

**ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ  
ВО ФТОРВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРАХ**

*Бобылева А. В., Берляйт С. М., Клиншпонт Э. Р.*

Кинетика реакций в твердой фазе в общем случае определяется пространственным расположением, химической активностью реагирующих частиц и структурой матрицы. Реакция гибели радикалов является наиболее удобной для исследования природы процессов миграции свободной валентности.

Гибель свободных радикалов в полимерах может быть связана либо с подвижностью цепей, либо с химическим механизмом передачи свободной

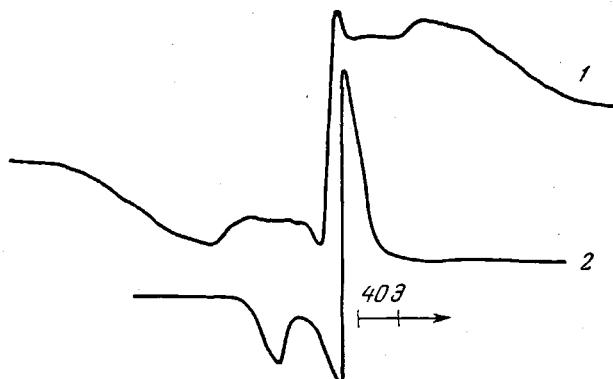


Рис. 1. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученного ПВФ<sub>2</sub> при 77° К: 1 – до окисления, 2 – после окисления; доза 10 Mrad

валентности. Известно, что гибель свободных радикалов в углеводородных полимерах в среде кислорода воздуха связывается с эстафетной передачей валентности [1]. Механизм эстафетной передачи валентности характеризуется двумя основными элементарными стадиями: образованием перекисных радикалов, т. е. реакцией окисления и отрывом перекисными радикалами атомов водорода. В отличие от углеводородов в перфторполимерах, в частности, в политетрафторэтилене (ПТФЭ) реакция замещения не протекает из-за большой энергии связи С–F. Перекисные радикалы в ПТФЭ устойчивы приблизительно до 450° К, т. е. до температуры, при которой наблюдается заметная подвижность молекулярных цепей.

В связи с этим представлялось интересным изучить реакции образования и гибели перекисных радикалов в полимерах, содержащих атомы фтора и водорода. В качестве объектов исследования были выбраны фторводородсодержащие полимеры, которые по своей химической структуре занимают промежуточное положение между ПЭ и ПТФЭ: поливинилфторид (ПВФ), поливинилиденфторид (ПВФ<sub>2</sub>), политрифторметилен (ПТрФЭ), а также сополимеры тетрафторэтилена с этиленом (СФ-1) и с винилиденфторидом (СФ-2).

Эксперименты проводили на порошках, чтобы обеспечить равномерность окисления и исключить влияние ориентации полимерных цепей в магнитном поле на спектры ЭПР перекисных радикалов. Образцы облучали  $\gamma$ -излучением  $\text{Co}^{60}$  при 77° К. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометрах «РЭ-1301» и «Рубин». Окисление проводили в среде кислорода воздуха, постепенно повышая температуру от 77 до 300° К. Для изучения реакции гибели перекисных радикалов в вакууме  $\gamma$ -облученные образцы полимеров окисляли и вакуумировали: ПВФ при 195°, ПВФ<sub>2</sub> – 223° К.

У  $\gamma$ -облученных при 77° К в среде кислорода фторводородсодержащих полимеров и сополимеров наблюдаются широкие спектры ЭПР, аналогичные спектрам, полученным при облучении в вакууме. Эти спектры идентифицированы и принадлежат алкильным радикалам [2, 3].

При нагревании образцов выше 77° К в среде кислорода воздуха наблюдается превращение широкого спектра в асимметричный синглет, характерный для перекисных радикалов с  $g_{\parallel}=2,007$  и  $g_{\perp}=2,038$  (рис. 1). Температурные области появления перекисных радикалов в полимерах приведены в табл. 1. Из данных следует, что эти температурные области совпадают с областями фазовых или релаксационных переходов. Для полимеров в этих температурных областях наблюдалась ускоренная гибель парамагнитных центров в вакууме [2]. Совокупность этих данных позво-

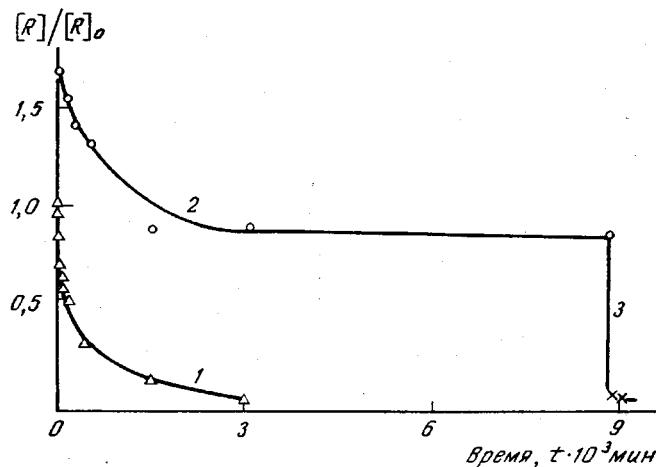


Рис. 2. Кинетические кривые гибели радикалов в ПВФ<sub>2</sub> при 273°К (доза 15 Mrad): 1 — перекисных в вакууме; 2 — алкильных и перекисных в вакууме; 3 — перекисных после выпуска кислорода воздуха

ляет сделать вывод, что начало окисления во фторводородсодержащих полимерах связано с появлением молекулярной подвижности.

Однако не все алкильные радикалы окисляются в температурной области появления перекисных радикалов. При каждой исследуемой температуре в изотермических условиях только часть алкильных радикалов

Таблица 1

Температурные области начала окисления, фазовых переходов и релаксационных явлений во фторводородсодержащих полимерах

Полимер	Температурная область начала окисления, °К	Температурная область фазовых переходов и релаксационных явлений, °К
ПВФ	200	200 [5]
ПВФ <sub>2</sub>	190	193 [6]
ПтрФЭ	130	160 [6]
СФ-1	130	—
СФ-2	130	—

переходит в перекисные, т. е. кинетические закономерности окисления носят ступенчатый характер, который обычно связывают с неоднородностью матрицы [4]. Следовательно, при таких температурах реакция окисления, по-видимому, определяется не элементарными актами, а структурой матрицы. При комнатной температуре практически все алкильные радикалы превращаются в перекисные.

На рис. 2 (кривая 1) приведена кинетическая кривая гибели перекисных радикалов в ПВФ<sub>2</sub> при 273°К в вакууме. На кинетической кривой

имеется быстрый начальный участок (при  $t < 60$  мин.). Наряду с гибелю перекисных радикалов общая концентрация радикалов уменьшается приблизительно в 2 раза (кривая 2). После значительной выдержки ( $t > 50$  час.) при  $273^{\circ}$  К перекисные радикалы погибают, а радикалы алкильного типа остаются после выдержки  $t > 140$  час. В атмосфере кислорода скорость гибели перекисных радикалов увеличивается (кривая 3), причем полностью они исчезают быстрее, чем в вакууме.

Во всех исследованных фторводородсодержащих полимерах гибель перекисных радикалов начинается практически в области температур их

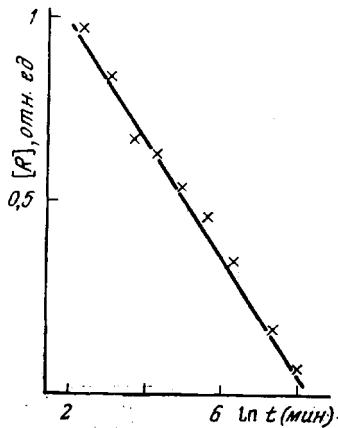


Рис. 3

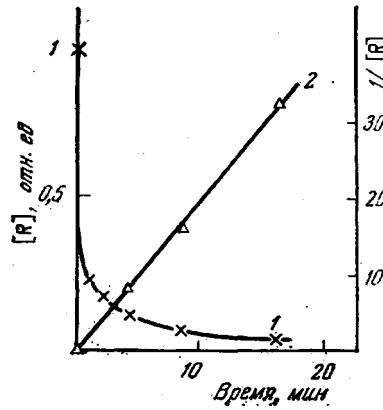
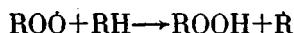


Рис. 4

Рис. 3. Спрямление кинетической кривой гибели перекисных радикалов в вакууме для ПВФ<sub>2</sub> в координатах относительная концентрация – натуральный логарифм времени; доза 15 Мрад,  $273^{\circ}$  К

Рис. 4. Кривая гибели перекисных радикалов в вакууме для ПТрФЭ при  $300^{\circ}$  К (1); спрямление кривой 1 в координатах обратная концентрация – время (2); доза 15 Мрад

появления. Низкая термическая стабильность перекисных радикалов в исследуемых полимерах по сравнению с ПТФЭ, а также ускорение гибели радикалов в присутствии кислорода свидетельствуют о протекании реакции замещения



Эта реакция должна описываться уравнением первого порядка, однако экспериментальные кривые гибели перекисных радикалов описываются более сложной зависимостью. В области температур меньших  $250$ ,  $280$ ,  $290^{\circ}$  К для ПВФ, ПВФ<sub>2</sub> и ПТрФЭ соответственно кинетика гибели носит ступенчатый характер. Это связано с тем, что в этих полимерах константа скорости реакции не одинакова при разных температурах для каждого из этих радикалов, т. е. радикалы одинаковой химической структуры различаются по своим кинетическим свойствам в реакции отрыва атома водорода. Такие отличия в константах наблюдались для радикалов в полистироле и полиметилметакрилате [7, 8] и являются характерными для реакции при температурах ниже  $T_c$ . Анализ ступенчатой зависимости (рис. 3) показал, что функция распределения радикалов в ПВФ<sub>2</sub> по их кинетическим свойствам близка к гиперболической с эффективными константами:  $k_{\max} = 9,5 \cdot 10^{-3}$  сек<sup>-1</sup> и  $k_{\min} = 1,9 \cdot 10^{-6}$  сек<sup>-1</sup>.

При температурах выше  $250$  и  $290^{\circ}$  К в ПВФ и ПТрФЭ кинетика гибели радикалов хорошо описывается уравнением второго порядка (рис. 4). Это, вероятно, связано с тем, что в полимерах за счет растворенного кислорода наблюдается не только реакция замещения, но и окисления. Про-

текание этих реакций обусловливает эстафетную передачу свободной валентности, приводящую к рекомбинации радикалов. Оценка эффективной энергии активации этого процесса дает значения 8,6 и 11 ккал/моль для ПВФ и ПТрФЭ в интервалах температур 250—290, 290—305° К соответственно. Эти величины близки к энергиям активации реакции замещения в полиэтилене и полипропилене [9] и, вероятно, также характеризуют эту реакцию.

Рассмотрим, как механизм эстафетной передачи свободной валентности может действовать во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах

Таблица 2

**Влияние химического строения фторводородсодержащих полимеров на эффективность процесса гибели радикалов в среде кислорода**

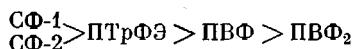
Полимер	Предполагаемая структура перекисных радикалов	Структура радикалов после облучения дозой 15 Мрад * в $O_2$ и их сравнительные концентрации
ПВФ		$[ROO] \approx [R]$
ПВФ <sub>2</sub>		$[R] > [ROO]$
ПТрФЭ		$[ROO] \gg [R]$
СФ-1		$[ROO]$
СФ-2		$[ROO]$

\* После облучения до момента регистрации спектров ЭПР образцы хранили при температуре жидкого азота.

(табл. 2). Известно, что свободные радикалы отрывают водород, находящийся не в  $\beta$ -, а в  $\gamma$ -положении по отношению к свободной валентности [10]. В ПВФ<sub>2</sub> всегда в  $\gamma$ -положении находится водород, поэтому передача свободной валентности должна идти беспрепятственно. В ПВФ и ПТрФЭ возможность передачи свободной валентности зависит от стерического фактора, т. е. от расположения атома водорода по отношению к перекисному радикалу. Если свободная валентность перекисного радикала и атом фтора находятся по одну сторону от углеродной цепи, то реакция прерывается. Исходя из этих соображений, в СФ-1 может произойти только один акт передачи свободной валентности. Затем, в  $\gamma$ -положении оказывается атом фтора, и реакция должна оборваться. В СФ-2 передача свободной валентности не должна вообще происходить.

Все эти предположения подтверждаются следующими экспериментальными данными. При облучении в среде кислорода воздуха при 310° К в

ПВФ<sub>2</sub> наблюдаются в основном алкильные радикалы [R] и незначительное количество перекисных радикалов [ROO]. В ПТрФЭ перекисных радикалов наблюдается намного больше, чем алкильных. В ПВФ алкильные и перекисные радикалы образуются приблизительно в одинаковых количествах. В спектрах ЭПР СФ-1 и СФ-2 регистрируются в основном перекисные радикалы, которые стабильны приблизительно до 500°К, т. е. до температуры плавления. Следовательно, фторводородсодержащие полимеры по стабильности перекисных радикалов при комнатной температуре (при 310°К) в среде кислорода воздуха можно расположить в следующий ряд:



Таким образом, можно сделать вывод, что гибель перекисных радикалов во фторводородсодержащих полимерах связана с механизмом эстафетной передачи свободной валентности. Кроме того, наличие атомов фтора ограничивает или полностью прерывает эстафетную передачу свободной валентности.

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

Поступила в редакцию  
11 X 1977

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, М. Б. Нейман, Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1970, стр. 404.
2. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., A17, 989, 1975.
3. А. В. Бобылева, С. М. Берлянт, Э. Р. Клиншпонт, Высокомолек. соед., A17, 2139, 1975.
4. В. А. Радциг, Высокомолек. соед., A18, 1899, 1976.
5. Р. Бойер, Переходы и релаксационные явления в полимерах, «Мир», 1968, стр. 14.
6. Фторполимеры, под ред. Л. Уолла, «Мир», 1975, стр. 415.
7. О. Е. Якимченко, М. С. Гапонова, В. М. Гольдберг, Г. Б. Парийский, Д. Я. Топтыгин, Я. С. Лебедев, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 354.
8. Н. М. Эмануэль, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., A17, 2122, 1975.
9. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., B17, 358, 1975.
10. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.

УДК 541.64:539.2

#### ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА ПРИ ВИБРАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ НА РАСПЛАВ

*Генендер М. М., Малышев Л. Н., Манушин В. И.,  
Виноградов Г. В., Денина А. И.*

Качество полимеров и стабильность их свойств в немалой степени зависят от структурной однородности [1, 2], с повышением которой технологические и эксплуатационные свойства полимеров улучшаются.

Данная работа посвящена исследованию влияния на структуру пластифицированного ПВХ низкочастотных колебаний большой амплитуды, прикладываемых к полимеру в состоянии расплава.

Вибровоздействие на расплав осуществляли при непрерывном его течении в кольцевой щели головки экструдера ЧП 20×25 путем круговых колебаний дорна с частотой  $f=2-20$  Гц и амплитудой относительной деформации 47–380%. Температурные условия процесса поддерживали постоянными. Время вибровоздействия определяли временем нахождения (течения) расплава в кольцевой щели; оно составляло 2,5–37,5 сек. Изменение времени вибровоздействия осуществляли изменением длины кольцевой щели при поддержании скорости течения расплава вдоль щели постоянной. В приводимых в данной работе результатах время вибровоздействия на расплав составляло 12,5 сек.