

часа после снятия напряжения структура эластомера (рис. 3, б) практически идентична структуре того же образца до начала растяжения (рис. 1, а).

### Выводы

1. Показано, что надмолекулярные образования в полиуретановых образцах являются стабильными элементами структуры, не разрушающимися в процессе деформации образца вплоть до его разрыва.

2. Установлено, что процесс деформации исследованного эластомера протекает в несколько стадий.

На первой стадии растяжение образца удлинение последнего обусловлено только деформацией микрообластей с произвольным расположением отрезков цепей полимера. Надмолекулярные образования при этом не изменяют своих размеров и формы.

Дальнейшее растяжение эластомера сопровождается поворотом сложных структурных образований в направлении действия механического поля, их выпрямлением и увеличением продольных размеров.

Волгоградский политехнический  
институт

Поступила в редакцию  
10 XI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Е. Гуль, Пласт. массы, 1968, № 12, 35.
2. М. И. Каракина, Н. В. Майорова, З. Я. Берестнева, В. А. Карагин, Механика полимеров, 1968, 771.
3. Г. М. Бартенев, Ю. В. Зеленев, Л. А. Осинцева, З. Я. Берестнева, В. Г. Калашникова, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., Б10, 504, 1968.

УДК 678.743:537.531

### ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ ЭПР СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОМ СОПОЛИМЕРЕ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

*A. В. Бобылева, С. М. Берлянт, В. К. Милинчук,  
В. Л. Карпов*

В настоящее время в условиях воздействия ионизирующего излучения во многих случаях используется полиэтилен (ПЭ). Однако области его применения ограничиваются относительно низкой теплостойкостью. Поэтому в условиях одновременного воздействия ионизирующего излучения и повышенных температур применяется политетрафторэтилен или радиационно-модифицированный ПЭ. Основным недостатком политетрафторэтилена является его низкая радиационная стойкость [1]. Радиационно-модифицированный ПЭ в этих условиях применяется только в отсутствие приложенных нагрузок. Сополимер тетрафторэтилена с этиленом наряду с высокой теплостойкостью ( $T_{пл} \approx 540^{\circ}\text{K}$ ) обладает относительно высокой радиационной стойкостью [2] и относится к числу сшивавшихся полимеров. Для понимания механизма процессов, протекающих в сополимере под действием ионизирующих излучений, необходимо изучить природу и структуру радикалов, образующихся при облучении. В данной работе методом ЭПР исследовали образование свободных радикалов при  $\gamma$ -облучении сополимера и их превращения при нагревании.

## Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран сополимер тетрафторэтилена с этиленом. Использовали образцы пленок толщиной от 100 до 150 мк, изготовленные прессованием порошка сополимера. Пленки помещали в кварцевые ампулы и длительное время обезгаживали до достижения остаточного давления  $10^{-6}$  мм. Облучение образцов проводили  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  при 77 и 310°К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 с приставкой, позволяющей производить запись второй производной линии поглощения. Температуру в интервале от 77 до 500°К получали продуванием через резонатор струи охлажденного азота или подогретого воздуха.

## Результаты и их обсуждение

При 77°К радиационный выход радикалов  $G(R)$  в сополимере равен  $\sim 1,8$ , т. е. в  $\sim 2$  раза ниже, чем в ПЭ [3], и почти в 20 раз больше, чем в политетрафторэтилене (ПТФЭ) [4]. Механическая эквимолярная смесь ПТФЭ и ПЭ при 77°К дает только спектр ЭПР радикалов ПЭ.

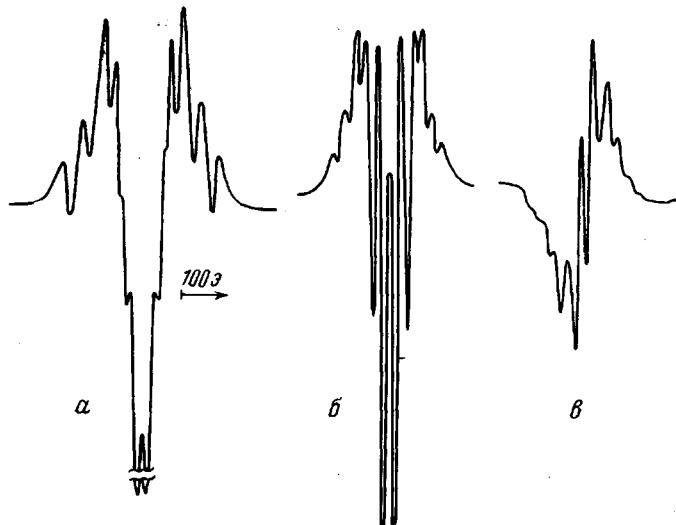


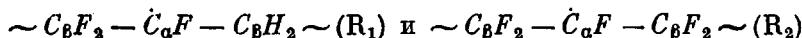
Рис. 1. Температурная зависимость спектра ЭПР сополимера,  $\gamma$ -облученного при 77°К:

а — 77° К (вторая производная линии поглощения); б — 300° К (вторая производная линии поглощения); в — 390° К (первая производная линии поглощения). Доза  $\sim 12$  Мрад

Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного при 77°К сополимера, зарегистрированный при этой же температуре в виде первой производной линии поглощения, представляет собой широкую линию с плохо разрешенными компонентами сверхтонкой структуры (СТС). Для расшифровки СТС спектры ЭПР сополимера записывали в форме вторых производных линии поглощения.

На рис. 1, а приведен зарегистрированный при температуре жидкого азота спектр ЭПР сополимера,  $\gamma$ -облученного при 77°К дозой  $\sim 12$  Мрад. Спектр с общим расщеплением  $\sim 365$  э состоит из 10 основных линий СТС. Расщепления между тремя крайними линиями спектра одинаковы и составляют  $\sim 48$  э. В центральной части спектра наблюдаются различные расстояния между линиями СТС, что может быть связано с наложением линий. Этот сигнал можно представить как дублет квинтетов с расщеплением в дублете  $\sim 170$  э, а между линиями в квинтетах  $\sim 48$  э. Известно, что спектры с

таким большим расщеплением характерны для радикалов, которые содержат атомы фтора в  $\alpha$ -положении по отношению к неспаренному электрону [5]. В сополимере дублет квинтетов могут дать фторалкильные радикалы двух типов



На рис. 1, б представлен зарегистрированный при комнатной температуре спектр ЭПР сополимера,  $\gamma$ -облученного при 77°К. Аналогичный спектр дает сополимер,  $\gamma$ -облученный и записанный при 300°К. На рис. 1, б видно, что спектр сополимера при 300°К состоит из 10 линий. Общее расщепление спектра  $\sim 268$  э. Этот спектр также можно представить как дублет квинтетов, в котором расщепление в дублете составляет

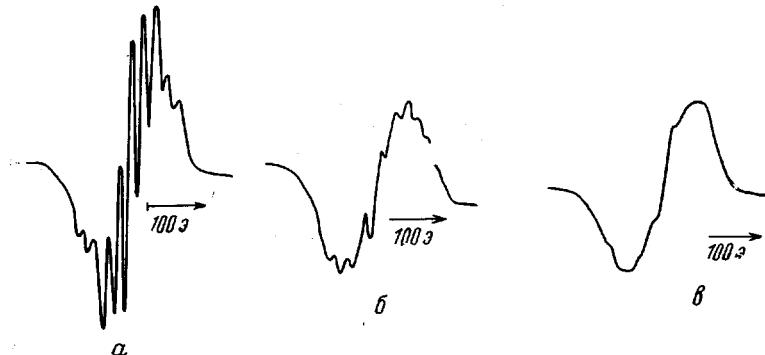


Рис. 2. Температурная зависимость спектра ЭПР аллильного радикала в  $\gamma$ -облученном при 77°К сополимере:

*a* — 500, *б* — 390, *в* — 310°К (первые производные линий поглощения). Доза  $\sim 40$  Мрад

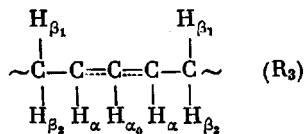
$\sim 149$  э, а между линиями в квинтетах  $\sim 31$  э. Образцы сополимера,  $\gamma$ -облученные при 77° К и разогретые до комнатной температуры, а также  $\gamma$ -облученные при 300°К, дают при 77°К спектр, аналогичный приведенному на рис. 1, *а*. Это означает, что в интервале 77—300°К спектр ЭПР сополимера обратимо зависит от температуры. Следовательно, эти спектры принадлежат радикалам одной структуры ( $R_1$  или  $R_2$ ).

При нагревании образцов сополимера выше комнатной температуры постепенно с уменьшением концентрации радикалов улучшается разрешение линий СТС. На рис. 1, *в* приведен спектр ЭПР сополимера при 390°К. Спектр сужается до  $\sim 214$  э. Он состоит из 10 линий СТС. Его также можно отнести к фторалкильному радикалу (структуре  $R_1$  или  $R_2$ ) с расщеплением в дублете  $\sim 125$  э, а между линиями квинтетов  $\sim 24$  э.

Изменение величины расщепления на  $\alpha$ -фторе от  $\sim 170$  э при 77° К до  $\sim 149$  э при 300° К свидетельствует о небольшом усреднении анизотропии. Нагревание выше 300° К вызывает дальнейшее уменьшение константы расщепления на  $\alpha$ -фторе (до  $\sim 125$  э). Однако величина этой константы остается выше, чем в случае фторалкильных радикалов ПТФЭ  $\sim CF_2 - \dot{C}F - CF_2 \sim$ , у которых при комнатной температуре константа расщепления на  $\alpha$ -фторе составляет  $\sim 90$  э [6]. Известно, что изотропная часть константы СТС на  $\alpha$ -фторе равна  $\sim 75$  э [7]. Вероятно, в сополимере и при высоких температурах (390° К) анизотропное взаимодействие неспаренного электрона с  $\alpha$ -фтором полностью не усредняется и составляет  $\sim 50$  э.

При нагревании от 390° до 410° К концентрация радикалов резко уменьшается (в  $\sim 2$  раза), и одновременно изменяется форма спектра ЭПР, что свидетельствует о гибели фторалкильных радикалов. При температурах выше  $\sim 420$ ° К регистрируется спектр, состоящий из 9 линий, расщепление между которыми составляет  $\sim 14$  э (рис. 2, *а*). В облученных углеводородах спектры с таким расщеплением относят к радикалам

аллильного типа [8]. Фтораллильные радикалы в облученном ПТФЭ имеют большее расщепление 22–25 э [9]. По-видимому, за ионет, наблюдаемый в  $\gamma$ -облученном сополимере, ответственны аллильные радикалы такой же структуры, что и в углеводородах



Спектр радикала  $\text{R}_3$  будет состоять из девяти компонент, если константа СТС на двух  $\beta_1$ -протонах составляет 28 э и в 2 раза больше константы СТС на двух других  $\beta_2$  и  $\alpha$ -протонах, т. е.  $A_{\beta_1} = 2\beta_2 = 2\alpha = 28$  э. Расщепление на  $\alpha_0$ -протоне не видно из-за малой спиновой плотности на

$\text{C}_{\alpha_0}$  и уширения линий в результате взаимодействия неспаренного электрона с двумя  $\alpha$ -протонами. В сополимере,  $\gamma$ -облученном при комнатной температуре, при температурах выше 420° К также регистрируется аллильный радикал.

При понижении температуры линии ионета постепенно уширяются (рис. 2, б), и при 310° К первая производная сигнала поглощения представляет собой одиночную линию (рис. 2, в). Температурные изменения спектра ЭПР аллильного радикала полностью обратимы. Такая температурная



Рис. 3. Зависимость от температуры концентрации свободных радикалов в  $\gamma$ -облученном при 77° К сополимере. Время выдержки при заданной температуре 10 ми;  
температура измерения 77° К; доза

~ 12 Мрад

зависимость формы спектра ЭПР связана с изменением анизотропного взаимодействия неспаренного электрона с  $\alpha$ -протонами. Тот факт, что в сополимере анизотропное уширение снимается при столь высоких температурах, свидетельствует о большой жесткости сополимера, затрудняющей внутримолекулярное вращение сегментов полимерной цепи.

Температурный диапазон гибели макрорадикалов простирается на ~ 400°. Большая часть фторалкильных радикалов (~ 80%) исчезает до комнатной температуры (рис. 3). Низкой термической стабильностью фторалкильные радикалы, по-видимому, обязаны наличию в полимерной цепи атомов водорода, способствующих процессу перемещения валентности. Такая температурная зависимость фторалкильных радикалов свидетельствует в пользу преимущественного образования радикалов структуры  $\text{R}_4$ .

В спектрах ЭПР  $\gamma$ -облученного сополимера отсутствует сигнал от радикалов  $\sim \text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2 \sim (\text{R}_4)$ , которые, в принципе, должны эффективно образовываться в результате отрыва атомов водорода. Сравнение  $G(\text{R})$  в ПТФЭ (~ 0,1) и ПЭ (~ 4) свидетельствует о том, что радикалы образуются легче при отрыве атомов водорода, чем фтора. В изучаемом сополимере количество этиленовых звеньев в 2 раза меньше, чем в ПЭ.  $G(\text{R})$  также примерно в 2 раза меньше, чем в ПЭ. Вероятно, в сополимере образование радикалов идет пропорционально числу C—H-связей, т. е. под действием  $\gamma$ -излучения первоначально образуются радикалы типа  $\text{R}_4$ . По-видимому, алкильные радикалы  $\text{R}_4$  обладают высокой реакционной способностью по отношению к меж- или внутримолекулярному отрыву атомов водорода и фтора. Протеканию таких реакций может способствовать наличие у алкильных радикалов избыточной колебательной энергии. На возможность внутримолекулярной миграции атомов фтора указывалось в работе [10]. Вероятно, регистрируемые в сополимере фторал-

кильные радикалы являются вторичными продуктами реакций алкильных радикалов.

В спектрах ЭПР сополимера,  $\gamma$ -облученного при  $310^\circ\text{K}$  дозами от  $\sim 1$  до  $\sim 25 \text{ Mrad}$ , мы не наблюдали сигнала от полиеновых радикалов, о которых сообщалось в статье [11]. Вероятно, в сополимере сопряженные двойные связи не образуются при таких низких дозах облучения ( $10 \text{ Mrad}$ ), как это считают авторы указанной работы.

Таким образом, в сополимере, по-видимому, преимущественно образуются фторалкильные радикалы типа  $R_1$ , что предопределется равномерным распределением мономерных звеньев  $C_2H_4$  и  $C_2F_4$  в полимерных молекулах. Однако обнаружение аллильных радикалов при высоких температурах свидетельствует о наличии в сополимере небольшого количества блочных участков, состоящих из этиленовых звеньев.

### Выводы

Радиационно-химический выход свободных радикалов в сополимере тетрафторэтилена с этиленом при  $77^\circ\text{K}$  составляет  $\sim 1,8$ . В  $\gamma$ -облученном сополимере обнаружены фторалкильные и аллильные радикалы. Форма спектров ЭПР фторалкильных и аллильных радикалов обратимо зависит от температуры. Установлены температурные области существования этих радикалов.

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

Поступила в редакцию  
28 XI 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 195, 332.
2. Л. В. Черешкевич, Д. Д. Чегодаев, Пласт. массы, 1967, № 11, стр. 28.
3. S. Ohnishi, Bull. Chem. Soc. Japan, 35, 254, 1962.
4. Э. Р. Клиншпон, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий 1, 242, 1967.
5. T. Matsugashita, K. Shinohara, J. Chem. Phys., 35, 1652, 1961.
6. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 8, 811, 1960.
7. M. Iwasaki, K. Togiyama, J. Chem. Phys., 47, 559, 1967.
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение ЭПР в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962, стр. 148.
9. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, 3, 615, 1962.
10. T. Ishii, Y. Oabata, K. Oshima, Repts. Progr. Polymer Phys. Japan., 10, 495, 1967.
11. R. J. Lontz, W. Gordy, J. Chem. Phys., 37, 1357, 1962.

УДК 678.544:542.65

### ИЗУЧЕНИЕ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ АЦЕТАТОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ С ПОМОЩЬЮ ТЕРМОМЕХАНИЧЕСКИХ КРИВЫХ

**Б. А. Фоменко, Б. В. Васильев, Н. И. Наймарк**

В [1] показано, что полученные в гомогенных условиях ацетаты целлюлозы (АЦ) сохраняют способность кристаллизоваться и при степенях замещения значительно ниже предельной. На термомеханических кривых пленок и волокон из аморфной высокозамещенной АЦ, снятых при умеренной постоянной нагрузке, в области температур  $210-270^\circ$  име-