

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том V

1963

№ 9

УДК 678.01:54+678.62

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИФОРМАЛЬДЕГИДЕ

**М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубарова,  
А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев**

Изучение строения и реакций свободных радикалов в облученных полимерах представляет большой интерес. Применение метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) открыло широкие возможности для таких исследований [1].

В настоящей работе мы изучали структурные и кинетические характеристики свободных радикалов в облученном полиформальдегиде (ПФА), который до настоящего времени не был объектом детальных исследований такого рода. Между тем, ПФА является весьма ценным в практическом отношении полимером, так что результаты, могущие способствовать пониманию механизма термоокислительной или радиационной деструкции ПФА, представляют особый интерес. Кроме того, сравнительно простое строение ПФА в значительной мере облегчает расшифровку спектров ЭПР свободных радикалов, образующихся при его облучении.

### Методика эксперимента

ПФА в виде порошка в запаянных и предварительно откаченных ампулах подвергали  $\gamma$ -облучению на источнике  $\text{Co}^{60}$ .

Изучение характера спектров ЭПР радикалов при низких температурах проводили на образцах ПФА, облученного при  $77^\circ\text{K}$  дозами  $5 \cdot 10^6$  и  $1 \cdot 10^7$  рентген. Спектры записывали на спектрометре типа ЭПР-2 ИХФ [2].

При проведении кинетических исследований облученный при комнатной температуре полимер (доза  $25 \cdot 10^6$  рад) помещали в специальную ампулу, соединенную с вакуумной установкой для откачки и выпуска газов. Требуемая температура во всех опытах поддерживалась струей подогретого воздуха, продуваемого через резонатор [3]. Изменение концентрации радикалов во времени определяли по изменению амплитуды первой производной линии поглощения ЭПР.

### Спектры ЭПР облученного полиформальдегида

Спектр ЭПР радикала ПФА, облученного при комнатной температуре, представляет собой дублет с расщеплением 16 эрстед и соотношением интенсивностей 1 : 1 (рис. 1, б).

Спектр ЭПР ПФА, облученного при  $77^\circ\text{K}$ , записанный при  $-100^\circ\text{C}$ , представляет собой триплет с расщеплением  $\sim 25$  эрстед и небольшим подрасщеплением каждой компоненты (рис. 1, а). При постепенном повышении температуры до комнатной триплетный спектр необратимо исчезает и появляется дублет, который наблюдается в ПФА, облученном при комнатной температуре. При этом интенсивность сигнала заметно падает, что свидетельствует об уменьшении общей концентрации радикалов. Триплетные спектры, наблюдавшиеся в образцах ПФА, облученного при низких температурах, свидетельствуют об образовании радикалов в результате разрыва полимерных цепей и объясняются взаимодействием неспарен-

ного электрона с двумя эквивалентными протонами. Такие радикалы не стабильны, и при повышении температуры рекомбинируют.

Дублетный спектр относится к радикалу  $\sim\text{CH}_2-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\text{CH}_2\sim$  образующемуся при отрыве атома водорода от  $\text{CH}_2$ -группы, и объясняется взаимодействием неспаренного электрона с одним  $\alpha$ -протоном [4]. Этот радикал обладает значительно большей стабильностью, чем радикалы, образующиеся при разрыве полимерной цепи. Поэтому все дальнейшие исследования относятся к радикалу этого строения.

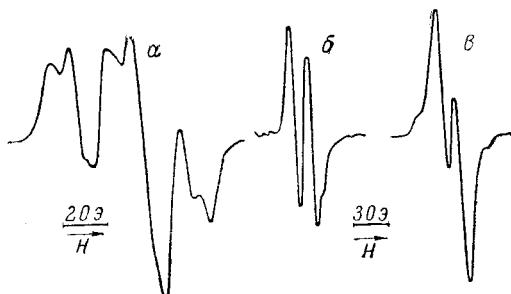


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР полиформальдегида, облученного при  $-196^\circ$  (а) и  $+20^\circ$  (б, в), записанные при: а —  $-100^\circ$ ; б —  $+20^\circ$ ; в —  $-196^\circ$

Рис. 2. Зависимость ширины линии индивидуальной компоненты спектра ЭПР радикала  $\text{R}'$  от температуры:

1 — полиформальдегид; 2 — полизобутилен

С целью изучения внутренних движений в полимерных цепях нами исследовалась зависимость ширины линии поглощения дублетного спектра от температуры. Измерения проводили в интервале температур от  $-196^\circ$  до  $+20^\circ$ . Ширины линий индивидуальных компонент дублета  $\Delta H_u$  были рассчитаны по номограмме, устанавливающей зависимость между шириной линии и разрешенностью спектра [5, 6].

Из рис. 1, б и в видно, что с понижением температуры уменьшается разрешенность спектра, что связано с уширением индивидуальных компонент. Зависимость ширины линии от температуры представлена на рис. 2, где пунктиром дана аналогичная зависимость для облученного полизобутилена, изученная в работе [7]. Как видно из рис. 2, с повышением температуры от  $-196^\circ$  до  $-60^\circ$  ширина линии уменьшается от 11,5 до 6,5 эрстед и при дальнейшем повышении температуры не меняется.

Уменьшение ширины линии с повышением температуры указывает на то, что часть ширины линии обусловлена дишоль-дипольными анизотропными взаимодействиями, которые усредняются по мере повышения температуры. Отсюда изменение  $\Delta H_u$  дает возможность оценить интенсивность внутренних движений в полимере. Сравнение обеих кривых показывает, что в полизобутилене размораживание внутренних движений происходит при более высокой температуре, чем в ПФА, где размораживание начинается при температуре ниже  $-196^\circ$ .

Отсутствие данных о величине ширины линии при температурах ниже  $-196^\circ$  не позволяет определить энергию активации усредняющих движений, как это было сделано для полизобутилена. Однако из сравнения кривых на рис. 2 можно заметить, что эта величина для ПФА ниже величины, найденной для полизобутилена, что связано с большей свободой внутренних движений в ПФА из-за отсутствия боковых заместителей в цепи. Величина расщепления между компонентами дублета не зависит от температуры.

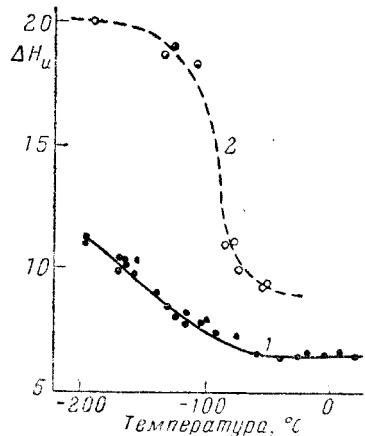


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость ширины линии индивидуальной компоненты спектра ЭПР радикала  $\text{R}'$  от температуры:

1 — полиформальдегид; 2 — полизобутилен

С целью изучения внутренних движений в полимерных цепях нами исследовалась зависимость ширины линии поглощения дублетного спектра от температуры. Измерения проводили в интервале температур от  $-196^\circ$  до  $+20^\circ$ . Ширины линий индивидуальных компонент дублета  $\Delta H_u$  были рассчитаны по номограмме, устанавливающей зависимость между шириной линии и разрешенностью спектра [5, 6].

Из рис. 1, б и в видно, что с понижением температуры уменьшается разрешенность спектра, что связано с уширением индивидуальных компонент. Зависимость ширины линии от температуры представлена на рис. 2, где пунктиром дана аналогичная зависимость для облученного полизобутилена, изученная в работе [7]. Как видно из рис. 2, с повышением температуры от  $-196^\circ$  до  $-60^\circ$  ширина линии уменьшается от 11,5 до 6,5 эрстед и при дальнейшем повышении температуры не меняется.

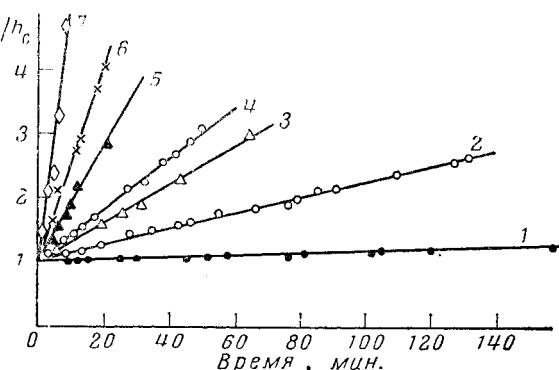
Уменьшение ширины линии с повышением температуры указывает на то, что часть ширины линии обусловлена дишоль-дипольными анизотропными взаимодействиями, которые усредняются по мере повышения температуры. Отсюда изменение  $\Delta H_u$  дает возможность оценить интенсивность внутренних движений в полимере. Сравнение обеих кривых показывает, что в полизобутилене размораживание внутренних движений происходит при более высокой температуре, чем в ПФА, где размораживание начинается при температуре ниже  $-196^\circ$ .

Отсутствие данных о величине ширины линии при температурах ниже  $-196^\circ$  не позволяет определить энергию активации усредняющих движений, как это было сделано для полизобутилена. Однако из сравнения кривых на рис. 2 можно заметить, что эта величина для ПФА ниже величины, найденной для полизобутилена, что связано с большей свободой внутренних движений в ПФА из-за отсутствия боковых заместителей в цепи. Величина расщепления между компонентами дублета не зависит от температуры.

Интересно сопоставить результаты наших исследований с данными, полученными при  $\gamma$ -облучении формальдегида, замороженного при 77°К [8]. Авторы этой работы приводят спектр ЭПР, состоящий из двух дублетов; один с расщеплением между компонентами 125 эрстед, а второй с расщеплением 12—16 эрстед. Второй дублет авторы относят к первичному радикалу НСО, образующемуся при отрыве атома водорода от молекулы формальдегида. Объяснение происхождения второго дублета отсутствует. Кроме того, при размораживании наблюдалось появление триплетного спектра, который связывался с образованием полимерных радикалов  $\sim \text{O}-\text{CH}_2$ .

Рис. 3. Зависимость обратной величины относительной концентрации радикалов от времени при различных температурах (°С):

1 — 45; 2 — 50; 3 — 60; 4 — 65;  
5 — 70; 6 — 76; 7 — 86



Недавно было показано, что спектр ЭПР радикала НСО представляет собой дублет с расщеплением 135 эрстед [9]. По-видимому, первый дублет с расщеплением 125 эрстед, полученный в работе [8], следует отнести именно к этому очень нестабильному радикалу, а второй дублет с расщеплением 16 эрстед соответствует полимерному радикалу  $\sim \text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2\sim$ , который наблюдался нами. Все эти результаты свидетельствуют о том, что под действием  $\gamma$ -облучения полимеризация формальдегида идет даже при температурах жидкого азота.

Таким образом, приведенные данные о спектрах ЭПР радикалов ПФА и формальдегида хорошо согласуются между собой.

### Изучение кинетики гибели радикалов в облучении полиформальдегиде

С целью изучения свойств радикалов, образующихся в ПФА под действием  $\gamma$ -облучения, нами исследовалась кинетика их гибели в вакууме и при различных давлениях кислорода.

Падение относительной концентрации радикалов в вакууме происходит с заметной скоростью в интервале температур от 45 до 86°. На рис. 3 представлена зависимость обратной величины относительной концентрации от времени. Линейный характер этой зависимости свидетельствует о том, что кинетика гибели радикалов ПФА в вакууме хорошо описывается уравнением второго порядка, и гибель их происходит, по-видимому, в результате рекомбинации.

Энергия активации рекомбинации радикалов в вакууме, определенная из температурной зависимости  $\lg k$ , равна  $19 \pm 2$  ккал/моль (рис. 4, кривая 1). Величина предэкспонента составляет  $10^{-7}$  см<sup>3</sup>/сек, а константа скорости имеет следующий вид:

$$k = 10^{-7} \exp(-19000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}.$$

В присутствии кислорода гибель радикалов в ПФА также описывается уравнением второго порядка, что видно из рис. 5, где показана зависимость обратной относительной концентрации радикалов от времени при различных давлениях кислорода при 55°. Величины констант скоростей гибели радикалов в кислороде выше, чем в вакууме, и зависят от давления кислорода. Нужно отметить, что реакции радикалов ПФА с кислородом не со-

проводятся образованием перекисных радикалов, несмотря на ускорение их гибели под влиянием кислорода. Явление ускорения гибели Радикалов под действием кислорода наблюдалось в облученном поливинилхлориде в работе [11]. Энергия активации гибели в присутствии кислорода равна  $17 \pm 2$  ккал/моль (рис. 4, кривая 2).

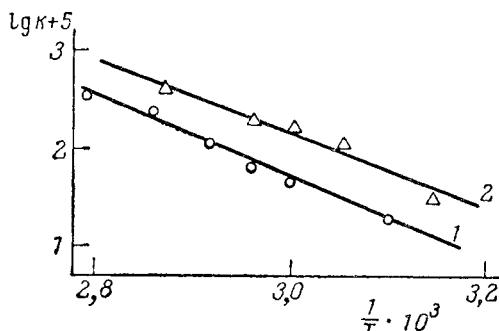


Рис. 4. Зависимость  $lg k$  от  $1/T$ :  
1 — в вакууме; 2 — при давлении кислорода 160 мм рт. ст.

Константа скорости гибели радикалов в атмосфере кислорода при достаточно больших давлениях линейно зависит от давления (рис. 6) и имеет следующий вид:

$$k_{\text{эфф}} = 10^{-9} k_p^{-1} [\text{O}_2] \exp(-17000/RT) \text{ см}^3/\text{сек},$$

где  $[\text{O}_2]$  — концентрация растворенного кислорода,  $k_p$  — константа растворимости.

В ряде работ было установлено, что энергия активации реакций рекомбинации радикалов в облученных полимерах определяется главным образом структурой полимера в целом.

Найденное нами значение энергии активации реакции в вакууме (19 ккал/моль) является близким к истинному, так как хорошо укладывается в пределы величин, найденных для различных полимеров (10—25 ккал/моль) [10]. Значение предэкспоненциального множителя ( $10^{-7}$  см<sup>3</sup>/сек) с хорошей точностью ложится на прямую, устанавливающую

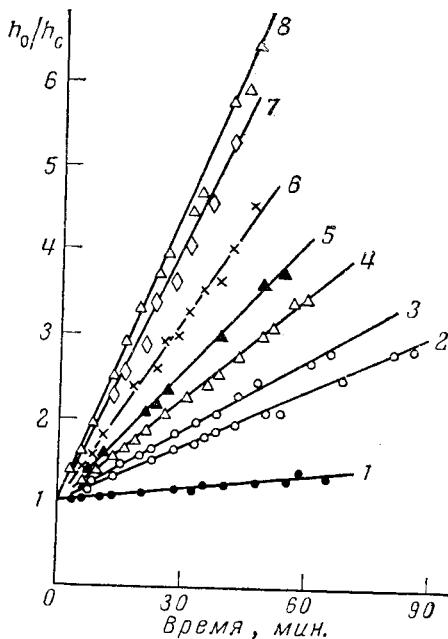
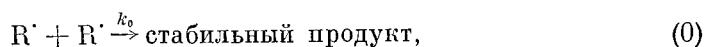


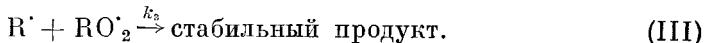
Рис. 5. Зависимость обратной величины относительной концентрации радикалов от времени при 55° и давлениях кислорода (м.м. рт. ст.):

1 — 30; 2 — 60; 3 — 100; 4 — 200; 5 — 270;  
6 — 340; 7 — 400; 8 — 500

зависимость между  $lg k$  и энергиями активации реакций рекомбинации радикалов в различных углеводородных полимерах [10].

Для объяснения второго порядка гибели радикалов в кислороде и ускоряющего влияния кислорода можно предложить следующую кинетическую схему:





Кинетика гибели радикалов описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_0 [R]^2 - k_1 [R] [O_2] + k_2 [RO_2] - k_3 [R] [RO_2], \quad (1)$$

$$\frac{d[RO_2]}{dt} = k_1 [R] [O_2] - k_2 [RO_2] - k_3 [R] [RO_2]. \quad (2)$$

Принимая стационарность по перекисному радикалу, т. е. считая, что

$$d[RO_2]/dt = 0,$$

из (2) получаем

$$[RO_2] = \frac{k_1 [R] [O_2]}{k_2 + k_3 [R]}.$$

Отсюда видно, что концентрация перекисных радикалов пропорциональна концентрации кислорода, растворенного в образце. Подставляя значение для  $[RO_2]$  в уравнение (1), получаем

$$\begin{aligned} \frac{-d[R]}{dt} &= k_0 [R]^2 + k_1 [R] [O_2] \left\{ 1 - \frac{k_2 - k_3 [R]}{k_2 + k_3 [R]} \right\} = \\ &= - \left[ k_0 + \frac{2k_1 k_3 [O_2]}{k_2 + k_3 [R]} \right] [R]^2. \end{aligned}$$

Если предположить, что распад перекисного радикала происходит с большой скоростью, то  $k_2 \gg k_3 [R]$ . Тогда

$$-\frac{d[R]}{dt} = \left[ k_0 + \frac{2k_1 k_3 [O_2]}{k_2} \right] [R]^2 = k_{\text{эфф}} [R]^2.$$

Таким образом, предлагаемая схема хорошо описывает кинетический второй порядок гибели радикалов в кислороде с эффективной константой скорости

$$k_{\text{эфф}} = k_0 + \frac{2k_1 k_3}{k_2} [O_2] = k_0 + 2k_3 K k_p P_{O_2},$$

где  $K$  — константа равновесия реакции  $R + O_2 \rightleftharpoons RO_2$ ;  $k_p$  — константа растворимости.

При больших давлениях кислорода  $k_0$  можно пренебречь и тогда эффективная энергия активации может быть записана как сумма энергий активации нескольких элементарных реакций:

$$E_{\text{эфф}} = E_1 + E_3 - E_2 - \Delta H_p \quad \text{или} \quad E_{\text{эфф}} = E_3 - Q_{RO_2} - \Delta H_p,$$

где  $\Delta H_p$  — теплота растворения кислорода в ПФА;  $Q_{RO_2}$  — энергия связи  $R - O_2$  в перекисном радикале. Найденные нами значения  $E_{\text{эфф}}$  и  $E_0$  приблизительно равны, т. е. энергия связи  $Q_{RO_2}$  очень мала и гораздо меньше значения, найденного для тефлона (14 ккал/моль) [5]. Этот факт подтверждает предположение о том, что распад перекисного радикала происходит с большой скоростью.

Предложенная кинетическая схема хорошо объясняет особенности поведения радикалов в облученном ПФА и может быть использована при изучении механизма термической и окислительной деструкции.

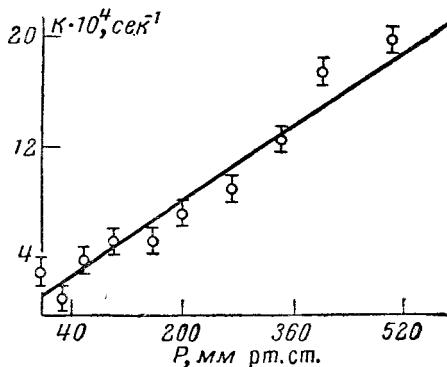


Рис. 6. Зависимость константы скорости гибели радикала  $R$  от давления кислорода

## Выводы

1. Установлено, что под действием  $\gamma$ -облучения в полиформальдегиде образуются радикалы двух видов: стабильный радикал  $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$  и короткоживущие радикалы, образующиеся в результате разрыва полимерных цепей.

2. Изучена зависимость ширины индивидуальных компонент спектра ЭПР стабильного радикала полиформальдегида от температуры. Показана относительная свобода внутренних движений полимерных цепей.

3. Определена энергия активации реакции гибели радикалов в вакууме и в присутствии кислорода. Получены следующие значения эффективных констант скоростей гибели радикалов:

$$k_{\text{вак}} = 10^{-7} \exp(-19000/RT) \text{ см}^3/\text{сек},$$

$$k_{\text{афф}} = 10^{-9} k_p^{-1} [\text{O}_2] \exp(-17000/RT) \text{ см}^3/\text{сек}.$$

4. Предложена кинетическая схема гибели и превращения радикалов  $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$  в облученном полиформальдегиде в вакууме и в присутствии кислорода.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
19 II 1962

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.
2. А. Г. Семенов, И. Н. Бубнов, Приб. и техн. эксперим., № 1, 92, 1959.
3. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1519, 1959.
4. А. Л. Учаченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 3, 1285, 1961.
5. Атлас теоретически рассчитанных спектров ЭПР. 1. Спектры ЭПР со сверхтонкой структурой (симметричные компоненты), Изд. АН СССР, М., 1962.
6. Я. С. Лебедев, Д. М. Черников, Н. Н. Тихомирова, Ж. структ. хими, 2, 690, 1961.
7. Г. М. Жидомиро, Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, Ж. структ. хими, 2, 696, 1961.
8. R. Magx, M. C. Chacaty, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 58, 527, 1961.
9. L. Cochrane, F. Adriani, The fifth international symposium on free radicals, July 1961, Upsala, Sweden.
10. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 496, 1960.
11. J. Roch, Ann. phys., 5, 1401, 1960; R. Loy, J. Phys. Chem., 65, 58, 1961.

## A STUDY OF THE RADICALS IN IRRADIATED POLYFORMALDEHYDE

*M. B. Neiman, T. S. Fedoseeva, G. V. Chubarova, A. L. Buchachenko,  
Ya. S. Lebedev*

### С у м м а р у

Structural and kinetic characteristics of free radicals in irradiated polyformaldehyde have been investigated by electron paramagnetic resonance (EPR). Two types of radicals have been revealed in  $\gamma$ -irradiated polyformaldehyde, the stable radical  $\sim\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}\sim$  and short-lived radicals resulting from rupture of the polymer chain. A study of the temperature dependence of the widths of the individual components in the EPR spectrum of the stable polyformaldehyde radical showed that defrosting of the internal motions of the molecular chains occurs at temperatures below  $-196^\circ$ . The kinetics of annihilation of the stable polyformaldehyde radicals in vacuum and under varying oxygen pressures have been investigated. The recombination reaction is described by a second order equation with the rate constant of recombination of the following form:  $k = 10^{-7} \exp(-19000/RT) \text{ cm}^3/\text{sec}$ .

The value of the annihilation rate constant of radicals is higher in oxygen than in vacuum and depends linearly upon the pressure:  $k = 10^{-9} k_p^{-1} [\text{O}_2] \exp(-17000/RT) \text{ cm}^3/\text{sec}$ .