

УДК 541(15+64):543.422

**СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ
СТРУКТУРНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В ПОЛИВИНИЛИДЕНФТОРИДЕ ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ
НА НЕГО ИОНИЗИРУЮЩИХ ИЗЛУЧЕНИЙ**

З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, И. Г. Ахвледиани

Методом ИК-спектроскопии показано, что в поливинилиденфториде (ПВФ_2) в результате облучения при $80\text{--}100^\circ\text{K}$ возникают винилено-вые ($-\text{CH}=\text{CF}-$) и винилиденовые ($>\text{C}=\text{CF}_2$) двойные связи. Изучена зависимость накопления указанных двойных связей от дозы облучения при различных температурах. По спектрам ЭПР ориентированных образцов ПВФ_2 зафиксировано образование в нем фторалкильных свободных

радикалов $-\dot{\text{C}}\text{F}-$ и $-\dot{\text{C}}\text{F}_2$. Образование фторвинилиденовых двойных связей и концевых фторалкильных радикалов свидетельствует о протекании радиационной деструкции в местах разветвлений полимерной цепи и нерегулярного присоединения мономерных единиц в ней. Появляющиеся в электронных спектрах облученного при низкой температуре ПВФ_2 полосы поглощения при 290 и 365 nm отнесены к ионам карбонания

$-\text{CF}-\ddot{\text{C}}\text{H}-\ddot{\text{C}}\text{F}-$ и анионам фтора F_2^- соответственно. К ионам карбонания отнесена также возникающая в ИК-спектре облученного при $80\text{--}100^\circ\text{K}$ ПВФ_2 полоса 1590 cm^{-1} . По электронным спектрам обнаружено образование сопряженных двойных связей в облученном ПВФ_2 и удлинение цепи сопряжения в результате разогревания облученного образца. Высказано предположение о возможности миграции заряда и радикального центра по цепи ПВФ_2 , что может обуславливать особенности радиационно-химических процессов, протекающих в этом полимере.

Согласно известному эмпирическому правилу [1] полимеры со структурой типа $-\text{CH}_2-\text{CR}_1\text{R}_2-$ подвергаются деструкции при действии на них ионизирующих излучений. Так, поливинилиденхлорид принадлежит к группе радиационно-деструктирующих полимеров [2]. Вопреки этому правилу в работах [3–6] показано, что поливинилиденфторид (ПВФ_2) при действии на него ионизирующих излучений преимущественно свивается. Более того, в спектрах ЭПР облученного ПВФ_2 не было замечено сигналов, относящихся к концевым фторалкильным радикалам [7], возникающим при деструкции полимерной цепи.

Цель данной работы — выяснение механизма радиационно-химических процессов, протекающих в ПВФ_2 при облучении. Для этого необходимо было получить отсутствующие до сих пор сведения об изменениях его химической структуры при этом и уточнить данные о природе возникающих в нем свободных радикалов и других активных промежуточных частиц.

Исследовали образцы ПВФ_2 , полученного радиационной полимеризацией винилиденфторида в газовой фазе [8], с $M \geq 2 \cdot 10^6$ и $\rho = 1,7844\text{--}1,8185\text{ g/cm}^3$. Пленки полимера готовили горячим прессованием при 200°C . Согласно рентгеноструктурному и ИК-спектроскопическому анализу структура кристаллической части полимерных пленок соответствовала α -форме, а при растяжении их в деформометре при 130°C на $300\text{--}500\%$ — смеси α - и β -форм.

Облучение образцов и последующее измерение их ИК- и ЭПР-спектров проводилось по методикам [9, 10]. Для исследования спектров ЭПР пленки полимера облучались

чили в вакуумированных кварцевых ампулах γ -излучением ^{60}Co при 77°K дозами от 1 до 37 Мрад. Перед записью спектров парамагнитные центры, которые образуются в стенках кварцевой ампулы в незаполненной части, отжигали и затем поворотом ампулы образец переводили в отожженную часть ампулы. Спектры ЭПР регистрировали в виде первых производных на спектрометрах РЭ-1301 и РА-100 при таких уровнях мощности, когда практически отсутствует эффект насыщения. Освещение ампул с облученными образцами производили светом ртутной лампы высокого давления типа ДРШ-500.

Облучение ПВФ₂ в вакууме ведет к образованию двойных связей типа $-\text{CH}=\text{CF}-$ и $>\text{C}=\text{CF}_2$, о чём можно судить по увеличению интенсивности

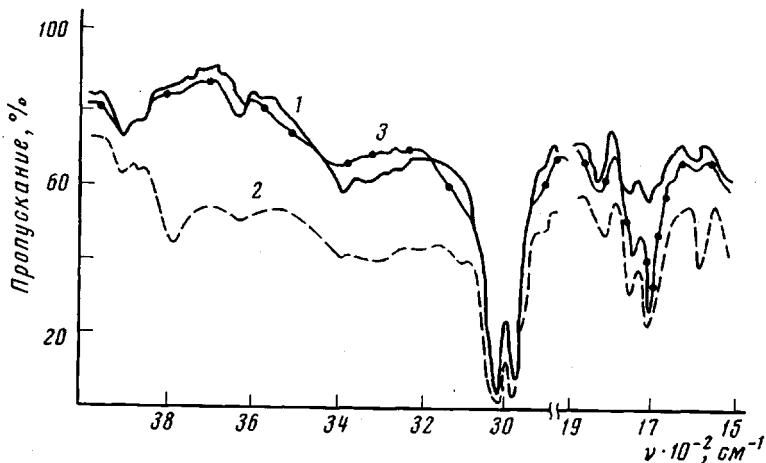


Рис. 1

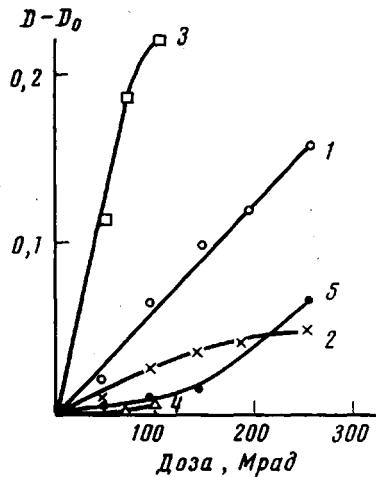


Рис. 2

Рис. 1. ИК-спектры пленки ПВФ₂ ($d=100 \text{ мкм}$) до облучения (1), после облучения до дозы 300 Мрад при 100°K (2) и после ее разогревания до 293°K (3). Температура измерения спектров 100°K .

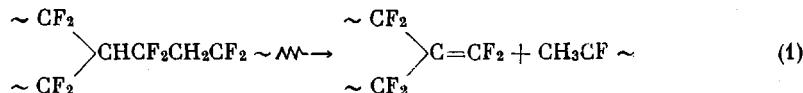
Рис. 2. Зависимость от дозы облучения оптических плотностей полос 1715 см^{-1} (1, 3), 1755 см^{-1} (2, 4), 1595 см^{-1} (5) в ИК-спектрах пленок ПВФ₂, облученных при 100 (1, 2, 5) и при 293°K (3, 4)

полос при 1715 и 1755 см^{-1} в его спектре (рис. 1), соответствующих валентным колебаниям C=C-связей такого рода [11, 12]. Эти полосы, но только с малой интенсивностью, наблюдаются и в спектрах исходных пленок ПВФ₂. В работах [13-15], посвященных исследованию ИК-спектров ПВФ₂, эти полосы не были замечены, так как в них изучали спектры гораздо более тонких пленок полимера, чем в настоящей работе. Винилиденовые двойные связи могут возникать при полимеризации винилиден-фторида аналогично тому, как они возникают при полимеризации этилена [16]. Винилиденовые двойные связи могут образовываться в ПВФ₂ путем

отщепления HF во время переработки. Действительно, в спектрах исходных пленок ПВФ₂ имеется полоса при 3400 см⁻¹, которую следует отнести к колебаниям HF в ассоциатах не ниже гексамиера на том основании, что примерно в этой же области наблюдается полоса поглощения в спектре HF [17]. Виниленовые двойные связи могут возникать в ПВФ₂ также при его облучении в результате внутримолекулярного отщепления HF. Это подтверждается тем, что наряду с увеличением интенсивности соответствующей им полосы 1715 см⁻¹ в спектре облученного при 80–100° К полимера (рис. 1) растет и интенсивность широкой полосы при 3400 см⁻¹, характерной, как это уже упоминалось выше, для ассоциатов HF, а также возникает полоса при 3800 см⁻¹, которую можно отнести к димерам HF: она несколько смещена в низкочастотную область по сравнению с положением этой полосы в спектре пара HF [18] за счет водородных связей с матрицей полимера. Интенсивность полосы 3800 см⁻¹ в спектре облученного при низкой температуре ПВФ₂ начинает резко падать уже при его незначительном разогревании, а при разогреве до 230° К эта полоса полностью исчезает; интенсивность же полосы 3400 см⁻¹ хотя и уменьшается при разогревании, но эта полоса остается заметной в спектре даже при хранении облученного образца при комнатной температуре в течение нескольких месяцев.

Таким образом, как и следовало ожидать, HF при разогревании выделяется из облученного полимера, но полностью удалить его из пленки не удается.

Перфторвинилиденовые двойные связи могут возникать при облучении ПВФ₂ в результате разрыва главной цепи в местах разветвлений



По данным ЯМР [19], разветвленность образцов ПВФ₂, полученных радикальной полимеризацией, составляет 3,4–5,9 %. Учитывая такие значения разветвленности цепи полимера, можно ожидать, что при облучении его виниленовых двойных связей будет образовываться ~ в 15–10 раз больше, чем винилиденовых, и соответственно интенсивность полосы 1715 см⁻¹ во столько же раз будет превышать интенсивность полосы 1755 см⁻¹, если принять равными коэффициенты экстинкции ϵ этих полос; точное значение ϵ неизвестно, но обе полосы характеризуются как сильные [11, 12], т. е. ϵ для них не должны значительно отличаться. На самом же деле, при облучении ПВФ₂ до доз 50 Mrad в его спектре увеличение оптической плотности $\Delta D = D - D_0$ по сравнению с ее значением до облучения D_0 для полосы 1715 см⁻¹ ~ в 2 раза превышает ΔD для полосы 1755 см⁻¹, хотя при дальнейшем повышении дозы облучения D_{1715} продолжает расти линейно с дозой, а рост D_{1755} постепенно замедляется (рис. 2), и отношение $\Delta D_{1715}/\Delta D_{1755}$ увеличивается. Следовательно, радиационно-химические акты вблизи разветвлений цепи полимера, ведущие к образованию винилиденовых двойных связей, совершаются чаще, чем на регулярных участках цепи, вероятно, благодаря миграции энергии или заряда по цепи к местам нарушения ее регулярности, в результате чего на первых стадиях облучения происходит уменьшение разветвленности цепей полимера, и с повышением дозы скорость накопления винилиденовых двойных связей снижается.

Аналогичный вывод следует из рассмотрения соотношения количества различных свободных радикалов, накапливающихся в ПВФ₂ при облучении. Здесь следует отметить, что в спектрах ЭПР облученных изотропных образцов ПВФ₂ наблюдалось, как и в [7], наложение на широкий бесструктурный сигнал узкого синглета ($\Delta H=20$ Гц) в центре (рис. 3, а).

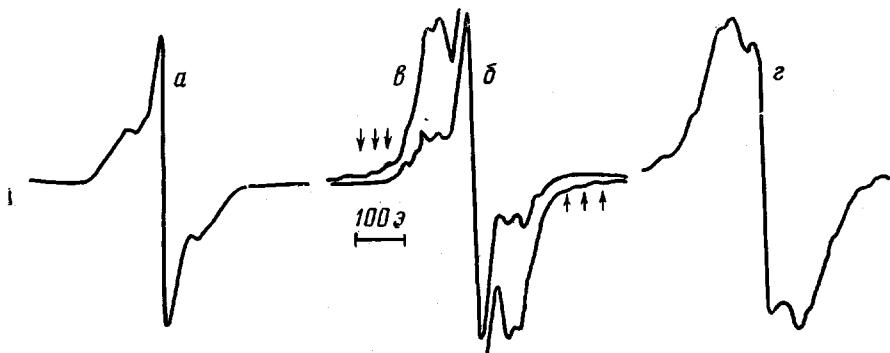


Рис. 3. Спектры ЭПР образцов ПВФ₂, облученных при 77° К до дозы 1 (а, б), 6 (в) и 35 Мрад (г), неориентированных (а), растянутых на 500 (б, в) и 350% (г). Ось вытяжки параллельна направлению магнитного поля; температура измерения спектров 77° К

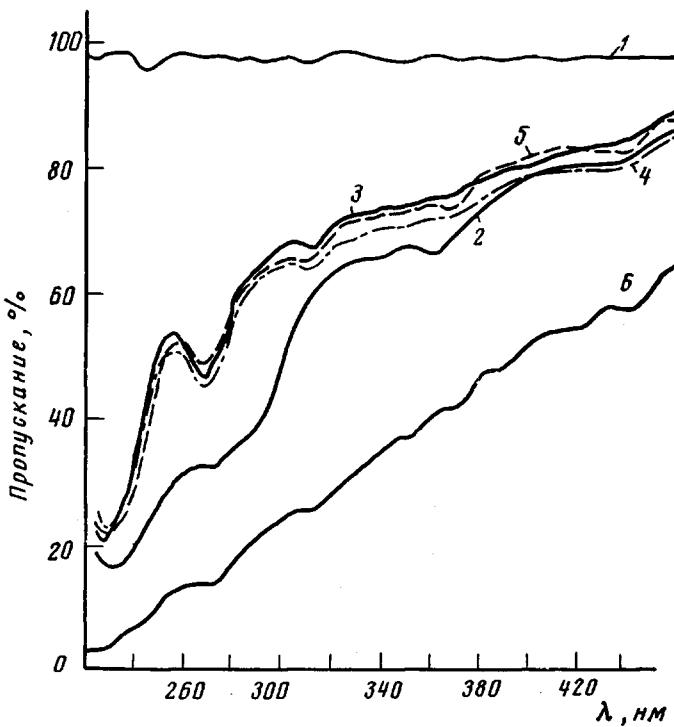


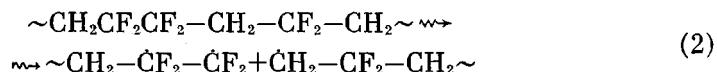
Рис. 4. Электронные спектры пленок ПВФ₂ ($d=100$ мкм) до облучения (1), после облучения при 77° К до дозы 40 Мрад (2), после облучения этой же пленки нефильтрованным светом лампы ДРШ-500 (3), после разогревания до 293 (4) и 323° К (5), после облучения пленки ($d=50$ мкм) при 293° К до дозы 45 Мрад (6). Температура измерения спектра 77° К

Такой же спектр был получен при исследовании ориентированных образцов этого полимера в том случае, когда направление внешнего магнитного поля было перпендикулярно оси ориентации полимерных цепей в образце. Но в спектрах облученных до доз 1–6 Мрад ориентированных образцов ПВФ₂, ось вытяжки которых параллельна направлению внешнего магнитного поля (рис. 3, б и в), наблюдалось расщепление широкого сигнала на три компоненты с расщеплением между соседними компонентами в 32 э и общим расщеплением в 268 э. Кроме того, на крыльях этого спектра име-

ются боковые компоненты, центры которых отстоят друг от друга на 390 э и имеют дополнительное триплетное расщепление в 25 э (рис. 3, в). Наблюдаемые спектры свидетельствуют о наличии в облученном ПВФ₂ по крайней мере двух типов свободных радикалов.

При повышении дозы облучения до 35 Мрад ЭПР-спектр ПВФ₂ усложняется (рис. 3, г), по-видимому, из-за появления новых парамагнитных центров и наложения относящихся к ним сигналов. Расщепление широкого сигнала в спектрах ЭПР ориентированных образцов ПВФ₂ дает основание представить этот спектр как дублет квинтетов с расщеплением в дублете 146 э, а также между линиями к квинтету 32 э. Наложение синглета на этот спектр (в центре) не позволяет наблюдать все компоненты квинтета. Дублет квинтетов с такими характеристиками наблюдается в спектре ЭПР облученного сополимера тетрафторэтилена с этиленом и был отнесен к фторалкильным радикалам R—CF—R [20]. Очевидно, дублет квинтетов в ЭПР-спектре ПВФ₂ свидетельствует о наличии в облученном полимере аналогичных фторалкильных радикалов R"—CF—R", содержащих атом фтора в α -положении к неспаренному электрону. К такому же выводу пришли и авторы [7].

Боковые компоненты с расщеплением в 390 э, появляющиеся в спектре ЭПР-образцов ПВФ₂, цепи которых ориентированы параллельно внешнему магнитному полю, при их облучении до доз 4–6 Мрад, характерны для концевых фторалкильных радикалов RCF₂—CF₂ [21]. Появление таких радикалов при облучении говорит о деструкции главной цепи полимера в местах присоединения мономерных единиц голова к голове:



По данным, полученным при исследовании ЯМР-спектров в ПВФ₂ [19], имеется от 4,1 до 5,4% таких присоединений. Судя же по интенсивности боковых пиков в спектре ЭПР этого полимера, концевых радикалов RCF₂—CF₂ накапливается при облучении ~20% общего числа радикалов. Следовательно, разрыв главной цепи ПВФ₂ при облучении происходит не равновероятно в любом звене, а именно в местах нарушения регулярности цепи, что можно объяснить, привлекая представления о миграции энергии или заряда по матрице полимера.

О возможности участия заряженных частиц в радиационно-химических превращениях, происходящих в ПВФ₂, свидетельствует наличие светочувствительных полос при 290 и 365 нм в его электронном спектре (рис. 4). Слабую полосу при 365 нм в спектре облученного полимера можно отнести к ионам F₂⁺, ибо примерно в этой области наблюдается соответствующая им полоса в спектре облученного LiF при 77°К [22]. Молекулы фтора, очевидно, возникают при рекомбинации атомов фтора, получающихся при разрыве CF-связи и вследствие высокого сродства к электрону (3,08 эВ) [23] могут быть ловушками электронов.

Широкая полоса в спектре с максимумом при 290 нм, по-видимому, связана с появлением в полимере при его облучении ионов карбония типа аллильных катионов $\sim\text{CF}=\overset{+}{\text{CH}}-\text{CF}\sim$, которые, по данным [24], поглощают в этой области спектра. Кроме того, согласно [24], в ИК-спектре аллильным катионам соответствуют полосы поглощения в области 1500–1600 см⁻¹, на основании чего появление в ИК-спектре облученного ПВФ₂ полосы поглощения при 1590 см⁻¹ (рис. 1) можно считать подтверждением предположения о возникновении в нем ионов карбония $\sim\text{CF}=\overset{+}{\text{CH}}-\text{CF}\sim$. Интенсивность этой полосы начинает заметно падать при разогреве облученных при низкой температуре образцов до 125°К, т. е. до температуры,

соответствующей интенсивному максимуму на кривой радиотермолюминесценции ПВФ₂*. Резкое падение интенсивности полосы 1590 см⁻¹ наблюдается при разогревании образца до температуры >200°К, а при 250–270° К она исчезает. Подобным же образом ведет себя полоса 290 нм в электронном спектре облученного при 77°К образца при разогревании. Следовательно, эти полосы относятся к нестабильным промежуточным частицам, но не к свободным радикалам, ибо интенсивность соответствующего им сигнала в спектре ЭПР при разогревании образца до 125°К не меняется, а при 220°К уменьшается всего на 20–30 %. Согласно зависимости оптической плотности полосы 1590 см⁻¹ в ИК-спектре ПВФ₂ от дозы облучения (рис. 2), скорость накопления аллильных катионов в полимере резко возрастает при дозах >250 Мрад. Это свидетельствует о том, что их образование должно предшествовать возникновение в полимере достаточного количества двойных связей.

В результате действия нефильтрованного света ртутной лампы ДРШ-500 на облученный при 77°К ПВФ₂ полосы 290 и 365 нм в его электронном спектре исчезают (что также подтверждает отнесение их к заряженным частицам), а остаются полосы при 230 и 270 нм и появляется не наблюдавшаяся до этого вследствие сильного общего фонового поглощения полоса при 310 нм (рис. 4, кривая 3). Эти полосы, очевидно, относятся к сопряженным ди-, три- и тетраенам соответственно [25].

Разогревание ПВФ₂, облученного при 77°К, до 320°К ведет к некоторому понижению интенсивности полос 230 и 270 нм в электронном спектре и появлению новых полос при 370 и 440 нм, соответствующих более высоким полиенам. Уменьшение интенсивности полос при 230 и 270 нм может быть связано с тем, что в спектре поглощения в этих областях делают вклад алкильные и аллильные свободные радикалы [25], которые рекомбинируют при разогревании. Но, кроме того, это можно объяснить частичным превращением диенов и триенов в более высокие полиены, о появление которых свидетельствуют полосы при 370 и 440 нм. Такое превращение происходит путем миграции свободно-радикальных центров, механизм которой для ПЭ представляется как перемещение атома водорода, примыкающего к радикальному центру, на место этого центра, а последнего — на место атома водорода [26]. Участие атома фтора в таком переносе радикального центра к соседнему было доказано в работе [27]. Следовательно, эти представления можно приложить и к ПВФ₂.

Миграция радикального центра наряду с миграцией заряда по цепи ПВФ₂ должна играть существенную роль и при его радиационном сшивании. По всей вероятности, это может быть одной из причин, обусловливающих отклонение поведения ПВФ₂ при облучении от упомянутого ранее эмпирического правила. Во время облучения ПВФ₂ при комнатной температуре образующиеся в нем винилиденовые связи, очевидно, принимают участие в сшивании, ибо оптическая плотность соответствующей этим связям полосы 1755 см⁻¹ в ИК-спектре не изменяется примерно до 50 Мрад, а при облучении выше этой дозы наблюдается весьма медленный ее рост (рис. 2), в то время как во время облучения при низких температурах *D* этой полосы в указанной области доз увеличивается значительно. Виниленовая ненасыщенность, судя по изменению *D*₁₇₁₅, во время облучения ПВФ₂ при комнатной температуре, напротив, растет с большей скоростью, чем во время облучения при 80–100°К (рис. 2), очевидно, вследствие того, что обратная реакция присоединения отщепляющихся молекул HF к двойным связям менее вероятна из-за увеличения их подвижности и ухода из зоны реакции.

Более эффективная миграция радикального центра по цепи ПВФ₂ во время облучения при комнатной температуре подтверждается образовани-

* Радиотермолюминесценция ПВФ₂ измерена В. А. Ауловым, за что авторы ему весьма признателны.

ем при этом полного набора полиенов с сопряженными двойными связями от 2 до 9, которым соответствуют появляющиеся в электронном спектре полимера полосы поглощения при 230, 270, 310, 350, 420, 440 нм (рис. 4).

Авторы выражают благодарность В. И. Муромцеву и А. Г. Котову за обсуждение результатов работы.

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

Поступила в редакцию
19 III 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit J. Polymer Sci., 14, 503, 1954.
2. А. Чарльзи, Ядерные излучения и полимеры, Изд-во иностр. лит., 1962.
3. W. P. Slichter, E. K. Mandel, J. Phys. Chem., 62, 334, 1958.
4. R. Timmerman, W. Greyson, J. Appl. Polymer Sci., 6, 456, 1962.
5. L. A. Wall, S. Straus, R. S. Florin, J. Polymer Sci., 4, A-1, 349, 1966.
6. Б. П. Космынин, Е. Л. Гальперин, Механика полимеров, 1973, 146.
7. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., Б15, 527, 1973.
8. Л. А. Булыгина, Е. В. Волкова, Сб. Радиационная химия полимеров, «Наука», 1966, стр. 122.
9. Ф. Ф. Сухов, З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Д. М. Марголин, В. Д. Терехов, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
10. З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Химия, высоких энергий, 2, 66, 1968.
11. J. Burdon, D. H. Whiffen, Spectrochim. acta, 12, 159, 1958.
12. I. J. Brice, J. D. LaZerte, L. J. Hals, W. H. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2698, 1953.
13. Н. И. Макаревич, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 7, 1673, 1965.
14. G. Certili, G. Zerbi, Spectrochim. acta, 23, 285, 1967.
15. S. Enomoto, J. Kawai, M. Sugita, J. Polymer Sci., 6, A-2, 861, 1968.
16. А. Хиль, К. В. Док, Сб. Кристаллические полиолефины, т. 1, «Химия», 1970, стр. 241.
17. D. F. Smith, J. Chem. Phys., 28, 1040, 1958.
18. D. F. Smith, J. Molec. Spectra, 3, 473, 1959.
19. M. Görilitz, R. Minke, W. Trautvetter, G. Weisgerber, Angew. Makromolek. Chem., 29/30, 137, 1973.
20. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, В. К. Милинчук, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., Б13, 185, 1971.
21. D. W. Overfull, J. Chem. Phys., 38, 2448, 1963.
22. C. J. Delbou, W. Hages, P. H. Yuster, Phys. Rev., 121, 1043, 1961.
23. W. A. Chupka, J. Berkowitz, D. Gutman, J. Chem. Phys., 55, 2724, 1971.
24. N. C. Deno, H. F. Richey, J. Hodge, M. J. Wisotsky, J. Amer. Chem. Soc., 84, 1498, 1962.
25. D. M. Bodily, M. Dole, J. Chem. Phys., 45, 1428, 1966.
26. М. Доул, Сб. Свободно-радикальные состояния в химии, «Наука», 1972, стр. 197.
27. M. Iwasaki, K. Toreyama, J. Chem. Phys., 47, 559, 1967.