

УДК 541.64 : 542.952 : 547.321

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА*М. А. Брук, К. К. Чуйко, Л. В. Ерошина,
В. А. Аудов, А. Д. Абкин*

Кинетика полимеризации кристаллических мономеров, облучаемых при низких температурах, например при температуре жидкого азота и жидкого гелия, является наиболее слабо изученным разделом твердофазной полимеризации. В большинстве опубликованных работ выход полимера определяли после прогрева облученных образцов, причем оставался неясным вопрос о том, каково соотношение между полимером, образовавшимся «под пучком» и в ходе возможных пост-процессов при разогреве. Детальное исследование этого вопроса для случая радиационной полимеризации кристаллического тетрафторэтилена (ТФЭ) привело нас к представлениям, изложенным в настоящей работе.

Если облучить кристаллический ТФЭ при 77° К, а затем определять гравиметрически выход полимера после плавления облученных образцов и удаления в вакууме непрореагировавшего мономера, то зависимость вы-

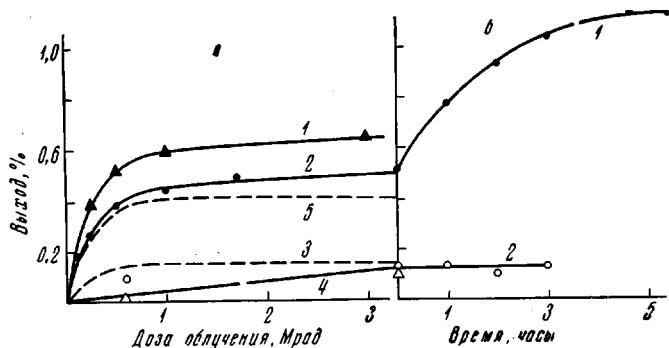


Рис. 1. Зависимость выхода полимера в кристаллическом ТФЭ от дозы облучения при 77° К (а) и от времени выдержки образцов при 138° К; облучение при 77° К дозой 3,3 Mrad (б):

а: 1 — плавление облученных образцов без ингибитора; 2 — с ингибитором; 3 — пост-полимеризация в момент плавления; 4 — отбеленные образцы (○ — видимый свет, ▲ — УФ-свет); 5 — низкотемпературная пост-полимеризация; б: 1 — неотбеленные; 2 — отбеленные образцы

хода полимера от дозы облучения описывается кинетической кривой с «запределиванием» на очень малой глубине превращения — около 0,6% (рис. 1, а, кривая 1) *. Когда плавление облученных образцов производится в присутствии низкозамерзающего раствора ингибитора (раствор триэтиламина в дифтордихлорметане), выход полимера в образцах понижается (рис. 1, а, кривая 2). Из этих данных следует, что в момент плавления об-

* Очистка мономера и методика приготовления образцов описаны в [1]. Воспроизводимость результатов в большинстве опытов была достаточно хорошей. Разброс экспериментальных точек по выходу полимера не превышал $\pm 0,05\%$.

лученных образцов (142° К) в них протекает быстрая (поскольку плавление образцов в условиях эксперимента продолжалось 20—30 сек.) пост-полимеризация, описываемая кривой 3, разностной между кривыми 1 и 2.

Если облученные при 77° К образцы выдерживать вблизи температуры плавления мономера, например при 138° К, то в них протекает медленная пост-полимеризация, кинетика которой описывается кривой 1 на рис. 1, б.

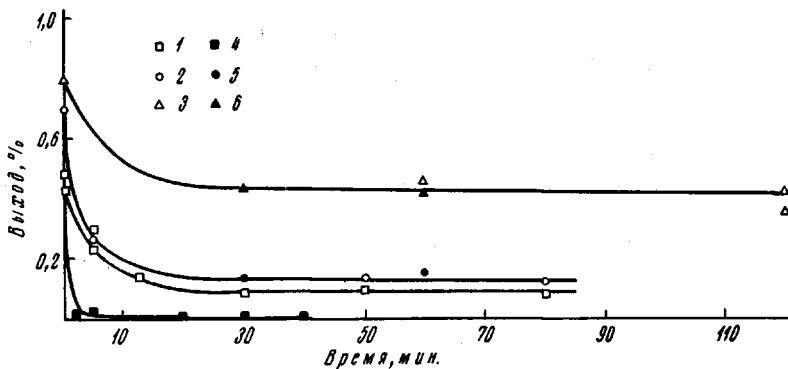


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от времени отбеливания облученных образцов. Температура облучения и отбеливания 77° К

Доза облучения, Мрад: 1 — 0,6; 2 — 5,3; 3 — 13,5; 4 — 0,6; 5 — 5,3; 6 — 13,5;
1—3 — видимый свет, 4—6 — УФ-свет

При дальнейшем исследовании было установлено, что оптическое отбеливание облученных образцов непосредственно при температуре облучения (77° К) видимым и УФ-светом приводит к значительному уменьшению выхода полимера, определяемого после плавления образцов (рис. 2). Зависимость выхода полимера от дозы облучения в образцах, подвергнутых такому отбеливанию после облучения, описывается кривой 4, рис. 1, а. Можно полагать, что полимер, остающийся после отбеливания, образуется непосредственно в ходе облучения.

В принципе казалось возможным и другое объяснение: не все активные центры полимеризации отбеливаются при высыпчивании. Однако, если бы это было так, то следовало ожидать протекания в отбеленных образцах пост-полимеризации вблизи температуры плавления на оставшихся «живыми» активных центрах. Отсутствие таковой (рис. 1, б, кривая 2) свидетельствует в пользу того, что кривая 4 на рис. 1, а описывает образование полимера под пучком. Сам факт образования «подпучкового» полимера в образцах ТФЭ, облучаемых при 77 (и $4,2^{\circ}$ К), был установлен нами ранее методом ЭПР [2]. В этой связи представляют также интерес некоторые дополнительные данные, полученные при исследовании радиотермолюминесценции (РТЛ) в образцах кристаллического ТЭФ, облученных при $4,2^{\circ}$ К.

Оказалось, что на кривых РТЛ имеется высокотемпературный (около 340° К) пик (рис. 3), который может быть приписан рекомбинации зарядов, стабилизованных в полимере. Этот факт сам по себе свидетельствует в пользу того, что в исследуемых образцах имеется полимер, находящийся под γ -облучением, т. е. образовавшийся под пучком, поскольку трудно представить возникновение и стабилизацию пар зарядов в пост-полимере. Такая точка зрения подтверждается следующими экспериментальными данными.

В образцах, которые после облучения при $4,2^{\circ}$ К дозой 1 Мрад подвергались при этой же температуре оптическому отбеливанию видимым светом, интенсивность полимерного пика при 340° К была такой же, как и в неотбеленных образцах (рис. 3). В то же время, после разогрева суммарный выход полимера в неотбеленных образцах за счет дополнительного вклада пост-процессов на 1—1,5 порядка превышает выход полимера в отбеленных

образцах. Из этого можно заключить, что пост-полимер не дает никакого вклада в пик при 340° К, и что последний обусловлен наличием подпучкового полимера.

В образцах, облученных при 4,2° К дозой 8 Мрад, интенсивность пика РТЛ при 340° К оказалась примерно в 30 раз (рис. 3) выше, чем

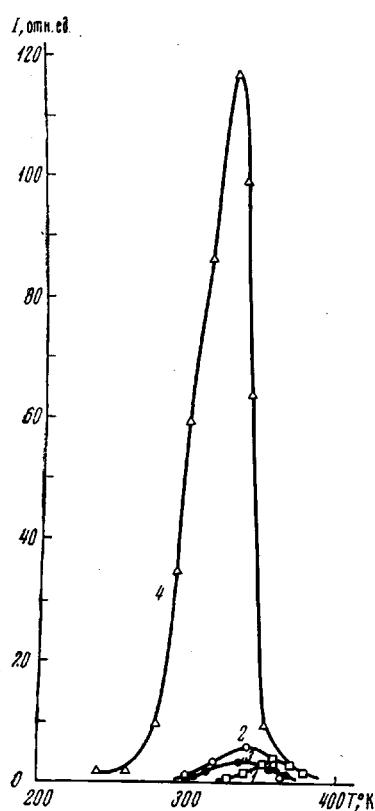


Рис. 3. Влияние отбеливания образцов, облученных при 4,2° К, на кривые РТЛ в области температур 250—380° К

Доза облучения, Мрад: 1—3 — 1, 4 — 8; 1, 4 — без отбеливания, 2, 3 — отбеливание 30 и 60 мин. соответственно

соответствующим характером накопления активных центров, инициирующих эту реакцию, так что можно утверждать, что центры перестают накапливаться при дозе около 0,5 Мрад.

Поскольку указанные активные центры отбеливаются видимым светом и наиболее вероятным процессом, происходящим при таком отбеливании, представляется выброс электронов, стабилизированных в мелких ловушках (в дальнейшем будем называть их стабилизованными электронами), и их рекомбинация с катионами с образованием радикалов *, есть основания считать, что за быструю низкотемпературную пост-полимеризацию (до плавления) ответственны ионные пары катион — стабилизованный электрон, находящиеся в собственном кулоновском поле.

Рассмотрим далее вопрос о температурной области протекания быстрой пост-полимеризации (до плавления). Для решения этого вопроса были

* Эта точка зрения подтверждается тем, что при таком отбеливании в образцах происходит заметное увеличение концентрации радикалов (рис. 4). Здесь следует отметить, что сигнал ЭПР стабилизированных электронов в облученном ТФЭ на существующих спектрометрах наблюдать не удается, по-видимому, из-за большого времени их спин-решеточной релаксации, приводящего к сильному насыщению.

при дозе 1 Мрад. Если принять, что интенсивность пика свечения РТЛ I пропорциональна количеству зарядов в образце полимера ($I = k_1 N_e$), что подпучковый полимер в процессе облучения при 4,2, так же как и при 77° К, накапливается по линейному закону $P = k_2 D$ (кривая 4 на рис. 1, а, а также [3]), и что концентрация зарядов в подпучковом полимере в расчете на единицу веса полимера в изученном интервале доз также линейно растет с дозой облучения ($n_e = k_3 D$), то

$$I = k_1 N_e = k_1 P n_e = K D^2,$$

где $K = k_1 k_2 k_3$.

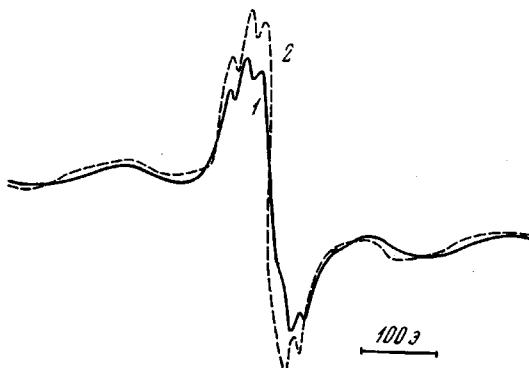
Качественное согласие экспериментальной зависимости I от дозы с предполагаемой для подпучкового полимера также свидетельствует в пользу того, что пик при 340° К обусловлен подпучковым полимером. В то же время наблюдаемую зависимость I от дозы трудно объяснить, если приписать этот пик пост-полимеру.

Все изложенное выше дает основания полагать, что кинетика подпучковой радиационной полимеризации при 77° К описывается кривой 4, рис. 1, а. Тогда кривая 5 (разностная между кривыми 2 и 4) описывает образование пост-полимера в процессе быстрой низкотемпературной пост-полимеризации при разогреве (до плавления). Такой характер кривой быстрой пост-полимеризации, по всей вероятности, обусловлен

проведены следующие опыты. Облученные при 77°K дозой 0,6 $Mрад$ образцы выдерживали после облучения при различных температурах (77 , 90 , 98°K), после чего производили их отбеливание видимым и УФ-светом. При достаточно длительном выдерживании (несколько минут при 98 , 1 час при 90 и две недели при 77°K) последующее высвечивание практически не меняет выхода полимера в образцах. Мы полагаем, что при выдерживании облученных образцов при указанных температурах в них протекает

Рис. 4. Влияние отбеливания на спектр ЭПР ТФЭ, облученного при 77°K . Доза 3,2 $Mрад$, запись при 77°K , мощность 24 дБ :

1 — спектр образца после облучения в темноте; 2 — тот же спектр после освещения образца видимым светом



пост-полимеризация. Кривые зависимости выхода полимера, остающегося после отбеливания, от времени выдержки образца для трех указанных температур приведены на рис. 5, а. Кажущаяся энергия активации начальной скорости этого процесса пост-полимеризации w_0 составила $6,6 \pm 0,5 \text{ ккал/моль}$ (рис. 5, б).

Если облученные при 77°K образцы разогревать со скоростью 60 град/мин (стандартные условия, соответствующие условиям выделения полимера при получении кинетических кривых на рис. 1), то рассматриваемый процесс пост-полимеризации развивается и завершается в области температур от 100 до 110°K *. Этот процесс, действительно, можно назвать низкотемпературной пост-полимеризацией в отличие от пост-полимеризации вблизи температуры плавления и в момент плавления.

Полученные результаты показывают, таким образом, что в образцах кристаллического ТФЭ, облученных при низкой температуре, помимо полимеризации под лучом протекают три вида твердофазной пост-полимеризации при разогреве. При этом следует учесть отсутствие в кристаллическом ТФЭ фазовых переходов (кроме плавления). Такую множественность процессов пост-полимеризации можно понять, если учесть, что при низкотемпературном облучении в мономере образуется и стабилизируется ряд активных центров, проявляющих активность (в смысле инициирования полимеризации) в разных температурных областях, и что кристаллический мономер представляет собой гетерогенную систему, содержащую как правильные участки кристаллической решетки, так и различного рода протяженные и точечные дефекты решетки (дислокации, границы субзерен, поверхность кристаллитов, вакансии и т. д.), в которых «подвижность» молекул мономера и активных центров полимеризации может проявляться в различных температурных интервалах.

Исследование кинетики низкотемпературной полимеризации при больших дозах облучения (рис. 6) показало, что полимер, остающийся после отбеливания (подлучковый полимер), практически линейно накапливается с дозой облучения (кривая 2). Из этого же рисунка (кривая 1) видно также, что при выделении полимера без отбеливания наклон кинетической кривой остается практически постоянным и равным наклону кривой 2 до

* Действительно, этот интервал температур образец проходит за 5 сек. Если данные рис. 5 экстраполировать к температуре 110°K , то можно видеть, что при этой температуре реакция завершилась бы за несколько секунд.

весьма больших доз (изучены дозы до 110 $Mrad$ и превращения до 4,5% при мощности дозы 10 $Mrad/\text{час}$).

Каждый радиационно-химический выход подпучковой полимеризации равен 4. Однако из этих данных нельзя сделать выводов об истинной длине кинетической цепи полимеризации, так как подпучковая реакция, по-видимому, может протекать лишь в так называемых «активных» областях кристалла, поглощающих лишь небольшую долю излучения, приходя-

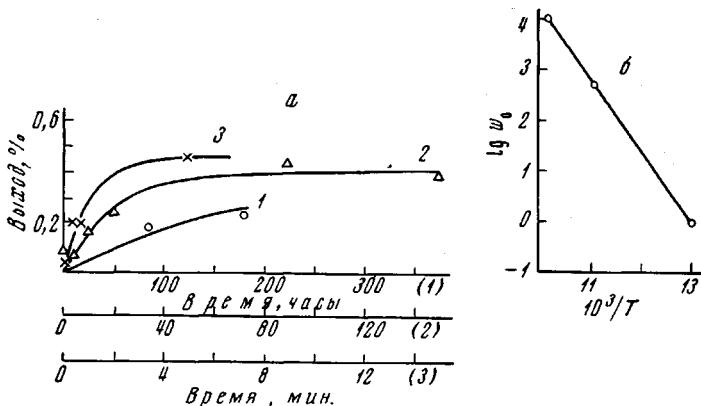


Рис. 5. а — Влияние выдержки облученных образцов при 77 (1); 90 (2) и 98° К (3) на выход полимера, определяемый после отбеливания (температура облучения и отбеливания 77° К; доза 0,6 $Mrad$); б — зависимость w_0 от обратной температуры; $E = 6,6 \pm 0,5$ ккал/моль

щегося на весь образец. «Истинный» радиационно-химический выход, отнесенный к энергии, поглощенной этими «активными» областями, может быть значительно больше.

Выше (рис. 5) было показано, что низкотемпературная пост-полимеризация на ионных парах, хотя и медленно, но протекает и при 77° К. Следовательно, если облучение при 77° К проводить при достаточно малой мощности дозы, то уже в ходе облучения вклад этой реакции должен быть заметным, что подтверждается экспериментом. Оказалось (рис. 6), что при мощности дозы 0,1 $Mrad/\text{час}$ выход полимера существенно выше (кривая 3), чем при мощности дозы 10 $Mrad/\text{час}$ (кривая 1). Эти различия видны лишь при достаточно больших дозах облучения. На самом начальном участке ход обеих кривых практически совпадает. При дозе порядка 30 $Mrad$ наклоны обеих кривых выравниваются. Последнее обстоятельство, по-видимому, связано с тем, что в этой области доз неспецифическая низкотемпературная пост-полимеризация на ионных парах, протекающая в процессе облучения, прекращается, а скорость специфической подпучковой реакции пропорциональна мощности дозы в первой степени. Таким образом, при 77° К в образцах, облучаемых при низкой мощности дозы, со сравнимыми эффективными скоростями протекают два подпучковых процесса: специфическая полимеризация, характеризующаяся постоянной скоростью, и неспецифическая полимеризация на ионных парах по механизму пост-полимеризации, скорость которой уменьшается в процессе облучения, так что при дозах 30—35 $Mrad$ эта реакция прекращается.

Полученные в настоящей работе данные позволяют рассмотреть вопрос о причинах так называемого «запределивания» низкотемпературной твердофазной полимеризации. Дело в том, что уже в первых работах было установлено, что в случае некоторых мономеров (акрилонитрил, ТФЭ и др.), облучаемых при низких температурах в условиях так называемого «жесткого» кристалла, полимеризация прекращается при очень малых глубинах превращения и сравнительно небольших дозах облучения. Однако достоверное объяснение этого явления отсутствовало. Первое время полагали,

что запределяется подпучковая реакция. Для объяснения этого явления выдвигались различные предположения (исчерпание «заготовок» молекул мономера с очень высокой степенью относительной пространственной ориентации [5], исчерпание «активных» областей (протяженные дефекты кристалла), в которых протекает реакция полимеризации при низких температурах, и гибель начальных центров полимеризации при определенной критической концентрации ионов в активных областях кристалла [6] и

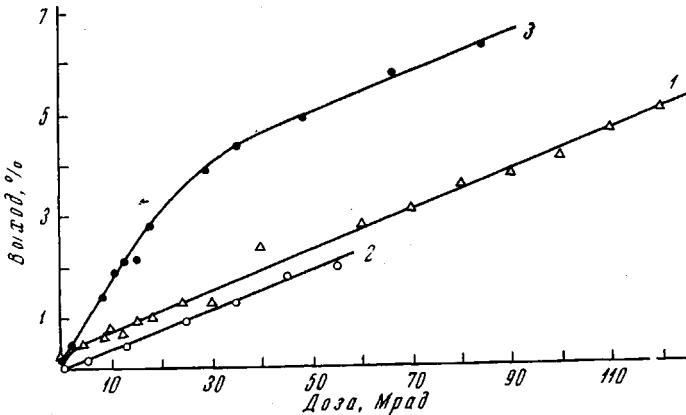


Рис. 6. Зависимость выхода полимера в кристаллическом ТФЭ от дозы облучения при 77° К. Мощность дозы, Мрад/час: 1, 2 — 10; 3 — 0,1; 1, 2 — неотбеленные, 3 — отбеленные образцы («подпучковый» полимер)

др.). Результаты настоящей работы приводят к выводу о том, что в случае кристаллического ТФЭ «запределивание» полимеризации мономера, облучаемого при 77° К *, на начальной стадии реакции характерно для процесса низкотемпературной пост-полимеризации и что специфическая подпучковая реакция, наоборот, протекает с постоянной во времени скоростью до весьма больших доз облучения. Активными центрами, инициирующими низкотемпературную пост-полимеризацию, являются, вероятно, ионные пары «катион — электрон, стабилизированный в мелкой ловушке»; кроме того, вопрос о запределивании низкотемпературной радиационной твердофазной полимеризации сводится к вопросу о запределивании накопления указанных ионных пар и, в частности, стабилизированных электронов.

Мы полагаем, что выводы, полученные для ТФЭ, могут иметь более общее значение и в той или иной степени применимы к процессам низкотемпературной полимеризации ряда других мономеров, в частности акрилонитрила (см. также [4]).

Вернемся еще раз к вопросу о природе стабилизированных электронов в облученном ТФЭ. Можно полагать, что ими являются электроны, захваченные мелкими молекулярными или межмолекулярными ловушками, скорее всего, дефектами кристаллической решетки. Помимо приведенного выше аргумента (отбеливание этих центров видимым светом) следует также указать, что это не могут быть центры, образованные при захвате электронов радикалами или другими фрагментами молекул, возникающими при радиолизе мономера, поскольку тогда они должны были бы ускоренно накапливаться с ростом дозы облучения.

Таким образом, данные по низкотемпературной твердофазной полимеризации ТФЭ, облучаемого при 77° К, приводят к представлению о запределивании концентрации электронов, стабилизированных в мелких ловушках при дозах около 0,5 Мрад. Следует отметить, что явление запределивания стабилизированных электронов при дозах порядка 1 Мрад и концент-

* Запределивание отчетливо выражено при достаточно большой мощности дозы облучения и частично снимается при очень малой мощности дозы (см. выше).

рациях $10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$ является общим для органических твердых тел, облучаемых при низких температурах (см. например [7]), причем удовлетворительное объяснение причин этого явления в литературе отсутствует. В последующих сообщениях мы полагаем более подробно рассмотреть этот вопрос. Более детально будут рассмотрены также реакции специфической подпучковой полимеризации и низкотемпературной пост-полимеризации на ионных парах.

Выводы

1. Разделены реакции «подпучковой» и пост-полимеризации в кристаллическом тетрафторэтилене (ТФЭ), облученном γ -лучами при 77°K . Установлено, что при разогреве облученных образцов до плавления в них могут протекать три реакции твердофазной пост-полимеризации: низкотемпературная (в интервале $77 - 110^\circ\text{K}$), «медленная» вблизи температуры плавления (в интервале $128 - 138^\circ\text{K}$), «быстрая» в момент плавления кристалла (142°K).

2. Установлено, что подпучковая реакция при 77°K характеризуется линейным характером накопления полимера с дозой облучения (изучены дозы до 110 Mrad), тогда как накопление активных центров низкотемпературной пост-полимеризации прекращается при дозах около 1 Mrad .

3. Предложено объяснение явления «запределивания» низкотемпературной полимеризации на ранних стадиях, основанное на предположении о запределивании концентрации ионных пар «катион — электрон в мелкой ловушке», ответственных за инициирование низкотемпературной пост-полимеризации.

4. Показано, что в интервале доз $1 - 20 \text{ Mrad}$ радиационно-химический выход полимеризации при 77°K и мощности дозы $0,1 \text{ Mrad/час}$ в $4 - 5$ раз выше, чем при 10 Mrad/час . Установлены причины этого эффекта.

5. С помощью метода радиотермолюминесценции получены дополнительные данные, указывающие на образование небольших количеств полимера в кристалле ТФЭ, облучаемом при $4,2^\circ\text{K}$.

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

Поступила в редакцию
17 VIII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Брук, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, Докл. АН СССР, **149**, 1322, 1963.
2. В. И. Муромцев, В. А. Асатуров и др., Химия высоких энергий, **3**, 252, 1969.
3. М. А. Брук, В. Ф. Громов и др., Высокомолек. соед., **8**, 961, 1966.
4. А. М. Каплан, Д. П. Кирюхин, И. М. Баркалов, В. И. Гольданский, Докл. АН СССР, **190**, 1387, 1970.
5. В. И. Гольданский, Н. С. Ениколопян, В сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 7.
6. А. Д. Абкин, Конференция XX лет производства и применения изотопов в народном хозяйстве СССР, Минск, 1968.
7. А. К. Пикаев, Сольватированный электрон в радиационной химии, изд-во «Наука», 1969, гл. VI.

LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED POLYMERIZATION

OF CRYSTALLINE TETRAFLUOROETHYLENE
*M. A. Bruk, K. K. Chuyko, L. V. Eroshina,
V. A. Autov, A. D. Abkin*

Summary

It is shown that for crystalline tetrafluoroethylene irradiated at 77°K «the limiting» of radiation-induced polymerization at a small conversion degree, which is observed when determining the polymer yield after heating of irradiated samples, is accounted for by low-temperature post-polymerization occurring in heated samples. This reaction is initiated by the ion pairs cation-electron in a shallow trap, whose accumulation in irradiated samples stops at doses about $0,5 \text{ Mrad}$. The polymerization in source, however, at 77°K occurs at a small apparent rate and is characterized by a linear dependence of the polymer yield on the dose (doses up to 110 Mrad having been investigated). Additional evidence in favor of formation of polymer in source at $4,2^\circ\text{K}$ has been obtained.