

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Краткие сообщения

Том (Б) XVII

1975

Nº 1

УДК 541.123

РАДИАЦИОННЫЙ ВЫХОД СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ВО ФТОРУГЛЕВОДОРОДНЫХ ПОЛИМЕРАХ РАЗЛИЧНОГО МОЛЕКУЛЯРНОГО СТРОЕНИЯ

*В. Т. Козлов, С. Н. Ланин, Н. Г. Кашевская, А. А. Хан,
А. Т. Солдатенко*

Молекулярное строение полимеров является одним из определяющих параметров, влияющих на выход и типы реакционных частиц, которые возникают в процессе радиолиза [1–3]. В данной работе методом ЭПР с использованием эффекта «отбеливания» светом $\lambda \approx 6000$ –2200 Å образцов при 77°К исследовали парамагнитные центры (ПМЦ), стабилизированные в условиях низкотемпературного (77°К) радиолиза образцов фторуглеводородных эластомеров, химические формулы мономерных звеньев которых приведены в таблице. Последняя также содержит величины радиационных выходов свободных радикалов G_R , рассчитанных из линейных участков кривых накопления радикалов в образцах при 77°К в интервале доз облучения 1–80 Мрад.

Радиационный выход свободных радикалов во фторполимерах при 77° К

Поли- мер, №	Структурная формула	G_R
1	$\cdots -CF_2-CF_2-\cdots$	0,3
2	$\cdots -CH_2-CH_2-\cdots$	1,7
3	$\cdots -[-CF_2-CF_2-]_2-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ O-CF_3 \end{array} \right]_1-$	0,4
4	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_{0,02}-\cdots -[-CF_2-CF_2-]_2-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ F_3C-O \end{array} \right]_1-$	0,5
5	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_1-\cdots -[-CF_2-FCCl-]_2-$	0,6
6	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_2-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ O-CF_3 \end{array} \right]_1-\cdots$	0,8
7	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_3-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ O-CF_3 \end{array} \right]_1-\cdots$	0,7
8	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_3-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ CF_3 \end{array} \right]_1$	0,9
9	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_{1,5}-\cdots -[-CF_2-CF_2-]_3-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ CF_3 \end{array} \right]_1-\cdots$	1,0
10	$\cdots -[-CF_2-CH_2-]_4-\cdots -\left[-CF_2-CF-\begin{array}{c} \\ CF_3 \end{array} \right]_1-\cdots$	1,1
11	$\cdots -CH_2-CH_2-\overset{CH_3}{ }-CH_2-\cdots$	1,8

Образцы облучали в вакуумированных до 10^{-3} тор кварцевых капиллярах. Все образцы исследовали в одной серии опытов, облучали в одной связке, положение которой строго фиксировали в зоне излучения источника Co^{60} при мощности дозы 4,5 Мрад/час. Для оценки разницы интенсивностей фоточувствительного сигнала ЭПР фторуглеводорода по сравнению с фоточувствительным сигналом кварца, возникающим в последнем под облучением при 77° К, проводили опыт, при котором после облучения образец фторуглеводорода и кварцевый капилляр измеряли методом ЭПР вместе и раздельно, и затем отбеливали светом. Оказалось, что интенсивность фоточувствительного сигнала I в исследуемых образцах фторуглеводорода в 8–10 раз превышала интенсивность фоточувствительного сигнала в используемых кварцевых капиллярах, что позволило не учитывать последний при измерении концентраций ПМЦ в полимерах. Фотолиз проводили при 77° К с применением ртутной лампы ДРШ-250 и ксеноновой лампы ДКСШ-1000 по методике [1]. ИК-часть спектра ламп отфильтровывали кюветой с дистиллированной водой. Соответствующие интервалы светового спектра выделяли с помощью светофильтров из набора цветных оптических стекол (ГОСТ-9411-60). Методика регистрации спектров ЭПР не отличалась от стандартной, применяемой ранее в [1, 2].

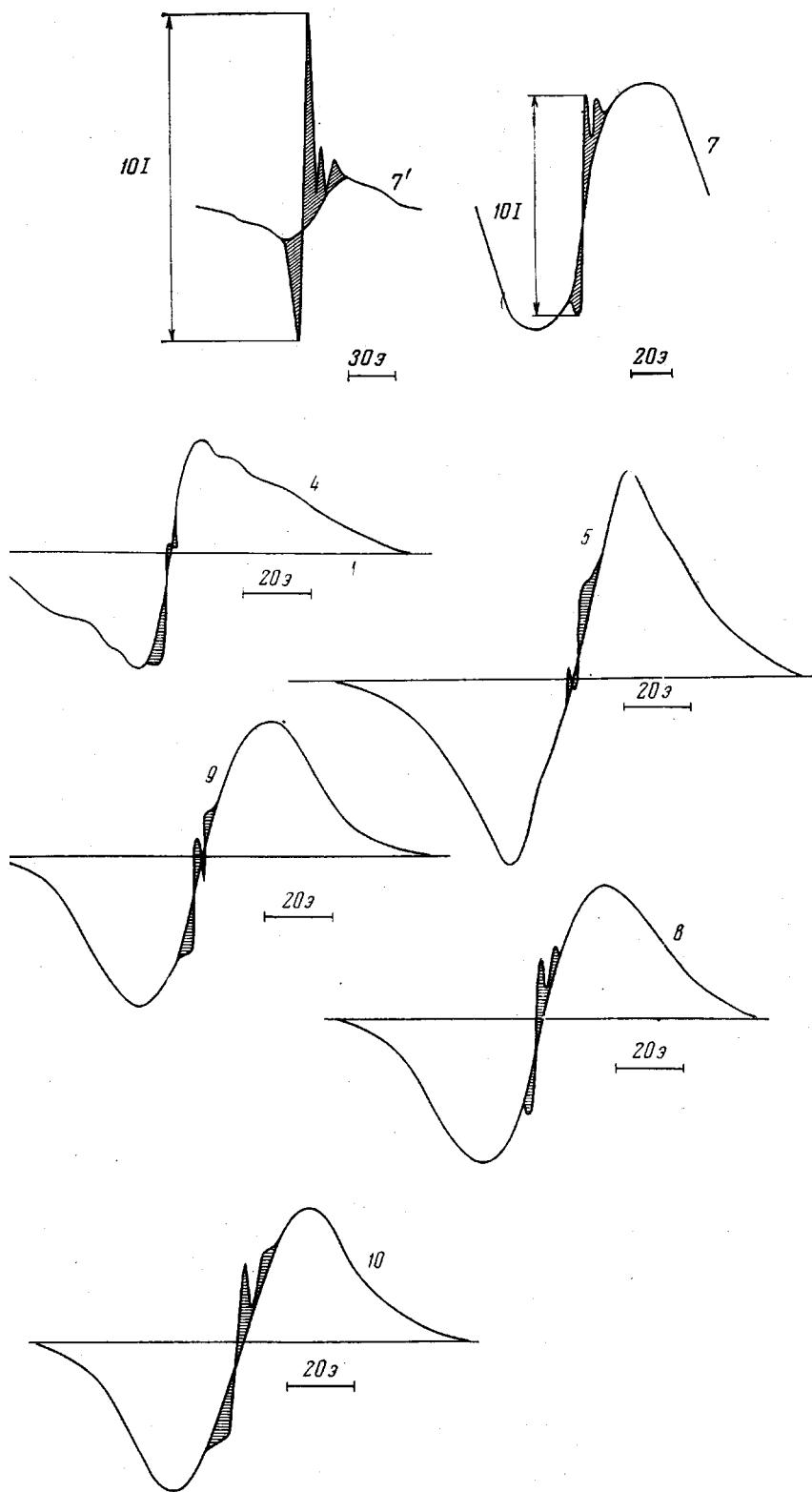
Возникающие при радиолизе фторсодержащих полимеров ПМЦ обладают заметной фоточувствительностью, которая возрастает с уменьшением длины волны света в исследуемом интервале $\lambda \approx 6000$ –2200 Å. К фоточувствительным ПМЦ отнесены узкие (10–20 э) сигналы в центре спектра ЭПР (на рисунке защищованная часть спектра, отбеливаемая в течение 10 сек. при $\lambda \geq 2200$ Å). Концентрации фоточувствительных ПМЦ достигают предельных значений при дозах 10–20 Мрад. При увеличении дозы радиолиза в интервале 20–80 Мрад концентрации этих ПМЦ практически не меняются. Такие фоточувствительные ПМЦ, обладающие узким сигналом ЭПР, обычно приписываются зарядам, стабилизованным на молекулярных ловушках в условиях низкотемпературного радиолиза [4, 5]. Это особенно характерно для галогенуглеводородов [5, 6]. Свободным радикалам фторуглеводородов приписывается широкая (~ 100 э) линия (рисунок) с плохо разрешенной сверхтонкой структурой (полимер 4, рисунок). В процессе радиолиза интенсивность этого сигнала линейно возрастает в интервале доз облучения 20–80 Мрад. Концентрации свободных радикалов, и величины G_R определяли из этого сигнала на данном линейном участке. Радиационные выходы фоточувствительных ПМЦ в 3–4 раза больше величины G_R при дозах $\sim 0,1$ Мрад, а при дозах 1–20 Мрад уменьшаются от 0,4 G_R до 0,1 G_R . При больших дозах величины выходов фоточувствительных ПМЦ меньше 0,1 G_R .

В процессе отбеливания светом облученных при 77° К образцов происходит нейтрализация или перераспределение зарядов по ловушкам, которыми могут быть свободные радикалы [7]. В результате совместных фотопревращений ионов и свободных радикалов [3, 5] концентрация последних может измениться по сравнению с исходной. Эти процессы, как показывает опыт [2], могут иметь заметный вклад лишь при концентрации ионов, соизмеримых с концентрациями свободных радикалов, т. е. при дозах < 20 Мрад.

Наблюдаемое в интервале доз облучения 1–20 Мрад значительное (особенно при ~ 1 Мрад) отклонение от линейности на кривой накопления ПМЦ, следовательно, объясняется наличием больших количеств фоточувствительных ПМЦ и трудностью идентификации этих ПМЦ и свободных радикалов.

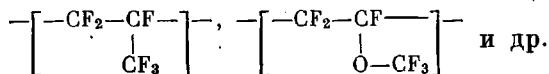
В интервале доз облучения 20–80 Мрад величина соотношения количеств фоточувствительных и нефоточувствительных ПМЦ уменьшается от 1/10 до 1/40. Отклонение от линейности на данном участке кривой накопления радикалов не превышает $\pm 10\%$. Таким образом, вклад эффекта отбеливания в изменение величин G_R , определяемых в этом интервале доз облучения, практически не может быть существенным, что и имеет место в опыте (приведенные в таблице величины G_R определены после отбеливания).

Отметим, что спектры фторуглеводородного полимера 7 (рисунок) аналогичны спектрам других исследуемых фторполимеров.



Спектры ЭПР фторуглеводородов после низкотемпературного радиолиза при дозах 80 (4, 5, 7—10) и 10 Мрад (7'). Цифры у кривых — номера полимеров в таблице

Выбранные методики эксперимента и расчета величин G_R (из линейных участков кривых накопления радикалов) позволили определить значения с относительной погрешностью, не превышающей $\pm 10\%$. Это, в свою очередь, позволяет оценить роль молекулярного строения в процессах распада на радикалы полимерных молекул, отличающихся количеством звеньев $-[-CF_2-CF_2-] -, -[-CH_2-CF_2-] -,$



Из таблицы следует, что вероятность процессов распада на радикалы возрастает при введении в политетрафторэтиленовую цепь звеньев $-[-CF_2-FC(OCF_3)-] -, -[-CF_2-CF-] -$ или $-[-CF_2-CH_2-] -$ (ср. по-

лимеры 1 и 3, 1 и 8, 3 и 6), а также при переходе от галоидуглеводородной цепи к углеводородной (ср. полимеры 1 и 2, 10 и 11). Последний случай соответствует выводам, сделанным ранее [2, 8], о том, что галоидирование углеводородов понижает радиационный выход радикалов. Случай повышения величины G_R при появлении боковых фторуглеводородных групп в молекулярной цепи полимера, по-видимому, аналогичен случаю увеличения величин G_R в углеводородах при появлении боковых групп [9].

Научно-исследовательский
институт резиновой
промышленности

Поступила в редакцию
28 IX 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Р. Клиншпонт, В. Т. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
2. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
3. Г. Ф. Новиков, В. Т. Козлов, Е. Л. Франкевич, Химия высоких энергий, 6, 52, 1972.
4. В. Г. Никольский, М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, Ж. физ. химии, 37, 2997, 1963.
5. В. Т. Козлов, А. Г. Евсеев, Высокомолек. соед., A11, 467, 1969.
6. Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 218.
7. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
8. Ю. И. Молин, И. И. Чхеидзе, Е. Н. Каплан, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 3, 674, 1962.
9. В. Т. Козлов, В. И. Пашинин, С. Н. Ланин, Н. Г. Кашевская, Химия высоких энергий, 7, 85, 1973.

УДК 541(64+183.12):543.878

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИОННОСПОСОБНОСТИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

А. А. Эфендиев, С. Н. Бабазаде, Д. Д. Оруджев

Для получения селективных сорбентов обычно на полимерной матрице фиксируют функциональные группы, известные из аналитической химии как специфические реагенты. Так, Штамберг получил полимерный материал, создав в его структуре комплексообразующие глиоксимные группировки [1]. По своему строению этот ионит напоминает известный реактив Чугаева и способен избирательно сорбировать ионы никеля при pH выше 7, отщепляя их в кислой среде.