

к увеличению сорбционной способности полимера во всем диапазоне температур.

3. Замечено, что характер кинетических кривых сорбции низкомолекулярного вещества ПП сохраняется в присутствии Nb_2O_5 , а при введении добавки ПЭ меняется.

4. Рассчитаны величины сегментов ПП в присутствии различных добавок. Показано, что введение Nb_2O_5 не изменяет величины термодинамического сегмента ПП, а ПЭ несколько увеличивает его.

Белорусский государственный
университет им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
9 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. К. Шапошникова, Докл. АН СССР, 156, 1156, 1964.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. Я. Рапорт-Молодцова, Докл. АН СССР, 156, 1406, 1964.
3. В. П. Соломко, И. А. Усков, Т. А. Молокоедова, С. С. Пелищенко, Высокомолек. соед., 6, 2201, 1964.
4. Л. П. Василевская, Н. Ф. Бакеев, Л. Г. Лагун, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 159, 1117, 1964.
5. В. П. Соломко, Т. А. Молокоедова, И. А. Усков, Высокомолек. соед., 8, 104, 1966.
6. M. Inoue, J. Polymer Sci., A1, 2013, 1963.
7. Т. И. Соголова. Механика полимеров, 1966, 643.
8. Г. Ф. Коваленко, Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Высокомолек. соед., Б12, 762, 1970.
9. Г. М. Павлюченко, Диссертация, 1965.
10. Jung-fang Ju, R. Ullman, J. Polymer Sci., 60, 55, 1962.
11. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Докл. АН СССР, 162, 1092, 1965.
12. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 7, 2108, 1965.
13. Г. М. Павлюченко, К. М. Наумик, Изв. АН БССР, 1967, 197.
14. В. А. Каргин, Т. В. Гатовская, В. А. Берестнев, Г. М. Павлюченко, Высокомолек. соед., 7, 1963, 1965.
15. В. П. Привалко, Диссертация, 1970.
16. Г. П. Андрианова, Диссертация, 1963.
17. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во МГУ, 1960.
18. U. Johnsen, G. Spilgies, H. G. Zachmann, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 240, 762, 1970.

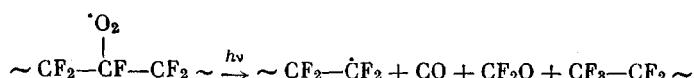
УДК 541.(64+024)

ФОТОРЕКОМБИНАЦИЯ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

Э. Р. Клинишпольт, В. Е. Милинчук

При взаимодействии кислорода с политетрафторэтиленом (ПТФЭ), облученным ионизирующими излучениями в вакууме, образуются преимущественно перекисные

радикалы $\sim \text{CF}_2 - \overset{\cdot}{\text{O}_2} - \text{CF} - \text{CF}_2 \sim$ (I). В ПТФЭ, облученном на воздухе, примерно в равном количестве образуются радикалы I и концевые перекисные радикалы $\sim \text{CF}_2\text{CF}_2\overset{\cdot}{\text{O}_2}$ (II). При облучении УФ-светом ($\lambda < 280 \text{ nm}$) в вакууме радикалы I превращаются в концевые фторалкильные радикалы $\sim \text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2$ по следующей реакции [1-4]:



Под действием света на концевые перекисные радикалы восстанавливаются концевые фторалкильные радикалы $\sim \text{CF}_2 - \dot{\text{C}}\text{F}_2$ [1–3]. В вакууме процесс фотопревращения перекисных радикалов в ПТФЭ описывается уравнением первого порядка с эффективной энергией активации $\sim 1\text{--}2 \text{ ккал/моль}$.

В данной работе исследована кинетика и механизм превращений перекисных радикалов в ПТФЭ при облучении УФ-светом в кислороде.

Методика эксперимента

Для уменьшения влияния диффузии кислорода на кинетику фотопревращения перекисных радикалов опыты проводили на мелкодисперсных порошках ПТФЭ с размерами частиц $\sim 10\text{--}50 \text{ мкм}$. Образцы полимера облучали на γ -источнике Co^{60} дозой 30 Мрад на воздухе и в вакууме. Облученные в вакууме образцы окисляли на воздухе, затем помещали в ампулы, вакуумировали, заполняли кислородом до давлений от 5 до 500 мм. В качестве источника УФ-света использовали лампу ДКСШ-1000. Интенсивность I падающего УФ-света в области $\lambda < 360 \text{ нм}$ составляла $\sim 10^{15} \text{ квантов} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$. Облучение светом проводили при 300°K . Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа РЭ-1301. Давление газа в ампулах, содержащих ПТФЭ с перекисными радикалами, до и после облучения УФ-светом измеряли дифференциальным микроманометром типа МСТ. Концентрацию фторионов в продуктах реакции определяли методом ториметрического титрования [5].

Результаты и их обсуждение

В ПТФЭ фторалкильные и перекисные радикалы обладают высокой термической стабильностью – их рекомбинация происходит при температуре выше 400°K [6].

При облучении УФ-светом в кислороде ПТФЭ, содержащего концевые перекисные радикалы II, общая концентрация радикалов уменьшается. Приведенные на рис. 1, а линейные анаморфозы кривых исчезновения перекисных радикалов показывают, что кинетика реакции описывается уравнением второго порядка. Это означает, что в ПТФЭ имеет место фотопрекомбинация перекисных радикалов. Как видно из рис. 1, а, скорость фотопрекомбинации радикалов II линейно зависит от интенсивности света.

На рис. 1, б показаны анаморфозы кривых гибели перекисных радикалов для ПТФЭ, облученного γ -излучением на воздухе. Видно, что для максимальной интенсивности света кинетическая кривая (за исключением начального участка) спрямляется в указанных координатах. При меньших интенсивностях света кривые имеют участок разгона. Такой характер кривых может быть объяснен тем, что облученный на воздухе полимер содержит перекисные радикалы структур I и II. В начале процесса рекомбинации в нем участвуют только концевые перекисные радикалы. В это время радикалы I превращаются в концевые фторалкильные радикалы $\sim \text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2$, которые окисляются и переходят в радикалы II. По мере превращения перекисных радикалов I в перекисные радикалы II ускоряется рекомбинация радикалов. Предлагаемое объяснение подтверждается близкими значениями констант скорости фотопрекомбинации перекисных радикалов, вычисленных для кривых 1 рис. 1, а ($6 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$) и рис. 1, б ($4,7 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \text{сек}^{-1}$).

Поскольку фотопрекомбинация перекисных радикалов происходит только в присутствии кислорода, то, вероятно, перемещение свободной валентности при рекомбинации радикалов связано с молекулами кислорода. Концевые перекисные радикалы в вакууме под действием УФ-света диссоциируют с образованием радикала $\sim \text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2$. Можно предположить, что фотодиссоциация перекисных радикалов II протекает по реакции

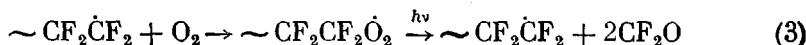


Реакция (1) происходит также и в кислороде. Затем радикал $\sim \text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{F}_2$ присоединяет молекулу кислорода, и восстанавливается исходный пере-

кислый радикал



Таким образом, механизм перемещения свободной валентности представляет собой чередование реакций присоединения молекул O_2 к концевому фторалкильному радикалу и распада концевых перекисных радикалов с регенерацией концевого фторалкильного радикала



При каждом акте распада свободная валентность мигрирует вдоль полимерной цепи на расстояние, равное двум длинам связей $\text{C} - \text{C}$

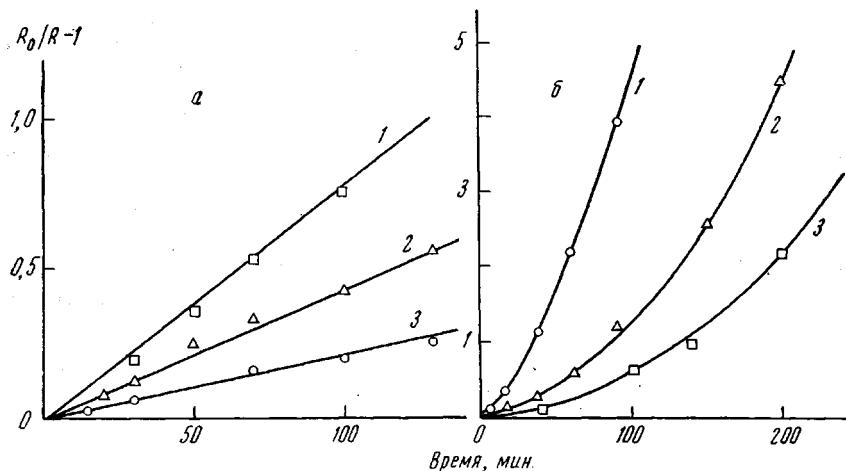


Рис. 1

Рис. 1. Линейные анаморфозы кривых фоторекомбинации перекисных радикалов II (a) и кинетических кривых фоторекомбинации перекисных радикалов в ПТФЭ, у-облученном на воздухе (b); $I \cdot 10^{15}$ (квантов $\cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$) = = 1 (1), 0,5 (2) и 0,25 (3); R_0 и R — начальная и текущая концентрации радикалов соответственно

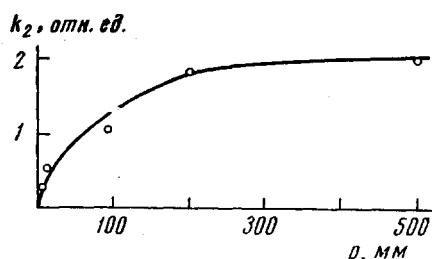


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость константы фоторекомбинации перекисных радикалов II от давления кислорода при 300° К

($\sim 3 \text{ \AA}$). Реакции (1) и (2) повторяются до тех пор, пока не встретятся два радикала. При среднем расстоянии между радикалами $\sim 100 \text{ \AA}$ должно произойти ~ 30 актов.

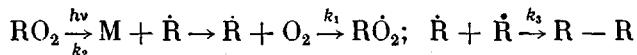
Предлагаемый механизм подтверждается увеличением давления в ампулах и анализом газообразных продуктов, выделяющихся при фоторекомбинации перекисных радикалов. В таблице приведены результаты измерения концентраций радикалов и фтор-ионов, образующихся в результате гидролиза продуктов реакций. Видно, что после облучения УФ-светом в кислороде на один исчезнувший перекисный радикал выделяется от 50 до 90 фтор-ионов. Аналогичные результаты получаются при расчете количества выделившихся молекул газа по изменению давления в системе. При фотодиссоциации концевого перекисного радикала согласно реакции (1) должно выделиться две молекулы фторкарбонила, которые содержат четыре фтор-иона. В результате свободная валентность

должна переместиться на 40–70 Å. В зависимости от концентрации среднее расстояние между перекисными радикалами составляет 90–130 Å. Таким образом, при уменьшении средней концентрации радикалов увеличивается количество образовавшихся фтор-ионов на один исчезнувший радикал. Это означает, что при меньшей концентрации радикалов свободная валентность до момента рекомбинации должна переместиться на большее расстояние. Из таблицы видно, что среднее расстояние между перекисными радикалами примерно в два раза больше расстояния, на которое перемещается свободная валентность в результате реакций (3).

Выход фтор-ионов в газообразных продуктах фоторекомбинации перекисных радикалов в ПТФЭ

Концентрация перекисных радикалов · 10 ⁻¹⁷ , см ⁻³		Среднее расстояние между перекисными радикалами, Å		Концентрация фтор-ионов · 10 ⁻¹⁵ , см ⁻³	Выход фтор-ионов
исходная	после облучения УФ-светом	исходное	после облучения		
6,7	2,5	90	140	21,5	51
2	1	130	160	9	90

Наблюдаемое различие можно объяснить неравномерным распределением перекисных радикалов в объеме, преимущественной рекомбинацией близких друг к другу радикалов. Наконец, если обрыв цепи фотоокислительной деструкции ПТФЭ происходит в результате рекомбинации фторалкильных радикалов, то расстояние, на которое переместится свободная валентность, должно быть в два раза меньше среднего расстояния между перекисными радикалами. В общем случае фоторекомбинацию радикалов в среде кислорода можно описать схемой



Кинетика термической гибели радикалов в присутствии газов была рассмотрена Лебедевым [7]. Было показано, что при стационарном режиме можно складывать кинетические сопротивления отдельных стадий реакции. Если пренебречь макро- и микродиффузионными стадиями реакций, то эффективная константа скорости фоторекомбинации выражается как

$$1/k_{\text{эфф}} = 1/4\pi^2\lambda^6 k_1 \cdot k_p \cdot p + 1/\pi\lambda^3 k_2 I + 1/4\pi\lambda^3 k_3,$$

где λ — величина порядка размера элементарной ячейки ПТФЭ (~ 10 Å), k_1^{-1} — время жизни радикала и молекулы O_2 в «клетке», k_p — константа растворимости O_2 в ПТФЭ, p — давление кислорода, k_2 — константа скорости фотопревращения перекисных радикалов, I — интенсивность поглощенного света, k_3^{-1} — время жизни двух радикалов в «клетке».

Оценим отдельные члены этого уравнения согласно [6]. Количество растворенного в ПТФЭ кислорода при давлении 200 мм составляет 10^{23} см⁻³. В кинетической клетке $k_1 \approx 3 \cdot 10^8$ сек⁻¹. Первый член уравнения равен $\sim 7 \cdot 10^8$ сек · см⁻³. При $Ik_2 = 3 \cdot 10^{-3}$ сек⁻¹ [3] второй член равен величине $\sim 10^{22}$ сек · см⁻³. Константу рекомбинации радикалов в «клетке» можно оценить на основании констант обрыва полимеризации, которые составляют 10^5 — 10^7 л · моль⁻¹ · сек⁻¹ [8]. Сравнение отдельных членов уравнения показывает, что реакция рекомбинации радикалов и взаимодействие с кислородом протекают со скоростями на несколько порядков больше, чем реакция фотопревращения. Следовательно, лимитирующей стадией фоторекомбинации перекисных радикалов является процесс фотопревращения перекисных радикалов во фторалкильные. Этот вывод

подтверждается экспериментальными данными — скорость реакции фоторекомбинации перекисных радикалов линейно зависит от интенсивности света (рис. 1) и в интервале 150—500 мкм не зависит от давления кислорода (рис. 2). При меньших давлениях на процесс фоторекомбинации влияет диффузия кислорода к радикалам. В этом случае наблюдается зависимость реакции от давления кислорода.

Выходы

1. В политетрафторэтилене в присутствии кислорода перекисные радикалы рекомбинируют под действием УФ-света. Скорость реакции зависит от структуры перекисных радикалов и интенсивности света.
2. В процессе фоторекомбинации выделяются продукты с выходом 50—90 фтор-ионов на один исчезнувший перекисный радикал.
3. Механизм фоторекомбинации перекисных радикалов представляет собой цепной процесс, состоящий из чередования реакций диссоциации перекисных радикалов и присоединения кислорода к радикалам.

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

Поступила в редакцию
10 VII 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, Э. Р. Клишпонт, С. Я. Пшежецкий, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 211.
2. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
3. Э. Р. Клишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., А12, 1505, 1970.
4. S. Siegel, H. Nedregelt, J. Chem. Phys., 46, 3904, 1967.
5. М. О. Коршун, В. А. Климова, М. И. Чумаченко, Ж. аналит. химии, 10, 358, 1955.
6. В. В. Воеводский, Физика и химия элементарных химических процессов, изд-во «Наука», 1969, стр. 266.
7. Я. С. Лебедев, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 228.
8. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, изд-во «Наука», 1966.

УДК 541.64:547.269

СИНТЕЗ СЕРУСОДЕРЖАЩИХ ОЛИГОЭФИРАКРИЛАТОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ТИОДИГЛИКОЛЯ

A. A. Berlin, A. M. Rabia

Ранее было показано, что включение сульфидных групп в олигомерный блок олигоэфиракрилатов (ОЭА) обусловливает повышение термоокислительной стойкости и прочности к динамическому изгибу сетчатых полимеров, полученных при полимеризации и сополимеризации ОЭА с различными мономерами [1, 2].

Получение серусодержащих олигомеров осуществляли путем конденсационной теломеризации тиоалкилдикарбоновых кислот с соответствующими гликолями и акриловыми кислотами, играющими роль телогена и регулятора длины цепи ОЭА [3]. Наряду с этим была показана возможность синтеза серусодержащих акриловых мономеров и олигомеров при взаимодействии β -хлорэтилакрилатов и α -метакрил- ω -хлоролигоалкиленгликолов с Na_2S_x ($x = 1-4$) [4, 5].

В связи с вышеизложенным представлялось интересным выяснить возможность синтеза серусодержащих ОЭА путем конденсационной теломеризации тиодигликоля, дикарбоновых и акриловых кислот.