ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 10

УДК 541.64:543.422.27

СПЕКТРЫ ЭПР γ-ОБЛУЧЕННЫХ ФТОРВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОПОЛИМЕРОВ

А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт

Идентифицированы спектры ЭПР γ-облученных поливинилиденфторида, сополимеров тетрафторэтилена с этиленом и тетрафторэтилена с винилиденфторидом. Изучена зависимость спектров ЭПР сополимеров от соотношения мономерных звеньев. Определены параметры спектров. Установлено, что разрыв полимерной цепи наблюдается только в том случае, если имеются блоки из фторметиленовых звеньев.

Ранее нами было показано, что во фторводородсодержащих полимерах в зависимости от процентного содержания водорода изменяется радиационно-химический выход [1] и был сделан вывод о преимущественном отрыве атома водорода. В связи с этим представляет интерес выяснить структуру свободных радикалов, образующихся при γ-облучении, в зависимости от состава сополимеров.

В качестве объектов исследования были выбраны сополимеры тетрафторэтилена (ТФЭ) с этиленом (СФ-1) с соотношением мономерных звеньев 1 : 1, 1 : 1,5 и 1 : 2, сополимеры ТФЭ с винилиденфторидом (СФ-2) с соотношением мономерных звеньев 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4 и поливинилиденфторид (ПВФ). Использовали образцы пленок толщиной 80–150 *мкм*, изготовленные прессованием порошков полимеров. Пленки помещали в кварцевые ампулы и обезгаживали до остаточного давления в ампулах 10^{-4}–10^{-5} *тор*. Облучение образцов проводили γ-лучами Co^{60} при 77 и 310° К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометрах РЭ-1301 и ЭПР-3.

В настоящей работе приводятся уточненные параметры спектров ЭПР по сравнению с результатами, полученными нами ранее [1, 2].

Спектры ЭПР свободных радикалов в виде первых производных в γ-облученных фторводородсодержащих полимерах плохо разрешены, и их идентификация крайне затруднена. В связи с этим в работе регистрировали вторые производные линий поглощения ЭПР.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР сополимеров СФ-1, γ-облученных при 77° К дозой ≈15 *Мрад*, с различным соотношением фторэтиленовых и этиленовых звеньев. Видно, что спектры ЭПР практически одинаковы. Общая протяженность спектров составляет ≈340 *э*. Однако с увеличением числа этиленовых звеньев интенсивность центральных компонент растет по отношению к крайним линиям спектра ΔH=340 и 250 *э*, отмеченным на рис. 1 стрелками, и постепенно исчезают дополнительные линии, отмеченные на этом же рисунке крестами.

После нагревания образцов до 300° К значительно (в 4–5 раз) уменьшается концентрация свободных радикалов. При этом существенно изменяется вид спектров ЭПР – уменьшается интенсивность крайних линий, и в спектрах отчетливо видны шесть линий СТС (рис. 2, *а*). Протяженность секстета составляет ≈150, а расщепления – ≈30 *э*. Следует отметить, что наблюдающиеся различия в спектрах в зависимости от состава сополимера сохраняются и после разогревания до 300° К, а именно, интенсивность крайних компонент спектра тем меньше, чем больше в сополи-

мере этиленовых звеньев. Характерной является также температурная зависимость спектра ЭПР: расщепление между компонентами секстета не зависит от температуры, а расстояние между крайними компонентами спектра уменьшается от ≈340 *э* при 77° К до ≈240 *э* при 300° К (рис. 2, *б*). На основании полученных данных можно сделать вывод, что в сополимере СФ-1 образуется, по крайней мере, два типа радикалов. Секстет принадлежит радикалу $\sim CH_2-\dot{C}H-CH_2\sim$. На это указывают величина

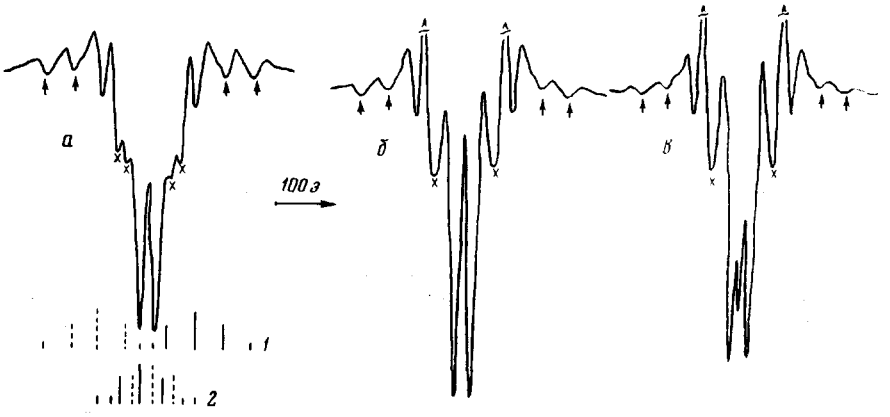

Рис. 1. Спектры ЭПР γ-облученных образцов сополимеров СФ-1 при соотношении мономерных звеньев 1 : 1 (*а*), 1 : 1,5 (*б*) и 1 : 2 (*в*); доза 15 *Мрад*, под спектром на рис. 1, *а* нанесены линии фторалкильного (*1*) и алкильного (*2*) радикалов

расщепления ~30 *э* и отсутствие заметной температурной зависимости спектра ЭПР, которое наблюдается для радикалов, содержащих атомы фтора в α- и β-положениях. Известно, что анизотропное сверхтонкое взаимодействие (СТВ) с α- и β-фторами велико, и усреднение этого взаимодействия при размораживании молекулярной подвижности приводит к изменению формы спектра ЭПР.

Относительно природы второго радикала можно сделать следующие предположения. Сильная температурная зависимость формы и большая протяженность спектра ЭПР позволяют отнести его к срединному фторалкильному радикалу с константами изотропного СТВ: $a_\alpha^F=120$, $a_\beta^F=30$ *э* при 300° К.

Спектр ЭПР срединного фторалкильного радикала в ПТФЭ характеризуется следующими константами: $a_\alpha=90$, $a_\beta=32$ *э* при 300° К [3], $a_\alpha=200$, $a_\beta=61$ *э* при 77° К [4, 5]. Полученные нами константы для СФ-1 отличаются от констант для ПТФЭ, что позволяет предположить существование радикала $\sim CH_2-\dot{C}F-CF_2\sim$.

Представляется интересным, что такие стабильные фторалкильные радикалы гибнут быстрее, чем алкильные. Это может быть связано с протеканием реакции замещения

$$\left.\begin{matrix}\sim CF_2-\dot{C}F-CH_2\sim \\ \sim CF_2-\dot{C}F-CF_2\sim\end{matrix}\right\} + \begin{matrix}\sim CF_2-CF_2-CH_2-CH_2-CF_2-CF_2\cdots \\ \text{(цепь сополимера)}\end{matrix} \rightarrow$$

$$\rightarrow \sim CF_2-\dot{C}H-CH_2\sim + \sim CF_2-CF_2-CHF-CH_2\cdots + 2 \text{ ккал}$$

Энергия активации прямой реакции на 2 *ккал* меньше, чем обратной реакции. Таким образом, в γ-облученном СФ-1 образуются фторалкильные $\sim CH_2-\dot{C}F-CF_2\sim$ и алкильные радикалы, причем с увеличением содержания этиленовых звеньев в СФ-1 возрастает концентрация алкильных радикалов.

На рис. 3 приведены спектры ЭПР ПВФ, γ-облученного при 77° К. Общая ширина спектра, зарегистрированного при 77° К, составляет ≈225 *э* (рис. 3, *а*). Линии СТС разрешены плохо. После разогрева образцов ПВФ

до 300° К концентрация ПМЦ падает в ~8 раз. Ширина спектра при 77° К после разогревания не изменяется, линии СТС становятся более разрешенными (рис. 3, *б*). Спектр состоит из пяти линий СТС с расстояниями между ними ≈55 *э*. На 2-й и 4-й линиях наблюдаются подрасщепления ≈16 *э*. При комнатной температуре спектр становится несколько у́же ($\Delta H \cong 215$ *э*), хотя видны те же самые линии и подрасщепления. Поскольку вид и ширина спектра почти не изменяются с температурой, можно предположить, что в γ-облученном ПВФ стабилизируется только один тип

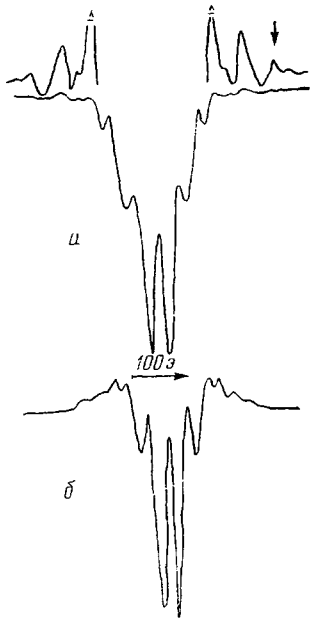

Рис. 2

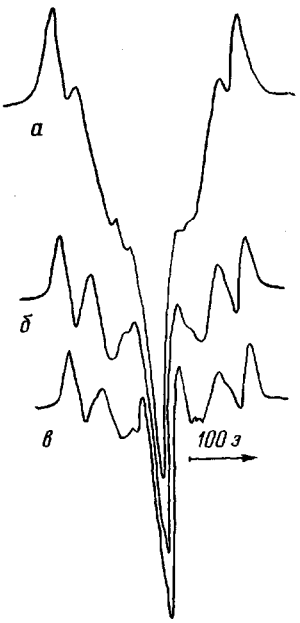

Рис. 3

Рис. 2. Спектры ЭПР γ-облученного сополимера СФ-1, доза 15 *Мрад*:

а — регистрация спектров при 77° К после разогревания от 77 до 300° К (выдержка 15 мин.); *б* — регистрация спектра при 300° К после γ-облучения при 77° К; стрелка — усилено в 10 раз

Рис. 3. Спектры ЭПР γ-облученного ПВФ дозой 15 *Мрад*:

а — облучение и регистрация при 77° К; *б* — облучение при 77° К. Запись при 77° К после разогревания до 300° К (выдержка 15 мин.); *в* — регистрация при 300° К

радикалов. Слабая зависимость спектра от температуры свидетельствует о том, что в радикале нет фтора в α-положении. Рассмотрим вероятные структуры радикалов с водородом в α-положении: $\sim CF_2 - \dot{C}H_2 \sim$ (1); $\sim CHF - \dot{C}H - CF_2 \sim$ (2); $\sim CF_2 - \dot{C}H - CF_2 \sim$ (3) и $\sim CF_2 - \dot{C}H - CH_2 \sim$ (4).

На основании литературных данных [6, 8] для радикала 1 расщепление $a_\alpha^H = 20$ *э*. Однако в наблюдаемом спектре ПВФ расстояния между линиями ≈55 *э*. Следовательно, радикал 1 в ПВФ не образуется. К аналогичному выводу можно прийти при рассмотрении структур 2 и 4 из-за малых (20 *э*) констант расщепления на α-водороде. Остается структура 3. Согласно [6, 7], на β-фторе константы могут изменяться от 18 до 62 *э*.

Спектры сополимера СФ-2 трех исследованных составов, γ-облученных и зарегистрированных при 77° К, по внешнему виду одинаковы. Линии СТС спектров разрешены плохо. Спектр сополимера состава 1 : 1 при 77° К приведен в работе [1]. После разогревания образцов до комнатной температуры концентрация ПМЦ уменьшилась в ~4—6 раз, разрешение линий улучшилось (рис. 4, *а*, *в*, *д*). Общая ширина спектров для всех составов составляет ≈375 *э*. Расстояние между линиями СТС, отмеченное

звездочками, в сополимере состава 1 : 1 составляет ≈225 *э* и совпадает с шириной спектра ПВФ. Расстояние между этими же линиями в сополимерах состава 1 : 2 и 1 : 4 несколько больше — 230 и 235 *э* соответственно. Наблюдающееся смещение линий может быть кажущимся и связанным с наложением линий различных ПМЦ. Ширина спектров сополимеров составов 1 : 1, 1 : 2 и 1 : 4, зарегистрированных при комнатной температуре, составляет ~200, ~210 и ~220 *э* соответственно (рис. 4, *б*, *г*, *е*). Эти значения также близки значению ширины спектра ПВФ при 300° К.

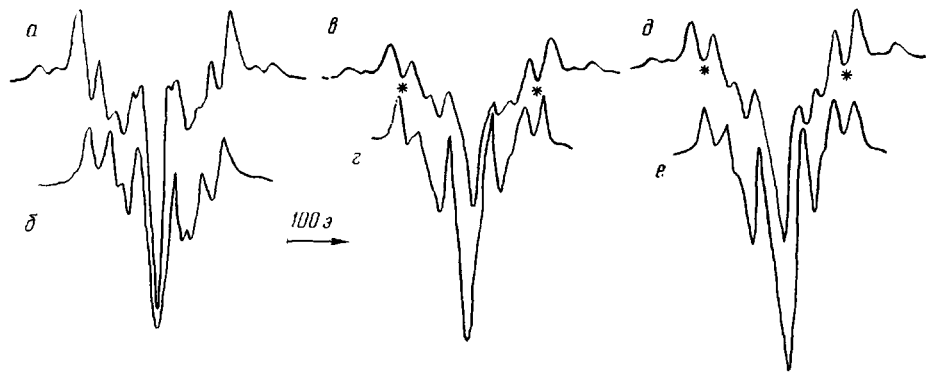

Рис. 4. Спектры ЭПР γ-облученных при 77° К образцов СФ-2 при соотношении звеньев 1 : 1 (*а*, *б*), 1 : 2 (*в*, *г*) и 1 : 4 (*д*, *е*), регистрация при 77 (*а*, *в*, *д*) и 300° К (*б*, *г*, *е*); доза облучения 15 *Мрад*

Часть спектра между линиями, отмеченными звездочками, сополимеров всех трех составов (рис. 4, *а*, *в*, *д*) по ширине, числу линий, слабой температурной зависимости имеет такой же вид, как спектр ПВФ. Поэтому можно предположить, что в γ-облученном сополимере СФ-2, как и в ПВФ, стабилизируются в основном алкильные радикалы $\sim CF_2 - \dot{C}H - CF_2\sim$. Кроме того, в СФ-2 регистрируются и другие ПМЦ. Крайние линии с расщеплением $\Delta H \cong 375$ и 320 *э*, исчезающие при 300° К, можно отнести к радикалам с двумя и одним атомами фтора в α-положении.

Характеристики спектров ЭПР радикалов, образующихся при радиолизе фторводородсодержащих полимеров

Полимер	Радикалы	Протяженность, *э*	Параметры спектров	*T*, °К
ПВФ	Заряженные частицы	15	–	77
	$\sim CF_2-\dot{C}H-CF_2\sim$	220	$a_\alpha^H = 16$, $a_\beta^F = 50$ *э*	300
СФ-1	$\sim CF_2-\dot{C}F-CH_2\sim$	340	—	77
		240	$a_\alpha^F = 120$, $a_\beta^{F,H} = 30$ *э*	300
	$\sim CH_2-\dot{C}H-CH_2\sim$	150	$a_\alpha^H = 22$, $a_\beta^{F,H} = 32$ *э*	77
	$\sim CH_2-CH=CH=CH-CH_2\sim$ [2]	125	9 линий, расстояния между линиями 14 *э*	500
СФ-2	Заряженные частицы сополимера состава 1 : 1	15 *	–	77
	$\sim CF_2-\dot{C}H-CF_2\sim$	220	$a_\alpha^H = 16$, $a_\beta^F = 50$ *э*	300
	$\sim CF_2-\dot{C}F_2$, $\sim CH_2-\dot{C}F_2$	375	–	77
	$\sim CF_2-\dot{C}F-CF_2\sim$	320	–	77
	$\sim CH_2-\dot{C}H-CF_2\sim$			

* Ширина линии.

Как показано нами, изменение состава сополимера слабо влияет на форму спектров. Поскольку состав должен влиять на концентрацию радикалов с одним и двумя фторами в α-положении, то, следовательно, вклад этих радикалов в общую концентрацию незначителен.

Образование концевых радикалов может происходить путем разрыва основной полимерной цепи

$$\sim \cdots CF_2{-}CF_2 \overset{1}{\wr} CH_2{-}CF_2 \overset{2}{\wr} CF_2{-}CF_2 \cdots \sim$$

либо на первом участке с образованием радикалов $-\dot{C}F_2$ и $-\dot{C}H_2$, либо на втором с образованием радикала $-\dot{C}F_2$. Спектр радикала $-\dot{C}H_2$ известен [8]. Отсутствие спектра, характерного для такого радикала, дает основание предположить, что разрыв цепи происходит на втором участке.

В таблице приведены радикалы, образующиеся при γ-облучении, в изученных нами фторводородсодержащих полимерах и параметры их спектров. Анализ таблицы показывает, что в изученных фторводородсодержащих полимерах стабилизируются радикалы с водородом в α-положении. Образование фторалкильных радикалов наблюдается только в полимерах, у которых рядом находятся, по крайней мере, две фторметиленовых группы. Вклад этих радикалов уменьшается с увеличением метиленовых групп в полимерной цепи. Концевые фторалкильные радикалы образуются только в СФ-2, где имеются блоки из фторметиленовых групп.

Следует отметить, что на всех спектрах после разогревания до комнатной температуры появляется одиночная линия шириной 25—30 *э*, которая, по-видимому, принадлежит полиеновым радикалам.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
26 II 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. *А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт,* Высокомолек. соед., *Б15*, 527, 1973.
2. *А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, В. К. Милинчук. В. Л. Карпов,* Высокомолек. соед., *Б13*, 185, 1971.
3. *Ю. Л. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский,* Докл. АН СССР, *122*, 1053, 1958.
4. *N. Tamura,* J. Chem. Phys., *37*, 479, 1962.
5. *В. И. Муромцев, Р. А. Асатурян, М. А. Брук, А. Д. Абкин, И. Г. Ахвледиани,* Химия высоких энергий, *3*, 256, 1969.
6. *A. J. Bowles, A. Hudson, P. A. Jackson,* Chem, Phys. Letters, *5*, 552, 1970.
7. *В. И. Муромцев, М. А. Брук, И. Г. Ахвледиани, Р. А. Асатурян, Г. М. Жидомиров, А. Д. Абкин,* Ж. теорет. и эксперим. химии, *2*, 679, 1966.
8. *П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг,* Успехи химии, *38*, 593, 1969.