

СПЕКТРЫ ЭПР ПОЛИТЕТРАФТОРЕТИЛЕНА, ОБРАБОТАННОГО РАСТВОРАМИ АНИОН-РАДИКАЛОВ НАФТАЛИНА

Солодовников С. П.

Обработка поверхности тефлона различными восстановливающими агентами (растворами щелочных металлов в аммиаке или растворами анион-радикалов в эфирах) резко увеличивает коэффициент трения, что обеспечивает возможность склеивания изделий из политетрафторэтилена (тефлона) [1, 2]. В результате взаимодействия тефлона с этими агентами на поверхности предполагается образование мелкодисперсной смеси углерода и фторидов щелочных металлов [3]. Таким образом, этот процесс по существу является низкотемпературной карбонизацией полимера.

Как известно, процессы термической карбонизации различных органических веществ приводят к образованию углей, спектры ЭПР которых характеризуются синглетными линиями шириной от одного до нескольких гаусс и интенсивностью, соответствующей концентрации парамагнитных центров $\sim 10^{-19} - 10^{20}$ на 1 г угля [4, 5].

С целью изучения структуры поверхностного слоя и механизма реакции нами были изучены спектры ЭПР пленок тефлона, обработанных анион-радикалами нафталина в 1,2-диметоксиэтане (ДМЭ).

Пленки тефлона, обработанные растворами анион-радикалов $C_{10}H_8^-Li^+$, $C_{10}H_8^-Na^+$, $C_{10}H_8^-K^+$ (концентрация порядка 0,1 моль/л) в ДМЭ, быстро (за 10–15 мин.) темнеют и дают характерные для углей синглетные линии ЭПР. Было обнаружено, что ширина линии и интенсивность сигнала сильно зависят от воздействия различных факторов. Даже при обработке тефлона одним и тем же анион-радикалом в зависимости от условий регистрации, времени регистрации и глубины реакции наблюдается различная ширина линии.

Сложная «эволюция» ширины линии наблюдается при регистрации спектров ЭПР пленок в вакууме и на воздухе. Пленка, отмытая в вакууме от раствора анион-радикала $C_{10}H_8^-Na^+$, в котором она находилась ~24 час., вначале давала сигнал шириной 1,9 гс. Затем за 5 час. ширина выросла до 3 гс, причем интенсивность осталась постоянной в пределах 25 %. После впуска воздуха ширина линии выросла до 4 гс, а интенсивность в первый момент осталась постоянной в пределах 10 %. За следующие 5 час. ширина уменьшилась до 1,3 гс, а интенсивность упала в 5 раз. Через 20 час. сигнал имел ширину 0,8 гс и 5 % начальной интенсивности.

На другом образце той же пленки, обработанной $C_{10}H_8^-Na^+$ (20 час. и несколько иная концентрация анион-радикалов), наблюдалась аналогичная картина: вначале в вакууме ширина выросла с 3 до 5 гс, затем при впуске воздуха до 6,3 гс без заметного в пределах 25% изменения количества радикалов. За последующие 5 час. ширина уменьшилась до 2,5 гс, а интенсивность упала в 10 раз.

Мы попытались связать наблюдаемые результаты с механизмом взаимодействия анион-радикалов с тефлоном.

Известно, что процессы карбонизации сопровождаются образованием полиароматических структур, отличающихся различным содержанием углерода и других элементов, в зависимости от природы карбонизуемого соединения. При увеличении содержания углерода происходит значительное увеличение концентрации неспаренных электронов и сужение линии ЭПР [6].

В нашем случае будет происходить образование полиароматических структур, отличающихся содержанием углерода и фтора. Во внутренних слоях тефлона следует ожидать увеличения концентрации фторированных полиароматических структур, которые должны обладать более высокой

ким сродством к электрону. По этой причине взаимодействие с анион-радикалом нафталина должно привести к образованию анион-радикала соответствующей полиароматической структуры. На наш взгляд, этот процесс обеспечивает передачу электронов из раствора внутрь полимера со скоростью диффузии катионов металла, так как подвижность катиона металла определяет скорость передачи электрона от одной полиароматической структуры к другой в такой обменной реакции. Гетерогенный характер реакции неизбежно должен создавать значительный градиент концентрации неспаренных электронов от поверхности в глубь полимера.

Увеличение ширины линии при выдерживании образца в вакууме связано, по-видимому, с выравниванием градиента концентрации анион-радикалов полиароматических структур за счет диффузии катионов в глубь полимера и с уменьшением обменного спин-спинового взаимодействия за счет понижения концентрации неспаренных электронов в поверхностных слоях. Характерно, что при впуске воздуха уширение наблюдается почти тотчас (время между двумя записями спектров до и после впуска около 2 мин.), а реакция с воздухом, приводящая к гибели радикалов, протекает довольно медленно. Это, по-видимому, означает, что диффузия воздуха не ограничивает скорость процесса.

Известно, что кислород губит как анион-радикалы, так частично и «угольный» радикал [6, 7].

Существование двух типов радикалов мы попытались подтвердить следующим образом. Первый образец подвергли повторному воздействию анион-радикала $C_{10}H_8^-Na^+$ в течение 2 час. За это время катионы и электроны не могут продиффундировать к свежим участкам полимера, так как до этого пленку выдерживали в растворе анион-радикалов 24 часа. Тем не менее количество радикалов, регистрируемое в вакууме, увеличилось в 4 раза по сравнению с количеством «угольного» радикала, образовавшегося за счет первой обработки. Это увеличение произошло, по нашему мнению, за счет образования анион-радикалов полиароматических структур в поверхностных слоях. Через 1 сутки сигнал упал на воздухе практически до той величины, которая наблюдалась до повторной обработки.

Качественные наблюдения показывают, что при прочих равных условиях ширина линии в пленках, обработанных анион-радикалами, в зависимости от природы катиона металла изменяется следующим образом: $\Delta H(K^+) > \Delta H(Na^+) > \Delta H(Li^+)$. Интенсивность регистрируемых сигналов изменяется в обратном порядке. Это связано с тем, что Li^+ , обладая большей подвижностью по сравнению с Na^+ и K^+ , приводит к большей глубине реакции.

В случае обработки тефлона голубым раствором калия в ДМЭ при температурах ниже нуля наблюдается примерно такая же ширина линии, что и в случае обработки $C_{10}H_8^-K^+$.

Замечено, что кратковременное (5–10 мин.) кипячение пленок в воде приводит к дополнительному уширению линий ЭПР без заметного изменения количества радикалов.

Анализ формы линии с помощью метода анаморфоз [8] показал, что форма линии во всей области поглощения является лоренцевой. Если принять, что на 1 г угля в пленках приходится столько же парамагнитных центров, как и в углях, полученных термической карбонизацией, то по интенсивности сигнала можно определить толщину углеродного слоя.

Институт элементоорганических
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
1 III 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. G. Allan, J. Polymer Sci., 24, 461, 1957.
2. E. R. Nelson, T. J. Kilduff, A. A. Benderly, J. Industr. and Engng Chem., 50, 329, 1958.

3. F. P. Dousek, J. Jansta, *Electrochim. acta*, **20**, 1, 1975.
4. D. J. Ingram, *Nature*, **174**, 797, 1975.
5. Н. Н. Тихомирова, М. И. Маркин, И. В. Николаев, В. В. Воеводский, Проблемы кинетики и катализа, **10**, 426, 1960.
6. S. Toyoda, S. Sugawara, H. Houda, *Nenryo Kyokaishi*, **45**, 876, 1966.
7. Д. А. Кичигин, Сб. Парамагнитный резонанс, Казанский университет, 1960, стр. 42.
8. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного парамагнитного резонанса в химии, Изд-во СО АН СССР, 1962.

УДК 541.64:537:226

О МЕХАНИЗМЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ ПОЛИАЦЕНХИНОНОВ

*Афанасьев Р. В., Афанасьев Н. В., Ермакова Т. Г.,
Лопырев В. А.*

Выяснение механизма диэлектрической поляризации органических полимеров с сопряженными связями представляет интерес в связи с проблемой внутримолекулярного переноса заряда, имеющей значение для понимания ряда биологических явлений и создания физической основы для разработки методов синтеза полимеров с заданными электрофизическими свойствами. Г. Поль [1] предполагал, что обнаруженная им дисперсия диэлектрической проницаемости полиаценхинонов в диапазоне частот электрического поля 300 гц – 100 кгц связана с электропроводностью молекул («механизм Максвелла – Вагнера на молекулярном уровне»). Конкурирующим механизмом является междуслойная поляризация (механизм Максвелла – Вагнера), которая может проявляться в диэлектрическом спектре вследствие заметной проводимости и зернистой структуры образцов, приготовляемых прессованием порошка по причине нерастворимости полиаценхинонов. Для выяснения механизма поляризации необходимы дополнительные исследования.

Для исследования был выбран полиаценхинон 76ЕНЕ, синтезированный некоторыми из авторов по методике, описанной в [1]. Образцы приготавливали прессованием в вакууме при давлении $8 \cdot 10^3$ кГ/см² и температуре 20°. Размеры частиц порошка полимера перед прессованием конгломерировали с помощью оптического микроскопа и методом ситового анализа. Толщина образцов составляла 0,2–0,8 мм. Конструкция измерительной ячейки позволяла производить измерения емкости и тангенса угла диэлектрических потерь в вакууме с помощью приборов МЛЕ-1, Е9-3, Е9-4 и Е9-5А в диапазоне частот $400 - 1 \cdot 10^8$ гц. При больших значениях угла потерь параллельно образцу подключали слюдянный конденсатор и по измеренным характеристикам системы вычисляли емкость и угол потерь образца. Погрешность приборов определяли с помощью образцовых емкостей и безреактивных резисторов типа МЛТ, при необходимости в результаты измерений вводили поправки. Погрешность измерения диэлектрической проницаемости и коэффициента потерь мы оценивали в 10%.

Как видно из рис. 1 (кривая 1), статическая диэлектрическая проницаемость ϵ_0 исследованного полимера достигает 1100 в согласии с [1]. При уменьшении размера частиц порошка полимера перед прессованием образца ϵ_0 уменьшается без существенного изменения времени диэлектрической релаксации (кривые 1, 2), как и при понижении температуры (кривые 2–6). Такое изменение диэлектрического спектра не характерно для междуслойной поляризации, но оно может объясняться особенностями полимерного полупроводника, к которым относятся предполагаемое наличие проводящих молекулярных цепей [2], не учитываемое в классической теории междуслойной поляризации, и высокая концентрация проводящих частиц порошка в прессованной таблетке, при которой выводы