

УДК 541(64+28):547(313+321)

ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ СОПОЛИМЕРА  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ ПРИ РАДИОЛИЗЕ  
В ВАКУУМЕ

*Н. И. Большакова, Н. С. Тихомирова, В. И. Серенков,  
Г. И. Залкинд, Н. Н. Придатчина*

ИК-спектроскопическими исследованиями  $\gamma$ -облученного в вакууме сополимера тетрафторэтилена с этиленом (1:1) обнаружены изменения химической структуры, зависящие от условий облучения. С ростом дозы облучения уменьшаются интенсивности полос поглощения в области 1450 и 2973  $\text{см}^{-1}$ , соответствующие колебаниям групп  $\text{CH}_2$  и серии полос поглощения, лежащих в области 500–1300  $\text{см}^{-1}$ , соответствующих валентным и деформационным колебаниям C–F-связей групп  $\text{CF}_2$ . Эти изменения усиливаются с повышением температуры облучения от 25 до 250°. Наблюдается появление различного типа двойных связей:  $-\text{CH}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CF}=\text{CF}-$ ,  $-\text{CH}=\text{CF}_2$  (полосы 1720, 1740, 1765  $\text{см}^{-1}$  соответственно). Показано изменение интенсивности полосы поглощения в области 1740  $\text{см}^{-1}$  от дозы и температуры облучения. С ростом дозы облучения (25°) увеличивается интенсивность полосы 1860  $\text{см}^{-1}$ , отнесенной к «концевой неиссыщенности»  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ . Однако при температуре облучения 250° эта полоса исчезает. При повышенных температурах облучения (150, 250°) наблюдается появление широкой полосы поглощения в области 1600–1700  $\text{см}^{-1}$ , что связано с образованием двойных связей типа  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  или  $-\text{CH}=\text{CH}-$ . На основании полученных данных предлагается механизм реакций деструкции и структурирования, протекающих при облучении сополимера.

В работе [1] показано, что при  $\gamma$ -облучении сополимера тетрафторэтилена с этиленом протекают процессы деструкции и структурирования [1].

Цель настоящей работы – ИК-спектроскопическое исследование механизма наблюдаемых процессов в сополимере тетрафторэтилена с этиленом (в мольном соотношении 1 : 1 (СТЭ)) при его облучении в широком интервале температур.

**Экспериментальная часть**

ИК-спектры снимали на приборе UR-10. Для этой цели готовили таблетки сополимера с КВг. Для исследования поглощения в области 2800–2900 и 500–1500  $\text{см}^{-1}$  использовали пленки толщиной  $\sim 10 \text{ мкм}$  или таблетки порошка с КВг; при изучении спектра поглощения в области 1700–1750  $\text{см}^{-1}$  – пленки толщиной 120  $\text{мкм}$ .

Пленки и порошок СТЭ, предварительно вакуумированные до прекращения газовыделения при остаточном давлении  $10^{-5} \text{ тор}$ , облучали в запаянных стеклянных ампулах на источнике  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  дозами до 300  $\text{Mrad}$  при 25, 150, 250°. Для оценки изменения концентрации некоторых химических связей вычисляли величину отношения оптических плотностей соответствующих полос поглощения до и после облучения ( $D$  и  $D_0$ ).

**Результаты и их обсуждение**

В спектре необлученного сополимера имеется интенсивная полоса поглощения при 1450  $\text{см}^{-1}$ , которая относится к ножничным колебаниям групп  $>\text{CH}_2$ , находящихся в непосредственном соседстве с группами  $\text{CF}_2$ ,

а также полосы при  $2973$ ,  $2875 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие валентным колебаниям связей C—H в этих группах (рис. 1). Наблюдаемые полосы характерны для СТЭ эквимольного соотношения с регулярным чередованием мономерных звеньев [2].

Кроме того, слабо проявляются полосы в области  $1470$ ,  $2950 \text{ см}^{-1}$ , соответствующие группам CH<sub>2</sub> в этиленовых блоках с двумя мономерными

звеньями. В спектре необлученного сополимера не обнаружено полос, соответствующих более длинным этиленовым блокам (полосы в области  $2925$  и  $2853 \text{ см}^{-1}$ ), а имеющуюся в спектре слабую полосу в области  $1390 \text{ см}^{-1}$  относят к деформационным колебаниям группы CH<sub>3</sub> на конце цепи.

Из вышеизложенного следует, что исследуемый сополимер при эквимольном соотношении имеет преимущественно регулярное чередование мономерных звеньев.

После облучения сополимера при комнатной температуре ( $25^\circ$ ) уменьшается оптическая плотность полос поглощения в области  $1450$  и  $2973 \text{ см}^{-1}$ , соответствующих колебаниям групп CH<sub>2</sub> (рис. 2), что, вероятнее всего, связано с отрывом атома водорода. Однако отрыв атома водорода не приводит к образованию транс-винилевой ненасыщенности  $-\text{CH}=\text{CH}-$  в отличие от полиэтилена, а также к образованию концевой ненасыщенности  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ , так как в области  $1600$ — $1700 \text{ см}^{-1}$  полосы поглощения отсутствуют. Предполагается, что в результате разрыва связи C—H образуется макрорадикал и активный атом водорода, который в свою очередь способен оторвать атом фтора или водорода от соседней макромолекулы с появлением другого полимерного радикала. Рекомбинация возникших свободных радикалов приводит к спшиванию цепей.

В реакции спшивания возможно участие также концевой группы  $-\text{CH}_3$ , поскольку интенсивность полосы при  $1390 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей этой группе, с ростом дозы облучения снижается. Уменьшение концентрации этих групп

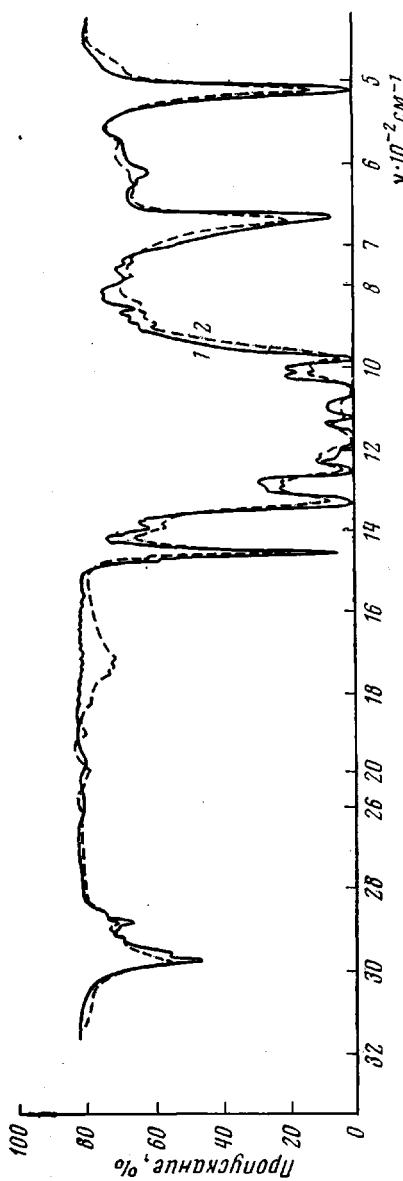


Рис. 1. ИК-спектры пленок СТЭ (10  $\mu\text{м}$ ) до (1) и после облучения (2) дозой 300 Мрад при  $25^\circ$

возможно также за счет реакции деструкции с образованием газообразных низкомолекулярных фторуглеводородов. Однако в ИК-спектрах газообразных продуктов радиолиза нет соответствующих полос поглощения; в ИК-спектре имеется только интенсивная полоса  $1030 \text{ см}^{-1}$ , относящаяся к колебанию SiF<sub>4</sub>.

Аналогично в ИК-спектре облученного сополимера (рис. 3) уменьшается интенсивность серии полос поглощения в области  $500$ — $1300 \text{ см}^{-1}$ , где полосы поглощения в области  $1125$  и  $1045 \text{ см}^{-1}$  относятся к валентным колебаниям связей C—F, асимметричным и симметричным соответственно.

но [3]. Интенсивная полоса в области  $510 \text{ см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям групп  $\text{CF}_2$ ; с ростом дозы облучения до  $300 \text{ Мрад}$  интенсивность этой полосы уменьшилась на  $\sim 70\%$ . При отрыве атомов фтора имеет место образование двойных связей типа  $-\text{CF}=\text{CF}-$ . В спектре необлученного сополимера имеется очень слабое поглощение в области  $1740 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б), соответствующее колебаниям транс-виниленовой двойной связи  $-\text{CF}=\text{CF}-$  [4, 5]. С ростом дозы облучения до  $200 \text{ Мрад}$  оптическая плотность этой полосы увеличивается, что видно из рис. 2, б.

Полоса в области  $1700-1800 \text{ см}^{-1}$  с максимумом при  $1740 \text{ см}^{-1}$  сложная и состоит из сильно перекрывающихся полос с частотами  $1720$ ,  $1740$  и  $1765 \text{ см}^{-1}$ . Полосы при  $1720$  и  $1765 \text{ см}^{-1}$  относятся к двойным связям

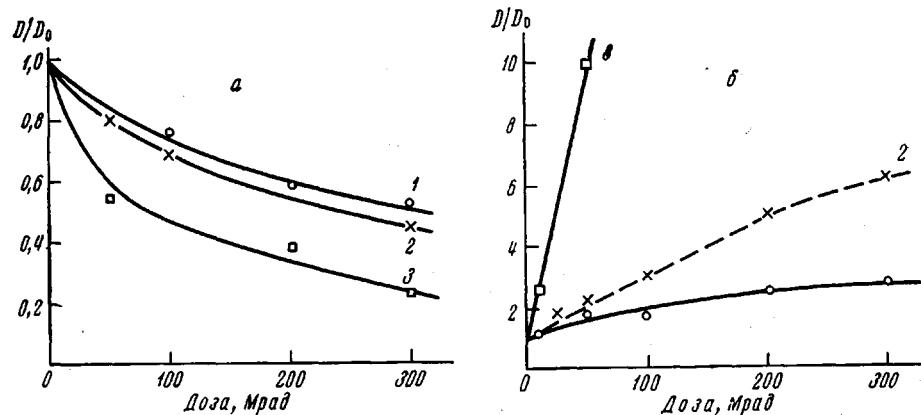


Рис. 2. Зависимость относительной величины оптической плотности полос поглощения при  $1450$  (а) и  $1740 \text{ см}^{-1}$  (б) от дозы облучения при  $25$  (1);  $150$  (2) и  $250^\circ$  (3)

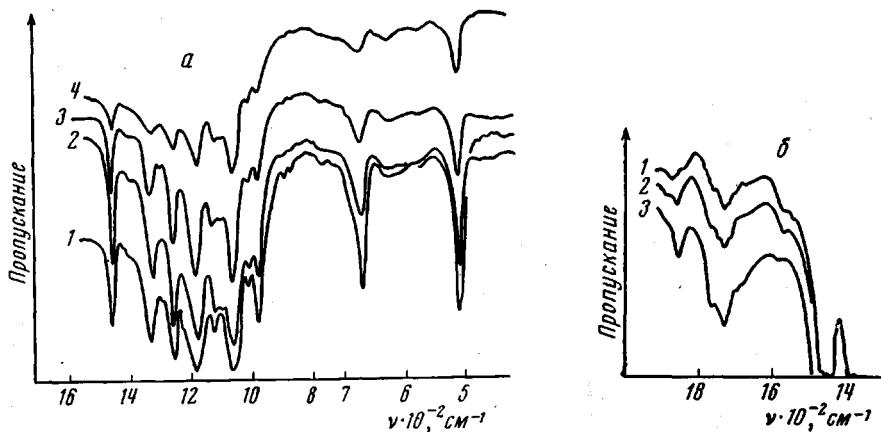
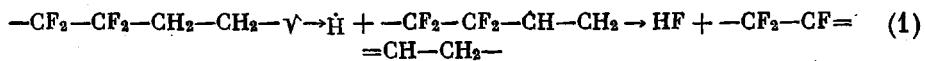


Рис. 3. ИК-спектры пленок СТЭ ( $120 \text{ мкм}$ ) до облучения (1) и облученные дозой  $300 \text{ Мрад}$  при разных температурах (а) и при  $25^\circ$  разными дозами (б):  
а: 2 —  $25$ , 3 —  $150$ , 4 —  $250^\circ$ ; б: 2 —  $100$ , 3 —  $300 \text{ Мрад}$

$-\text{CH}=\text{CF}-$  и  $-\text{CH}=\text{CF}_2$  соответственно [6], что подтверждается поглощением в области  $3110 \text{ см}^{-1}$ , относящимся к валентным колебаниям групп C—H при двойной связи. Ненасыщенность типа  $-\text{CH}=\text{CF}-$  может возникать при внутримолекулярном отрыве атомов водорода и фтора с образованием HF, причем энергетически выгоднее [7] реакция, идущая по следующей схеме:



В спектре необлученного СТЭ содержится также слабая полоса в области  $1860 \text{ см}^{-1}$ . После облучения дозой 100  $M\text{rad}$  заметен ее рост и смещение в область меньших частот до  $1840 \text{ см}^{-1}$  (рис. 3, б). Эту полосу следует отнести к колебаниям концевой ненасыщенности  $-\text{CF}=\text{CF}_2$  [4, 5]. Появление в спектре концевых двойных связей является следствием реакции деструкции, причем возможен разрыв тетрафторэтиленового звена, которому предшествует образование сильно возбужденного радикала



Образовавшийся радикал может присоединить  $\text{F}'$  или вступить в реакцию рекомбинации с другими полимерными радикалами.

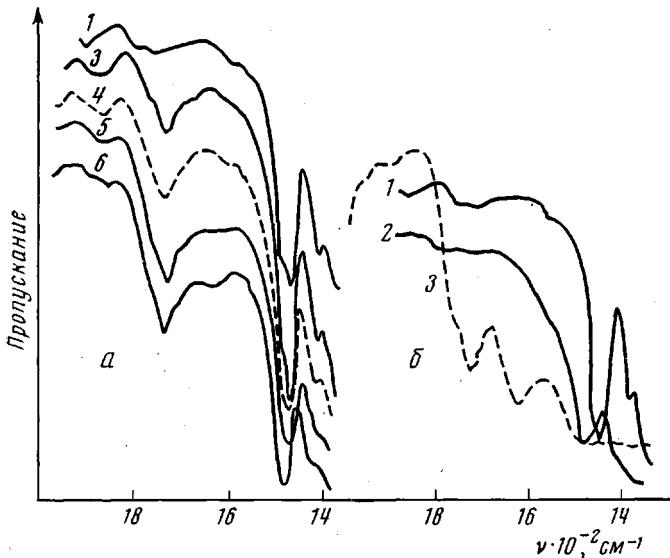
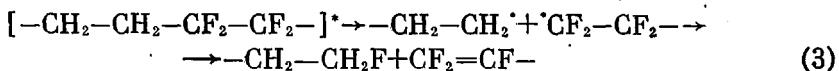


Рис. 4. ИК-спектры пленок СТЭ (120 мкм), облученных при 150° (а) и 250° (б) дозами 0 (1); 10 (2); 50 (3); 100 (4); 200 (5) и 300  $M\text{rad}$  (6)

Появление концевой трифтогенильной ненасыщенности возможно также в результате разрыва макромолекулы сополимера по связи С—С между тетрафторэтиленовым и этиленовым звеном и последующей реакцией диспропорционирования образовавшихся свободных радикалов



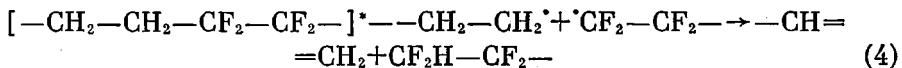
Возможность разрыва цепи между двумя различными мономерными звеньями подтверждается уменьшением интенсивности полосы при  $980 \text{ см}^{-1}$ , характерной для сополимера с соотношением мономерных звеньев 1 : 1 [3].

Разрыв в тетрафторэтиленовом звене возможен также с образованием свободных радикалов, последующая реакция диспропорционирования которых ведет к появлению концевой ненасыщенности типа  $-\text{CH}=\text{CF}_2$  и соответствующей ей полосы при  $1765 \text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре (рис. 3, б).

Таким образом, из вышеизложенного следует, что в результате облучения СТЭ при комнатной температуре в нем имеют место реакции отрыва атомов фтора и водорода, деструкции макромолекулы сополимера в тетрафторэтиленовых звеньях (реакция (2)) и между тетрафторэтиленовыми и этиленовыми звеньями (реакция (3)), а также реакции межмолекулярного спшивания, которой предшествует разрыв связей С—Н и С—F.

Повышение температуры облучения от 25 до 250° усиливает процессы, ведущие к понижению концентрации групп  $\text{CH}_2$  в исследуемом сополимере, о чем свидетельствует уменьшение оптической плотности полос поглощения в области 2973, 1450  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующих колебаниям связей C—H в этих группах (рис. 2, а). Это, в частности, связано с увеличением скорости отрыва атомов водорода, что может привести к увеличению скорости структурирования сополимера [1].

Вместе с тем, с увеличением температуры облучения в ИК-спектре СТЭ появляются полосы, не наблюдавшиеся в результате облучения его при комнатной температуре; среди них широкая полоса в области 1600—1640  $\text{cm}^{-1}$ , характерная для ненасыщенности  $-\text{CH}=\text{CH}_2$  и сопряженных двойных связей  $-\text{CH}=\text{CH}-$  (рис. 4). Эта полоса наблюдается после облучения дозой 200  $\text{Mrad}$  при 150° и растет с дальнейшим повышением дозы и температуры облучения. При температуре облучения 250° эта полоса появляется уже при дозе 50  $\text{Mrad}$  (рис. 4, б). Появление такого типа ненасыщенности может быть связано с деструкцией возбужденной макромолекулы или внутри этиленового звена, или по связи C—C двух различных мономерных звеньев; последнее энергетически выгоднее. Дальнейшая реакция диспропорционирования свободных радикалов идет по схеме



поскольку, как это будет показано ниже, не наблюдается концевой ненасыщенности  $\text{CF}_2=\text{CF}-$ .

Усиление процесса деструкции с разрывом связей между мономерными звеньями подтверждается большим уменьшением интенсивности полосы при 980  $\text{cm}^{-1}$  при повышенных температурах облучения в сравнении с комнатной (рис. 3, а).

С ростом температуры облучения уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1390  $\text{cm}^{-1}$ , что объяснялось выше участием концевых групп  $\text{CH}_3$  в процессе спшивания, который при этом, видимо, усиливается.

При повышении температуры облучения наблюдается также уменьшение интенсивности полос поглощения в области колебаний связей C—F (1000—1300  $\text{cm}^{-1}$ ) и полосы 510  $\text{cm}^{-1}$  (рис. 3). Описанные изменения в ИК-спектре свидетельствуют об уменьшении концентрации групп  $\text{CF}_2$  в облученном СТЭ. Это, очевидно, происходит вследствие усиления процесса отрыва атомов фтора, что приводит к повышению скорости образования транс-виниленовой ненасыщенности  $-\text{CF}=\text{CF}-$  (полоса 1740  $\text{cm}^{-1}$ , рост оптической плотности которой представлен на рис. 2, б).

Но вместе с тем с ростом дозы облучения (при 150°) уменьшается интенсивность полосы поглощения в области 1860  $\text{cm}^{-1}$ , отнесенной к концевой ненасыщенности типа  $-\text{CF}=\text{CF}_2$ , полное исчезновение которой наблюдается при дозе 10  $\text{Mrad}$  и 250° (рис. 4, б). Это можно объяснить расходо-

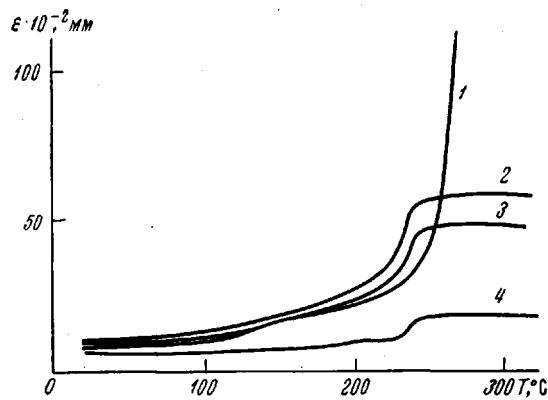
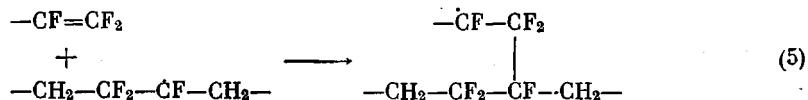


Рис. 5. Термомеханические кривые СТЭ до облучения (1) и облученного дозой 300  $\text{Mrad}$  при 25 (2); 150 (3) и 250° (4)

ванием этих связей на образование концевых спивок по схеме



Вероятность появления подобных спивок повышается благодаря молекулярной подвижности, увеличивающейся с повышением температуры облучения.

Возможность протекания такой реакции, кроме других реакций спшивания, описанных выше, приводит к увеличению числа актов структурирования, о чем свидетельствуют данные термомеханических исследований облученных образцов сополимера. Из кривых, представленных на рис. 5, видно, что при одной и той же дозе облучения величина деформации на плато, зависящая от густоты спивок, уменьшается с ростом температуры облучения [1].

Таким образом, с повышением температуры облучения в значительной степени ускоряются реакции отрыва атомов фтора и водорода; увеличивается скорость деструкции по реакциям (2) и (3), а также возможны другие разрывы макромолекул и реакции диспропорционирования образующихся свободных радикалов (4); повышается скорость структурирования за счет образования поперечных связей по реакции (5).

Научно-исследовательский  
институт пластических масс

Поступила в редакцию  
28 II 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Н. И. Большакова, Сб. Стабильность полимерных материалов и изделий из них, № 1, 1971, стр. 29.
2. Л. И. Таругина, Ж. прикл. спектроскопии, 8, 653, 1968.
3. I. Tabata, H. Shibano, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 1977, 1964.
4. А. С. Новиков, В. Л. Карпов, В. А. Галил-Оглы, Н. А. Словохотова, Т. Н. Дюжаева, Высокомолек. соед., 2, 485, 1960.
5. M. Iwasaki, M. Aoki, R. Kojina, J. Polymer Sci., 25, 377, 1957.
6. А. Л. Гольденберг, Л. Н. Пирожная, С. Г. Попова, Л. И. Таругина, Сб. Молекулярная спектроскопия, Изд-во ЛГУ, 1960, стр. 131.
7. Tamotsu Ishii, Yoneko Tabata, Keichi Oshima, Reports on progress in polymer Physics in Japan, v. X, 1967, p. 495.