

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 7

1970

УДК 541.143:515

## ПЕРЕКИСНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий

Известно, что спектр ЭПР перекисных радикалов в полимерах имеет асимметричную форму, что связано с аксиальной анизотропией  $g$ -фактора. В облученном политетрафторэтилене (ПТФЭ) кроме асимметричной линии перекисных радикалов  $\sim \text{CF}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{F}_2 \sim$  (1) был обнаружен симметричный сигнал с  $g = 2,016$ .

Известно, что спектр ЭПР перекисных радикалов в полимерах имеет асимметричную форму, что связано с аксиальной анизотропией  $g$ -фактора. В облученном политетрафторэтилене (ПТФЭ) кроме асимметричной линии перекисных радикалов  $\sim \text{CF}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{F}_2 \sim$  (1) был обнаружен симметричный сигнал с  $g = 2,016$ , который приписали перекисному радикалу на конце полимерной цепи  $\sim \text{CF}_2\text{CF}_2 - \text{OO}^\bullet$  (II) [1, 2]. Овеналл [3], исследовавший ориентированный ПТФЭ, высказал предположение, что перекисные радикалы, находящиеся в аморфной фазе ПТФЭ, дают симметричный спектр, а в кристаллической — асимметричный. До настоящего времени вопрос о существовании в облученном ПТФЭ двух типов перекисных радикалов остается открытым [4]. В работах [5—7] путем воздействия УФ-света на перекисные радикалы I были получены концевые фторалкильные радикалы  $\sim \text{CF}_2 - \overset{\text{O}}{\text{C}}\text{F}_2$ . Путем окисления этих радикалов были получены перекисные радикалы структуры II, форма спектра ЭПР которых нами была изучена в широком интервале температур. Для выяснения закономерностей фотохимических реакций свободных радикалов в полимерах исследована кинетика фотопревращений перекисных радикалов I и II в температурном диапазоне 77—300° К.

### Методика эксперимента

В опытах использовали неориентированные пленки технического ПТФЭ толщиной  $\sim 40 \text{ мк}$ . Образцы ПТФЭ облучали в вакуумированных ампулах при 300° К на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$ . После  $\gamma$ -облучения в ампулы напускали воздух, а затем откачивали до давления  $10^{-4} \text{ мм. рт. ст.}$  Источником УФ-света служила ксеноновая лампа ДК<sub>с</sub>Ш-1000. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре серии РЭ 1301. Подробнее методика описана в [6].

### Результаты и их обсуждение

Структура перекисных радикалов. Спектр ЭПР ПТФЭ,  $\gamma$ -облученного в вакууме при 300° К, состоит в основном из 10 линий сверхтонкой структуры (СТС) и принадлежит фторалкильным радикалам  $\sim \text{CF}_2\text{CFCF}_2 \sim$  [8]. При взаимодействии с кислородом из фторалкильных образуются перекисные радикалы I, спектр ЭПР которых при 77° К имеет асимметричную форму с  $g_\perp = 2,007$  и  $g_\parallel = 2,038$ , характерную для случайно ориентированных радикалов, обладающих аксиальной симметрией.

Как было показано в [5—7], под действием УФ-света с  $\lambda \leqslant 280 \text{ мкм}$  из перекисных радикалов I могут быть получены концевые фторалкильные радикалы  $\sim \text{CF}_2\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{F}_2$ , при окислении которых образуются перекисные радикалы структуры II. Зависимость спектра ЭПР этих радикалов от температуры приведена на рис. 1. При 77° К спектр ЭПР перекисных радикалов II совпадает со спектром радикалов I. При повышении температуры постепенно изменяется форма сигнала, и при  $\sim 160^\circ \text{ К}$  и выше наблюдается

ся практически симметрична одиночная линия с  $g = 2,016$ . Обратимое изменение вида спектра перекисных радикалов II, по-видимому, связано с изменением скорости вращения радикала и вследствие этого усреднением анизотропии  $g$ -фактора. В этом случае среднее значение  $g$ -фактора должно быть равно  $g_{\text{средн}} = \frac{1}{3}(2g_{\perp} + g_{\parallel}) = 2,017$ , что близко к измеренному значению.

В [9] приведена зависимость средних главных значений  $g$ -тензора от частоты броуновского вращения парамагнитных центров, ориентированных случайным образом

$$\langle g_i^2 \rangle_{\text{средн}} = S + [g_i^2 - S] 2 / \pi \arctan \Delta v / v_1,$$

где  $S = \frac{1}{3}(g_1^2 + g_2^2 + g_3^2)$ ,  $\Delta v$  — ширина линии,  $v_1$  — частота вращения радикала.

Определив экспериментально зависимость средних значений от температуры (см. ниже) и предполагая, что при 300° К ширина линии не оп-

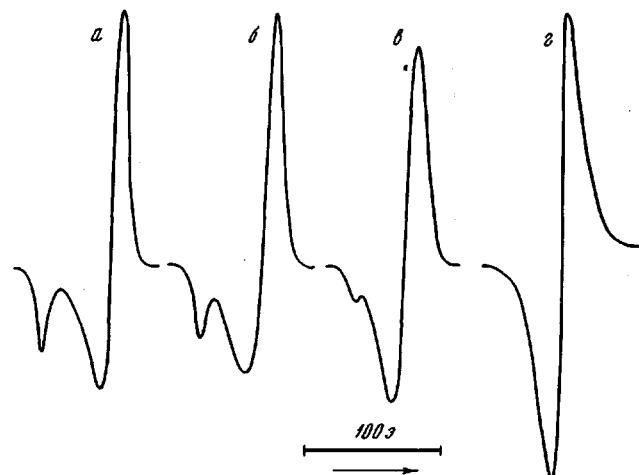


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисного радикала  $\sim \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O}\cdot$  в зависимости от температуры: *a* — 77; *b* — 200; *c* — 250; *d* — 300° К

ределяется анизотропией  $g$ -фактора, мы нашли зависимость частоты вращения перекисного радикала от температуры (рис. 2)

$T, ^\circ\text{K}$	300	200	180	160	140	120	77
$(g_{\perp})_{\text{средн}}$	2,016	2,016	2,014	2,013	2,011	2,010	2,007

Полученная из этой зависимости величина потенциального барьера для вращения составляет  $\sim 0,25$  ккал/моль. Небольшая величина энергии активации указывает на то, что вращение происходит вокруг С—О-связи.

Таким образом, в ПТФЭ действительно существуют два типа перекисных радикалов, причем симметричный при 300° К синглет принадлежит концевому перекисному радикалу, как и предполагалось в работах [1, 2].

Кинетика фотопревращения перекисных радикалов I и II была исследована в интервале температур 77—300° К. На рис. 3 приведены линейные анаморфозы кинетических кривых фотопревращения перекисных радикалов I. Видно, что этот процесс описывается уравнением первого порядка. Эффективная энергия активации реакции составляет  $\sim 1$  ккал/моль. На начальном участке заметно некоторое отклонение от кинетической кривой мономолекулярного распада, что, по-видимому, связано с присутствием в образце некоторого количества перекисных радикалов II.

Скорость реакции фотопревращения радикалов II существенно зависит от температуры и коррелирует с характером вращения перекисного радикала (рис. 4). Так, в интервале температур 300—170° К, когда перекисный радикал имеет свободное вращение, скорость реакции уменьшается по экспоненциальному закону с эффективной энергией активации

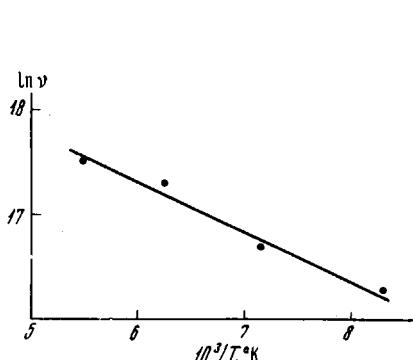


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость частоты вращения перекисного радикала  $\sim \text{CF}_2 - \text{CF}_2 - \text{O}\ddot{\text{O}}$  от температуры

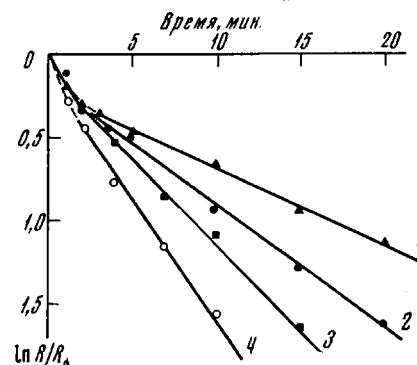
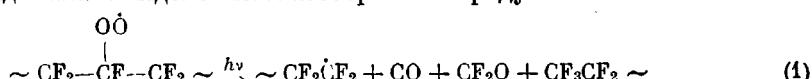


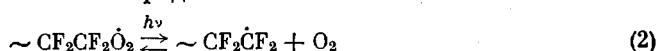
Рис. 3

Рис. 3. Линейные анаморфозы кинетических кривых фотопревращения перекисных радикалов  $\sim \text{CF}_2 - \text{CF}(\text{O}\ddot{\text{O}}) - \text{CF}_2 \sim$  при 160 (1); 190 (2); 220 (3) и 240° (4)

$\sim 2 \text{ ккал/моль}$ . В области 170° К в ПТФЭ имеет место фазовый переход, а вращение концевой метиленовой группы становится заторможенным [10]. При более низких температурах спектр ЭПР перекисных радикалов II становится асимметричным, изменяется характер превращения, а именно, при заданной температуре фотопревращение радикалов идет только до некоторого предельного значения даже при длительном облучении светом. По-видимому, это свидетельствует о влиянии частоты вращения на скорость фотопревращения радикалов II. Для радикалов I таких аномалий в скорости фотопревращения не наблюдали, что естественно указывает на различия в механизме реакций фотопревращения радикалов I и II. В соответствии с [5—7] при фотовозбуждении перекисных радикалов I происходит разрыв полимерной цепи с образованием фторалкильного радикала и выделением газообразных продуктов



При действии УФ-света на перекисные радикалы II, по-видимому, имеет место диссоциация радикала с отрывом молекулы кислорода и восстановлением концевого фторалкильного радикала



По отношению к действию УФ-света и окислению реакция (2) полностью обратима.

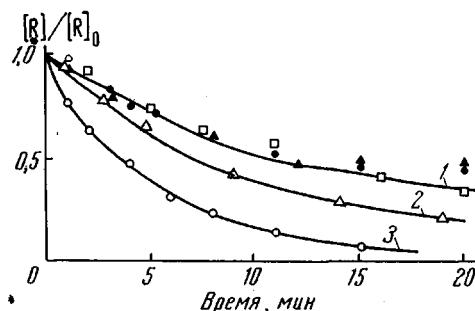


Рис. 4. Кинетические кривые фотопревращения концевых радикалов  $\sim \text{CF}_2 - \text{CF}(\text{O}\ddot{\text{O}}) - \text{CF}_2$  при 120, 140, 160 (1); 190 (2) и 20° (3)

Сравнение процессов фотопревращения перекисных радикалов I и II в ПТФЭ показало, что направленность фотохимических реакций перекисных радикалов существенным образом зависит от того, находится ли перекисный радикал в полимерной цепи или на ее конце. Кроме того, характер фотопревращения перекисных макрорадикалов определяется химическим строением макромолекул. Если в полипропилене [11] при облучении УФ-светом при фотопревращении перекисных радикалов концентрация радикалов увеличивается в три раза, то в ПТФЭ количество радикалов не изменяется. Это различие может быть обусловлено тем, что в полипропилене возможен отрыв атомов водорода перекисными радикалами, в то время как в ПТФЭ отрыв атома фтора перекисным радикалом является процессом энергетически менее выгодным, чем разрыв полимерной цепи. Следовательно, в ПТФЭ превращения перекисных радикалов под действием света сопровождаются разрывом связей C—C или C—O.

### Выводы

1. Форма спектра ЭПР радикала  $\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OO}$  обратимо изменяется с температурой, что связано с вращением радикала. В интервале температур 77–300° К частота вращения радикала изменяется в пределах  $10^6$ – $10^8$  сек $^{-1}$ . Величина потенциального барьера не превышает 0,25 ккал/моль, что указывает на вращение вокруг связи C—O.

2. Кинетика фотопревращения перекисных радикалов  $\sim \text{CF}_2-\text{CF}(\text{OO})-\text{CF}_2-$  в интервале температур 77–300° К описывается уравнением первого порядка с эффективной энергией активации 1–2 ккал/моль. Кинетика фотопревращения концевых перекисных радикалов подчиняется уравнению первого порядка только в интервале температур 170–300° К.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
5 V 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. T. Matsugashita, K. Shinohara, J. Chem. Phys., 35, 1652, 1961.
2. H. Tanaka, A. Matsumoto, N. Goto, Bull. Chem. Soc., Japan, 37, 1128, 1964.
3. D. W. Ovendall, J. Phys. Chem. Solids, 26, 81, 1965.
4. M. Iwasaki, J. Sakai, J. Polymer Sci., 6, A-2, 165, 1968.
5. В. К. Милинчук, Э. Р. Клиншпонт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, 1966, стр. 211.
6. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
7. S. Siegel, H. Hedges, J. Chem. Phys., 46, 3904, 1967.
8. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
9. F. K. Kneubühl, J. Chem. Phys., 33, 1074, 1960.
10. N. G. McGrum, J. Polymer Sci., 34, 355, 1959.
11. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б12, 88, 1970.

### PEROXIDE RADICALS IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE

*E. R. Klinshpont, V. K. Milinchuk, S. Ya. Pshezhetetskii*  
Summary

Structure of the peroxyde radicals has been studied by means of ESR. The radicals  $\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{O}-\text{O}^\bullet$  (I) appear at oxidation of end  $\sim \text{CF}_2-\text{CF}_2^\bullet$  radicals and show singlet with  $g = 2.016$  at 300° K. At 77° K the spectrum simila to one  $\sim \text{CF}_2-\text{C}(\text{OO})-\text{CF}_2$  ~ (II) with  $g_\perp = 2.007$  and  $g_\parallel = 2.038$  appears. The changes in the spectrum with temperature are due to rotation of the radical (energy barrier 0.25 kcal/mole). Kinetics of photoreactions of I and II have been studied. Differences in mechanisms of the radical transformation are revealed in dependence on temperature.