающим процессом при облучении полимера является сшивание (рис. 5). Увеличение содержания фтористого винилидена в сополимере способствует преобладанию процессов сшивания (рис. 6). Если определить условно-равновесный модуль на приборе

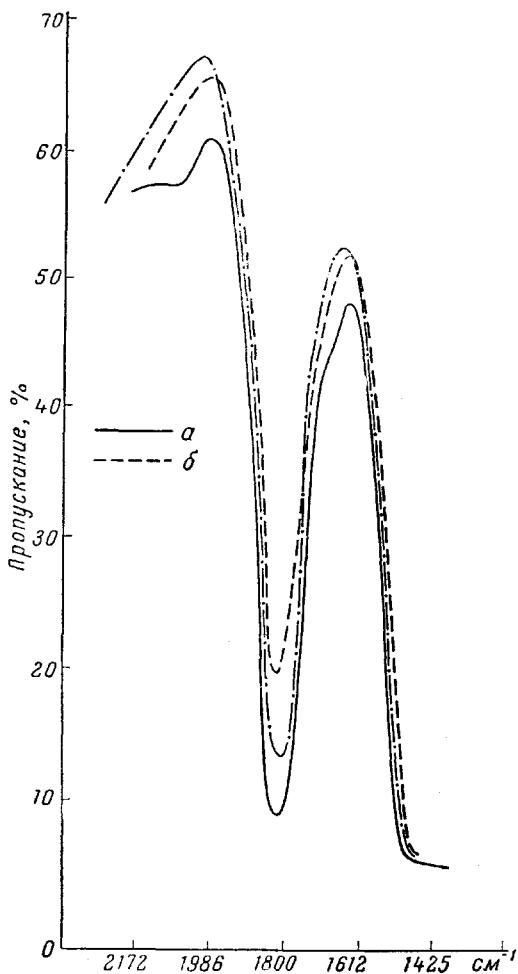


Рис. 6

Рис. 6. Инфракрасные спектры фторсополимера СКФ-32 с разным содержанием фтористого винилидена. Доза облучения $50 \cdot 10^6$ рентген:

а — наибольшее, б — наименьшее содержание фтористого винилидена

Рис. 7. Зависимость количества образовавшихся поперечных связей на 100 электронвольт от содержания фтористого винилидена

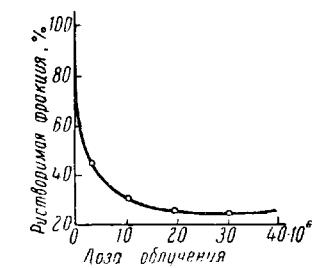


Рис. 5. Изменение растворимости фторсополимера

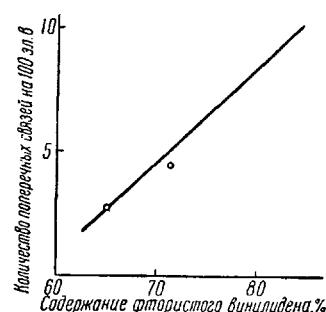
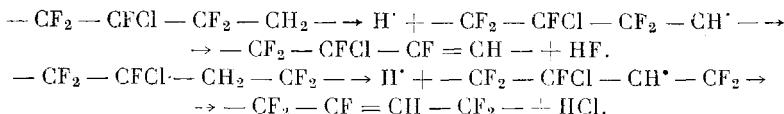


Рис. 7

Полями при температуре 150° для облученных фторсополимеров и рассчитать выход количества образовавшихся поперечных связей на 100 электронвольт по формуле Уолла $E_\infty = 3NK T$, где E_∞ — условно-равновесный модуль; N — количество поперечных связей на 100 электронвольт; T — абсолютная температура; K — постоянная Больцмана, то получается в первом приближении прямая зависимость между количеством поперечных связей и содержанием фтористого винилидена в сополимере (рис. 7).

Полученные данные дают возможность предположить, что при облучении каучукоподобных фторсополимеров протекают практически те же

реакции, что и при облучении полиэтилена, а именно: при облучении рвется связь C—H с образованием свободного полимерного радикала и атома водорода, атом водорода может оторвать атом водорода, фтора или хлора у другой полимерной цепи с образованием второго полимерного радикала и молекул H₂, HF и HCl. Рекомбинация образовавшихся свободных радикалов приводит к спшиванию цепей. Кроме того, атом водорода может отрывать атомы H, F и Cl у соседнего атома углерода в той же полимерной цепи, что приводит к образованию двойных связей типа —CF = CF— или —CF = CH—



Наличие в спектре облученного сополимера полос в области 1640 и 1740 cm^{-1} , соответствующих двойным связям —CF = CH— и —CF = CF—, подтверждает такое течение процесса, причем первый тип связей может

образоваться также отрывом атомов фтора у двух соседних атомов углеводорода в цепи с выделением молекулы F₂. Уменьшение интенсивности полос, соответствующих колебаниям связей C—H, C—Cl, C—F в спектре облученного полимера, является подтверждением того, что при облучении рвутся эти связи.

Исследование вязкости растворов неспицтой при облучении части сополимера в метилэтилкетоне показало, что одновременно со спшиванием идут и процессы деструкции, ибо приведенная вязкость растворяющейся части облученного сополимера значительно уменьшается с увеличением дозы облучения (рис.8).

Рис. 8. Изменение приведенной вязкости раствора неспицтого в процессе облучения фторкаучука

Появление в спектре облученного сополимера полос поглощения, соответствующих концевым двойным связям —CF = CF₂ (1800 cm^{-1}) и —CH = CF₂ (1740 cm^{-1}), говорит также о течении процессов деструкции. Вероятно, появление этих групп связано с реакциями диспропорционирования полимерных радикалов RCF₂ — CF₂ + CF₂ — CF₂ — R' → RCF₂ — CF₃ + CF₂ = CFR' или с реакциями деполимеризации радикалов RCF₂ — CFR' → R + CF₂ = CFR'.

Выводы

Исследование инфракрасных спектров каучукоподобных фторсополимеров показало, что при облучении этих полимеров γ -излучением Co⁶⁰ появляются двойные связи. При облучении на воздухе, наряду с двойными связями, образуются кислородсодержащие и гидроксильные группы за счет окисления и взаимодействия с парами воды воздуха. Одновременно наблюдается уменьшение интенсивности полос поглощения, характерное для валентных колебаний C—H, C—F и C—Cl-связей, что указывает на выделение в процессе облучения летучих продуктов.

Увеличение содержания водорода в сополимере приводит к образованию при облучении большей концентрации двойных связей.

В процессе облучения наряду с процессами спшивки фторсополимеров наблюдается течение деструктивных процессов, подтверждающихся уменьшением приведенной вязкости неспицтого сополимера.

ЛИТЕРАТУРА

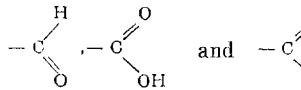
1. S. W. Ryan, Industrie plastique modern, 6, 40, 1954.
2. Н. А. Словохотова, Материалы X Всесоюзного совещания по спектроскопии. Изд-во Львовского университета, 1957, стр. 430.
3. S. Dixon, D. Rexford, G. Rugg, Chem. and Engng. News, 34, 4881, 1956.
4. R. Hargrave, Rub. Age, 81, 971, 1957.
5. Ф. А. Галил-Оглы, Т. С. Никитина, Т. Н. Дюмаева, А. С. Новиков, А. С. Кузминский, Атомная энергия, 6, 540, 1959.
6. Д. Г. Вайблейн, Фтор и его соединения, т. 2, Изд. ин. лит., 1956, стр. 430—480.
7. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул. Изд. ин. лит., 1957.
8. Н. Джонс, К. Сандорфи, Применение спектроскопии в химии, Изд. ин. лит., 1959.

**THE EFFECT OF IONIZING RADIATION ON THE CHEMICAL
STRUCTURE OF RUBBER-LIKE FLUORINE-CONTAINING POLYMERS**

*A. S. Novikov, V. L. Karpov, F. A. Galil-Ogly,
N. A. Slovokhotova, T. N. Dyumaeva*

S u m m a r y

The effect of ionizing radiation on the chemical structure of rubber-like fluorine-containing copolymers has been investigated. The influence of the medium on the process has been elucidated. It has been shown that on irradiation in air double bonds of the type $-\text{CF}=\text{CF}-$, $-\text{CH}=\text{CF}_2$ and $\text{CF}=\text{CF}_2$, and the oxygen-containing groups

 and  and hydroxyl are formed. On irradiation in vacuum double bonds of the type $-\text{CF}=\text{CF}_2$ appear in large amounts. The number of double bonds in the copolymer and the degree of cross linkage have been found to depend upon its hydrogen content.

On the basis of the experimental results a mechanism has been suggested for the formation of double bonds and radicals during irradiation of fluorine-containing copolymers and the possibility of the occurrence of degradation and structuration processes has been indicated.