

УДК 541.64:543.422.27

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР γ -ОБЛУЧЕННЫХ
ПОЛИВИНИЛФТОРИДА И ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНА

A. V. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клинштейн

Определены радиационно-химические выходы ПМЦ в поливинилфториде, политрифторметилене и сополимере трифторметилен с тетрафторметиленом. Идентифицированы спектры ЭПР. Определены параметры спектров. Изучены зависимости спектров ЭПР и концентрации ПМЦ γ -облученных полимеров от температуры. Установлено, что наибольшая скорость гибели радикалов и образование перекисных радикалов в исследованных полимерах наблюдаются в области температуры перехода стекло — стекло. Проведенные исследования подтверждают общую тенденцию образования свободных радикалов при γ -радиолизе фторсодержащих полимеров и сополимеров в основном за счет отрыва атомов водорода.

Ранее [1, 2] нами были определены радиационно-химические выходы и структура свободных радикалов, образующихся при радиолизе некоторых фторсодержащих полимеров и сополимеров. Радиационно-химический выход при 77° К во всех изученных полимерах практически не зависит от строения полимера и близок к выходу в полиэтилене (ПЭ). Структура свободных радикалов в изученных полимерах неодинакова. Однако основными радикалами являются серединные фторалкильные и алкильные радикалы, образующиеся в результате отрыва атомов водорода.

Для более ясного понимания механизма радиолиза таких полимеров важно расширить круг изучаемых полимеров. В качестве объектов исследования были выбраны поливинилфторид (ПВФ) и политрифторметилен (ПТФМ). Методика эксперимента описана в работах [1, 2].

ПВФ. Радиационно-химический выход свободных радикалов в ПВФ составляет ~2,2 при 77° К и ~1,2 при 300° К. Из рис. 1 видно, что при увеличении дозы до ~20 Mrad форма спектра ЭПР γ -облученного при 77° К ПВФ изменяется незначительно. Центральная часть (синглет шириной ~10 э) исчезает при действии видимого света и нагревании и достигает предельного значения концентрации при дозах 10 Mrad. Согласно [3], узкий синглет можно отнести к стабилизованным электронам. Оставшийся после отбеливания спектр ЭПР имеет общую ширину ~350—360 э и содержит компоненты СТС. Как видно из рис. 1, г, этот спектр состоит из десяти линий СТС (крайние линии отмечены стрелками). Расстояния между соседними линиями составляют 40—50 э. Часть компонент имеет небольшое дублетное подрасщепление. После нагревания до 300° К большая часть свободных радикалов исчезает. Первая производная спектра ЭПР представляет собой синглет шириной $\Delta H=25$ э (рис. 1, д). При записи второй производной обнаружены компоненты СТС спектра, наблюдавшиеся до разогревания. В ПВФ при γ -облучении могут образоваться следующие серединные свободные радикалы: $-\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CH}_2-$ (I); $-\text{CHF}-\text{CH}-\text{CHF}-$ (II) и $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$ (III).

Для того чтобы сделать выбор из указанных структур, оценим общую ширину спектров ЭПР радикалов типа II и III.

Известно, что константы СТВ с ядрами атомов водорода и фтора не превышают следующих значений: $a_{\alpha}^H \leq 25-30$ э, $a_F^H \leq 50$ э, $a_F^F \leq 60$ э [4, 5]. Причем общая ширина спектров ЭПР радикалов II будет не более $2a_F^F + 2a_F^H + a_{\alpha}^H$, т. е. ≤ 250 э. Для радикала III общая ширина спектра ≤ 230 э. Реально ширина спектров будет намного меньше из-за множителя $\cos^2 \theta$ для взаимодействия с ядрами в β -положении. Спектр радикала III должен совпадать со спектром алкильных радикалов в ПЭ [6] и иметь ширину ~ 160 э.

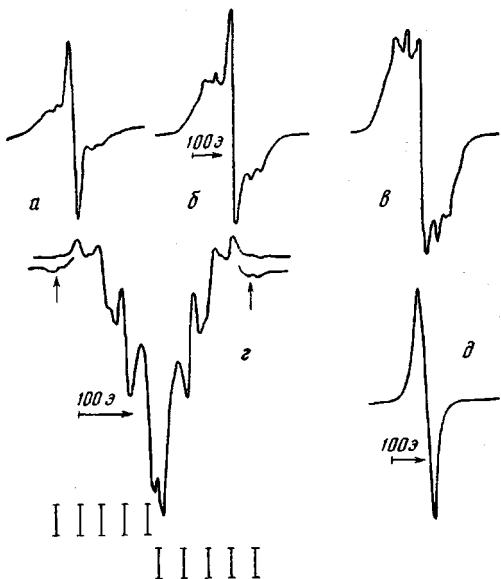
Общая ширина наблюдаемого нами спектра составляет $\sim 350-360$ э (рис. 1, г). Это указывает на то, что расщепление на ядре атома, находящегося в α -положении, должно составлять $\sim 150-200$ э. Такое большое расщепление может наблюдаться только при взаимодействии с ядрами атомов фтора, для которых константы СТВ имеют следующие значения: $a_{\alpha}^F = 75$ э, $a_{\alpha}^F = 130$ э [7, 8]. Существенно также то, что в радикалах II и III в α -положении находится атом водорода, для ядра которого константа анизотропного СТВ составляет величину ~ 10 э [9]. Поэтому усреднение анизотропного СТВ, происходящее при температурах выше T_c , не должно существенно отражаться на форме спектра ЭПР, изменять его общую ширину.

Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученного при 77°K ПВФ дозами 3,5 (а), 11 (б) и 20 (в, г) Мрад при температуре регистрации 77 (а-в) и 300°K (г) и вторая производная спектра в (в) (под спектром нанесены линии фторалкильного радикала)

Напротив, для радикалов структуры I из-за большого значения анизотропного СТВ с ядрами фтора в α -положении должна наблюдаться сильная температурная зависимость: общая ширина спектра должна уменьшаться при повышении температуры до 300°K на $\sim 130-150$ э, что и наблюдалось нами экспериментально. Таким образом, можно считать, что при радиолизе ПВФ образуются в основном радикалы $-\text{CH}_2-\text{CF}-\text{CH}_2-$.

Нагревание γ -облученного при 77°K ПВФ в вакууме кроме изменения спектра ЭПР приводит к уменьшению концентрации свободных радикалов (рис. 2, кривая 1). Наибольшая скорость гибели радикалов наблюдается в области 200°K . В этой же температурной области происходит образование перекисных радикалов, если нагревание проводить в атмосфере кислорода. Согласно [10], при этой температуре наблюдается переход стекло — стекло.

Спектры ЭПР облученного при 77°K и разогретого до 300°K , а также облученного при комнатной температуре ПВФ имеют форму синглета с шириной $\Delta H \approx 25$ э (рис. 1, г). При исследовании электронных спектров поглощения γ -облученного ПВФ обнаружена система полос поглощения в области $200-500$ нм (рис. 3). На основании данных [11], эта система полос отнесена нами к полиенам с $n=2-8$. Известно, что в полимерах с сопряженными двойными связями образуются полиеновые радикалы [12]. Поэтому наблюдаемый синглет с $\Delta H \approx 25$ э следует отнести к полиеновым радикалам. Полиеновые радикалы в ПВФ исчезают при $T > 400^\circ\text{K}$, т. е. при температурах, близких к температуре плавления полимера ($T_{\text{пл}} = 470^\circ\text{K}$).



990

ПТФЭ. Радиационно-химический выход свободных радикалов в ПТФЭ при 77°К составляет $\sim 2,8$, а при 300°К — $\sim 1,4$. Спектр ЭПР ПТФЭ при 77°К представляет собой наложение узкого синглета $\Delta H \approx 10$ э на широкий синглет со следами СТС. Центральный узкий синглет достигает предельного значения концентрации до дозы ~ 10 Мрад. Под действием видимого света и при нагревании синглет исчезает. На основании этого его можно отнести к стабилизованным электронам [3].

Рис. 2. Кривые изменения концентрации ПМЦ в зависимости от температуры для ПВФ (1) и ПТФЭ (2). Время выдержки 10 мин.; доза 20 Мрад

Рис. 3. Электронные спектры поглощения ПВФ γ -облученного при комнатной температуре дозой 20 Мрад

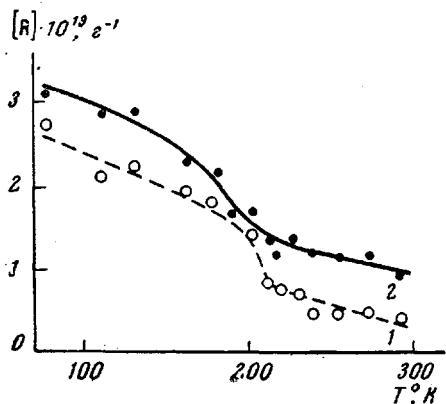


Рис. 2

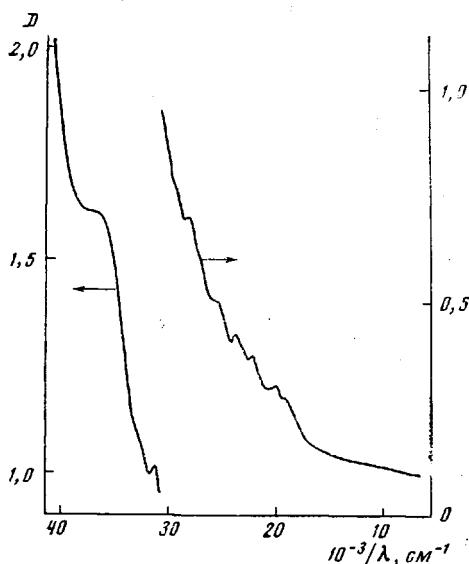


Рис. 3

При нагревании γ -облученного при 77°К ПТФЭ концентрация свободных радикалов уменьшается (рис. 2, кривая 2). При $T \approx 190$ °К на кривой разогрева наблюдается перегиб, который, вероятно, как и в ПВФ, обусловлен переходом стекло — стекло. В этой же температурной области происходит образование перекисных радикалов, если разогрев ПТФЭ проводить в атмосфере кислорода. Одновременно с увеличением температуры, наряду с уменьшением концентрации свободных радикалов, улучшается разрешение линий СТС спектров ЭПР (рис. 4).

При γ -облучении ПТФЭ могут образоваться серединные свободные радикалы следующих структур: $-\text{CFH}-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CFH}-$ (IV); $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CF}_2-$ (V); $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$ (VI). Образование радикалов первых двух структур связано с отрывом атома фтора, а последней — атома водорода. Из-за эффекта «клетки» радиационно-химический выход радикалов структур IV и V будет существенно ниже, чем радикалов VI. Действительно, радиационно-химический выход в ПТФЭ составляет $\sim 2,8$, что значительно выше, чем в политетрафторэтилене ($\sim 0,2$), в котором образование радикалов связано с отрывом атомов фтора.

Анализ спектров ЭПР γ -облученного ПТФЭ также свидетельствует в пользу образования радикалов типа VI. При 77°К спектр ЭПР имеет ширину $\sim 350-400$ э. Как было показано выше, это указывает на наличие атома фтора в α -положении. При температурах > 360 °К общая ширина спектра уменьшается до ~ 210 э, причем становятся отчетливо видны компоненты СТС. Структура радикала VI и фторалкильных радикалов ПТФЭ совпадают.

Некоторое улучшение разрешения спектра ЭПР при нагревании до 300°К ПТФЭ, γ -облученного при 77°К, может быть обусловлено также

исчезновением неидентифицированных свободных радикалов, например, концевых $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2$ или $\text{CFH}-\text{CF}_2\sim$.

Таким образом, в ПТФЭ при радиолизе образуются в основном серединные фторалкильные радикалы с отрывом атома водорода $-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-$.

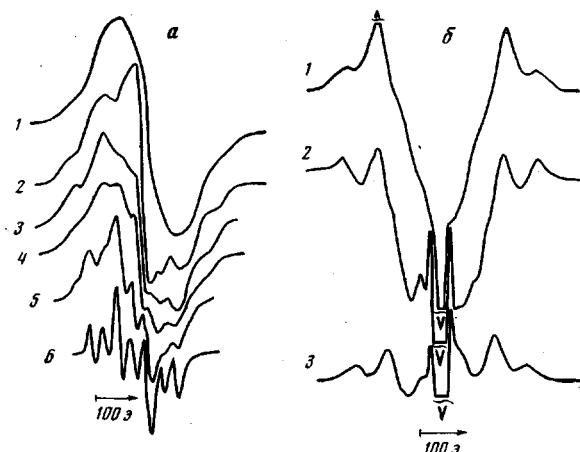


Рис. 4. Спектры ЭПР (а) и вторые производные линий поглощения (б) γ -облученного дозой 20 Мрад при 77° К ПТФЭ при температуре регистрации 77° К (1); 77° К после разогревания до 300° (2, 3), 330 (4), 340 (5) и 360° К (6)

Нами также изучено образование ПМЦ при радиолизе сополимера трифторэтилена и тетрафторэтилена с соотношением мономерных звеньев 4 : 1. Радиационно-химический выход свободных радикалов в этом сополимере близок к выходу ПТФЭ и составляет $\sim 2,6$ при 77° К, а при 300° К — $\sim 1,5$. Ширина и форма спектра рассматриваемого γ -облученного сополимера при 77 и 300° К таковы же, как и у ПТФЭ. Полученные данные позволяют сделать вывод, что и в сополимере образуются серединные фторалкильные радикалы.

Таким образом, исследования, проведенные с ПВФ, ПТФЭ и сополимером трифторэтилена с тетрафторэтиленом, подтверждают общую тенденцию образования радикалов при γ -радиолизе фторводородсодержащих полимеров и сополимеров в основном за счет отрыва атомов водорода.

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

Поступила в редакцию
29 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, В. К. Милинчук, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б13, 185, 1971.
2. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., Б15, 521, 1973.
3. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
4. А. J. Bowles, A. Hudson, R. A. Jackson, Chem. Phys. Letters, 5, 552, 1970.
5. В. И. Муромцев, М. Н. Брук, И. Г. Ахвледiani, Р. А. Асатуриан, Г. М. Жидомиров, А. Д. Абкин, Теорет. и эксперим. химия, 2, 679, 1966.
6. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, В. В. Воеводский, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
7. N. Tatjiga, J. Chem. Phys., 37, 479, 1962.
8. В. И. Муромцев, Р. А. Асатуриан, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Химия высоких энергий, 3, 256, 1969.
9. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972.
10. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 14.
11. В. В. Колесникова, О. В. Колников, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б15, 252, 1973.
12. H. Tupper, Молекулярная фотохимия, «Мир», 1967.