

УДК 541(64+15)

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ
В ПОЛИТРИФТОРЭТИЛЕНЕ

Ильичева З.Ф., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф.,
Словохотова Н.А., Карпов В.Л.

Методами ИК- и УФ-спектроскопии исследованы структурно-химические превращения в политрифтотрэтилене, происходящие в результате его облучения при 10 и 80 К и последующего отжига облученных образцов до 300 К. По спектрам обнаружено образование при облучении полимера трифтогвинильных, дифтогвенилиденовых и транс-дифтогвениленовых связей. Появляющиеся в спектрах облученного при низких температурах политрифтотрэтилена полосы поглощения при 1600 см^{-1} и 300 нм отнесены к алильным катионам $(\text{CF}=\text{CF}=\text{CF})^{+-}$, а поглощение при $1640-1540\text{ см}^{-1}$ к аниону бифторида HF_2^- . Высказано предположение, что указанные ионы в облученном политрифтотрэтилене сольватированы молекулами HF , отщепляющимися от цепей полимера при его облучении.

В работе [1] было сделано предположение, что особенности радиационно-химических процессов, протекающих в ПВДФ, в значительной мере обусловлены участием возникающих в нем при облучении заряженных частиц. Для проверки этого предположения в настоящей работе были изучены радиационно-химические превращения, происходящие в политрифтотрэтилене, который, как и ПВДФ, относится к группе радиационно-спивающихся полимеров [2], вопреки известному в радиационной химии эмпирическому правилу [3], согласно которому полимеры со структурой мономерного звена $-\text{CH}_2-\text{CX}_2-$ и $-\text{CHX}-\text{CX}_2-$ должны деструктировать при облучении их ионизирующими излучениями.

Исследовали образцы политрифтотрэтилена с $\rho=1,98\text{ г}/\text{см}^3$ и температурой плавления 225° в виде пленок, приготовленных прессованием. Полимер очищали пересаждением бидистиллатом из его раствора в ацетоне. В ИК-спектре очищенного таким образом политрифтотрэтилена наблюдалось уменьшение интенсивности поглощения в области $1750-1650\text{ см}^{-1}$ по сравнению со спектром неочищенного полимера. Однако очистка полимера не оказала заметного влияния на происходящее при облучении изменение его структуры. Облучение образцов и последующее снятие его ИК- и УФ-спектров при 15 и 80 К проводили по методикам, описанным в работах [4-6]. Вследствие того, что в ИК-спектрах облученного полимера наблюдали полосы поглощения, накладывающиеся друг на друга, для выявления и оценки их интенсивности обработка спектров проводилась с помощью ЭВМ [7].

В результате облучения образцов политрифтотрэтилена как при 10 К, так и при 80 К в их ИК-спектрах появляются полосы поглощения с максимумами при 1795 , 1755 и 1730 см^{-1} (рис. 1). Полосы 1795 и 1755 см^{-1} в спектрах низкомолекулярных фторсодержащих олефинов отнесены к трифтогвинильным и дифтогвенилиденовым двойным связям соответственно [8]. Максимум полосы 1730 см^{-1} при отжиге облученного полимера смешается в его спектре к 1734 см^{-1} . Эта полоса отнесена нами к транс-дифтогвениленовым связям на том основании, что в измеренных нами ИК-спектрах жидких перфтороктенов-2 для цис-изомера наблюдалась полоса при 1724 см^{-1} , а для транс-изомера гораздо менее интенсивная полоса

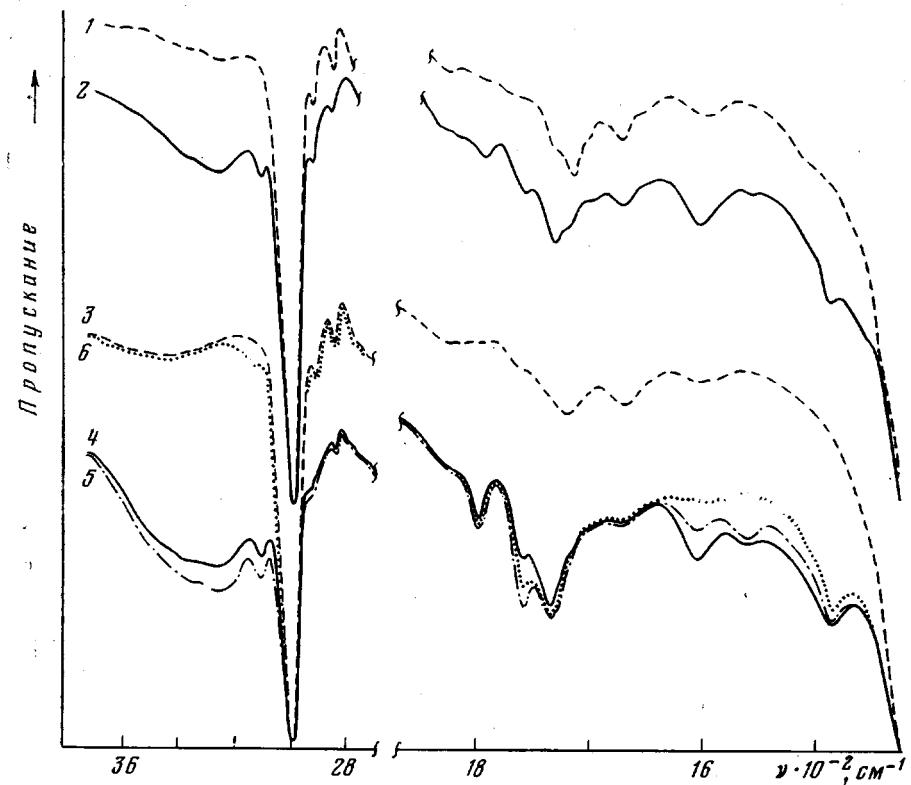
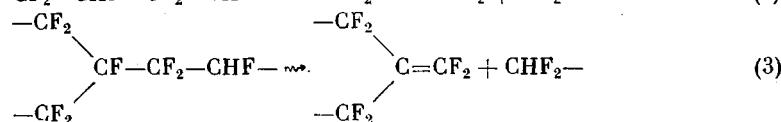
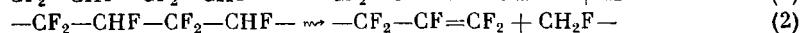
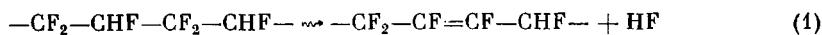


Рис. 1. ИК-спектры политрифторметилена при 10 (1, 2) и 80 К (3–6):
1, 3 — до облучения; 2, 4 — после облучения до дозы 20 (2) и 30 Мрад (4); 5 — после освещения облученного образца 4 светом с $\lambda \geq 300$ нм; 6 — после отжига образца 4 до комнатной температуры

при 1734 cm^{-1} , причем положение максимума полосы в спектре *цикло*-изомера согласуется с лит. данными [9].

Появление указанных полос в спектре облученного полимера свидетельствует о протекании в нем следующих радиационно-химических процессов:



Внутримолекулярное отщепление HF (1) с образованием дифторвиниловых связей при облучении политетрафторэтилена подтверждается появлением в его ИК-спектрах очень широкой ($\Delta\nu_{1/2}=300-350\text{ cm}^{-1}$) полосы с максимумом около 3270 cm^{-1} , характерной для ассоциированных молекул HF [10]. Сдвиг максимума полосы поглощения, соответствующей *транс*-дифторвиниловым связям, на 4 cm^{-1} в спектре облученного полимера после его отжига можно объяснить распадом образовавшихся при облучении комплексов HF с двойной связью, ибо такого же порядка изменение частоты колебания двойной связи наблюдалось [11] при распаде комплексов HCl с двойными связями в олефинах.

О реакции (2) при облучении полимера свидетельствует появление в его спектре (кроме полосы 1795 cm^{-1}) также полосы при 1485 cm^{-1} . По-

следняя отнесена нами к деформационным колебаниям CH_2 при концевых группах CH_2F , так как известно, что под влиянием соседних атомов F частота этого колебания повышается по сравнению с ее величиной (1470 cm^{-1}) в углеводородах [12, 13].

Увеличение ненасыщенности различного рода в результате облучения политрифтогорэтилена при низкой температуре происходит линейно с дозой, как это видно из зависимости интенсивности соответствующих двойным связям полос поглощения в спектре от дозы облучения (рис. 2). Наиболее эффективно протекает процесс (1), судя по тому, что интенсивность полосы 1730 cm^{-1} в спектре облученного полимера значительно выше интенсивности полос 1795 и 1755 cm^{-1} . Кроме того, коэффициент экстинкции ε полосы 1730 cm^{-1} примерно на порядок меньше, чем ε полосы 1795 и 1755 cm^{-1} .

Реакции (2) и (3) ведут к деструкции полимера, причем последняя происходит вблизи разветвлений его цепи. По данным работы [14], политрифтогорэтилен имеет высокую степень кристаллич-

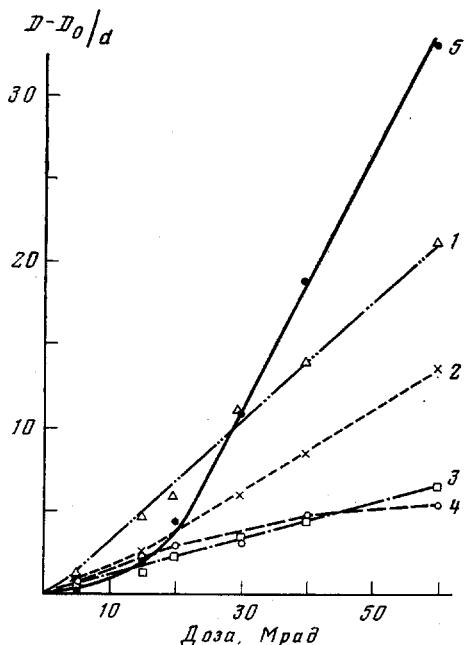


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость прироста оптической плотности полосы поглощения, приведенной к единице толщины образца в ИК-спектре политрифтогорэтилена от дозы его облучения при 80 K для полос 1730 (1), 1755 (2), 1795 (3), 1600 (4) и 3270 cm^{-1} (5)

D и D_0 — оптическая плотность полосы в спектре образца, облученного до данной дозы и в спектре исходного образца соответственно, d — толщина образца, см

Рис. 3. УФ-спектр политрифтогорэтилена при 77 K до облучения (1), после облучения до дозы 30 Mрад (2), после освещения того же образца светом с $\lambda \geq 300 \text{ nm}$ (3) и после его отжига до комнатной температуры (4)

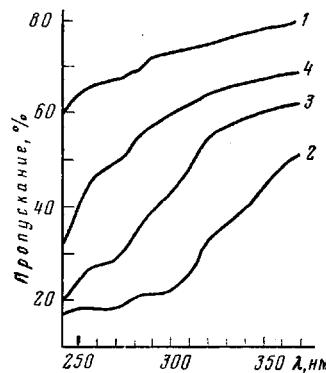


Рис. 3

ности (~85%), что свидетельствует о малой разветвленности его цепи. Следовательно, для осуществления реакции (3) необходима миграция энергии возбуждения или заряда к местам разветвления цепи. О возникновении заряженных частиц при облучении политрифтогорэтилена говорит появление в его ИК- и УФ-спектрах полос поглощения при 1600 cm^{-1} и 300 nm соответственно (рис. 1 и 3). Мы относим эти полосы к карбониевым ионам типа аллильных катионов $-\text{CF}=\text{CF}=\text{CF}-$ на следующих основаниях.

1. В результате отжига облученных при низкой температуре образцов полосы 1600 cm^{-1} и 300 nm в их спектрах исчезают при достижении $\sim 250 \text{ K}$, т. е. эти полосы относятся к каким-то активным частицам, погибающим во время размораживания молекулярного движения в полимере. Более того, падение интенсивности полосы 1600 cm^{-1} в ИК-спектре во время разогре-

вания облученного образца начинается уже выше 125 К и примерно в этой же температурной области наблюдается интенсивный максимум выsvечивания на кривой радиотермолюминесценции (рис. 4). Следовательно, гибель активных частиц, к которым относится полоса 1600 см^{-1} , сопровождается свечением, которое обусловлено рекомбинацией захваченных ионов.

2. В указанных областях ИК- и УФ-спектров поглощают аллильные катионы, полученные из низкомолекулярных олефинов, действием на них концентрированной H_2SO_4 [15]. Различие в положении максимума полосы поглощения в ИК-спектрах аллильных катионов, полученных химическим путем (1550 см^{-1}), и в спектре облученного политрифтотиленена (1600 см^{-1}) можно объяснить влиянием атомов F на частоту колебания двойной связи [8].

3. Эти полосы исчезают в спектрах облученных образцов при их освещении светом с $\lambda \geq 300 \text{ нм}$ (рис. 1 и 3).

4. Радиационный выход соответствующих полосе 1600 см^{-1} активных частиц зависит от количества двойных связей в полимере. Так, если облучить политрифтотилен при 80 К до дозы 30 $M\text{рад}$ с целью накопления в нем двойных связей, а затем отжечь его до полного исчезновения полосы 1600 см^{-1} , то в спектре вторично облученного в тех же условиях и до той же дозы образца интенсивность полосы 1600 см^{-1} на 50% больше, чем после первого облучения.

5. С этим согласуются данные [16] о том, что при действии электронов на перфторпропилен в масс-спектрометре возникают аллильные катионы C_3F_5^+ . Подобно тому, как при действии света с $\lambda = 295 \text{ нм}$ на ион C_3F_5^+ происходит его диссоциация, гибель аллильных катионов в облученном политрифтотилене при его освещении светом с $\lambda \geq 300 \text{ нм}$ в наших опытах также сопровождается деструкцией цепей полимера с образованием осколков молекул с винильными и винилиденовыми связями на концах о чём говорит одновременное с уменьшением интенсивности полосы 1600 см^{-1} увеличение интенсивности полос 1795 и 1755 см^{-1} на 30 и 70% соответственно (рис. 1).

Как уже было показано выше, при отжиге облученного политрифтотиленена полосы 1600 см^{-1} и 300 нм в спектрах исчезают при достижении температуры $\sim 250 \text{ К}$ (рис. 4), т. е. когда полностью погибают аллильные катионы. Сравнительно высокая температура их гибели, по всей вероятности, обусловлена сольватацией этих ионов молекулами HF. В пользу такого предположения свидетельствует характер полосы поглощения, соответствующей HF в спектре облученного полимера. Как уже упоминалось выше, большая полуширина и сильный сдвиг максимума этой полосы в область меньших частот по сравнению с положением максимума полосы в спектре мономера HF свидетельствует о том, что фтористый водород, возникающий во время облучения политрифтотиленена даже при температуре 10 К до дозы 20 $M\text{рад}$, находится в ассоциированном состоянии. Такая ассоциация не может происходить при столь низкой температуре путем диффузии молекул HF друг другу по матрице полимера, с молекулами которого HF к тому же, вероятно, образует водородные связи, как, например, с молекулами CCl_4 [17]. Нельзя также объяснить столь сильное смещение максимума полосы поглощения HF образованием им комплексов с двойными связями, возникающими при внутримолекулярном отщеплении HF от цепи полимера, ибо за счет образования таких комплексов частота колебания транс-дифторвиниленовой двойной связи $\nu_{\text{C=C}}$ уменьшается всего на 4 см^{-1} . Судя по тому, что в комплексах олефинов с HCl уменьшению $\nu_{\text{C=C}}$ на 10 см^{-1} соответствует снижение ν_{HCl} на 10% по сравнению с ν_{HCl} в его мономере [11], следовало ожидать такого же порядка снижения ν_{HF} в его комплексе с C=C и появления в спектре полосы с максимумом в области $\sim 3560 \text{ см}^{-1}$ и $\Delta\nu_{\text{HCl}}$ не более 120 см^{-1} . Остается предположить, что появление в спектре облученного политрифтотиленена очень широкой полосы поглощения с максимумом в области 3270 см^{-1} обусловлено молекулами

HF, образующими сильные водородные связи с какими-то центрами, возникающими одновременно в полимере при его облучении. Такими центрами могут быть ионы. Подобный же вывод об образовании сольватированных молекулами HCl ионов был сделан при исследовании низкотемпературного радиолиза изопропилхлорида [18] на основании появления в его ИК-спектре очень широкой и смешенной в низкочастотную область полосы поглощения HCl. Подтверждением этого вывода могут служить аналогичные изменения в ИК-спектре хлористого водорода при его адсорбции

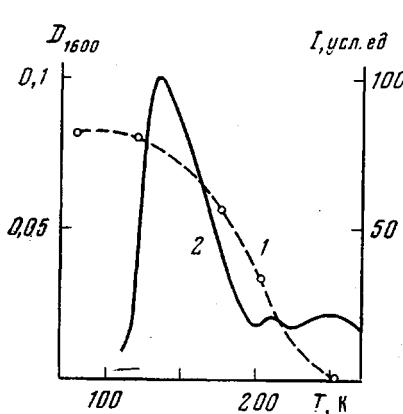


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость оптической плотности полосы 1600 см^{-1} в ИК-спектре полигидроксипропилената натрия, облученного при 80 К до дозы 30 Мрад , от температуры отжига образца (1) и кривая радиотермолюминесценции пленки этого полимера (доза облучения 1 Мрад , скорость разогрева 25 град/мин) (2)

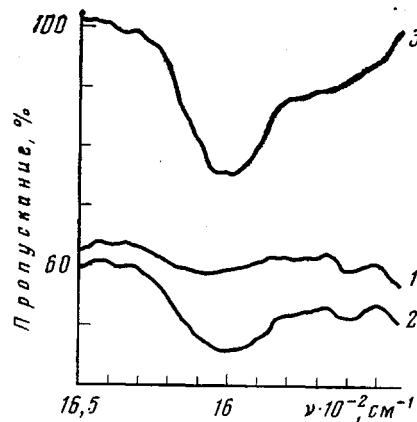


Рис. 5

Рис. 5. ИК-спектры полигидроксипропилената натрия при 10 К : 1 — образец, облученный при 10 К до дозы 20 Мрад , 2, 3 — тот же образец после отжига до 260 К (3 — поглощение, исчезающее при отжиге)

на хлоридах щелочных металлов [19], которые происходят вследствие образования водородной связи между молекулами HCl и анионами соли.

При радиолизе полигидроксипропилената натрия наряду с образованием аллильных катионов могут возникать анионы F^- , взаимодействие которых с молекулами HF должно приводить к образованию весьма устойчивого иона HF_2^- [10]. Действительно, в ИК-спектре облученного при низкой температуре полигидроксипропилената натрия наблюдается поглощение в области $1640-1540 \text{ см}^{-1}$, накладывающееся на полосу 1600 см^{-1} и исчезающее при отжиге облученного полимера до 250 К (рис. 1 и 5). Это поглощение, вероятно, относится к ионам HF_2^- , ибо для таких ионов характерна широкая полоса поглощения с размытым максимумом в области $1640-1460 \text{ см}^{-1}$ в зависимости от природы катиона [19, 20].

Судя по зависимости от дозы интенсивности полос 1600 и 3270 см^{-1} в ИК-спектрах облученного полимера (рис. 2), скорость накопления аллильных катионов замедляется, а скорость накопления HF резко растет при увеличении дозы $> 15 \text{ Мрад}$. Поскольку увеличение ненасыщенности (полоса 1730 см^{-1}) линейно зависит от дозы, то, следовательно, HF возникает при облучении полимера не только в результате реакции (1), но и, вероятно, за счет межмолекулярного отщепления от цепей полимера с образованием свободных радикалов.

Уменьшение скорости накопления аллильных катионов с дозой может происходить вследствие их рекомбинации с противоионами по мере перекрывания треков, и, возможно, за счет выделяющейся при этом энергии протекают вторичные реакции межмолекулярного отщепления HF, что ведет к резкому возрастанию его концентрации в полимере. Такого рода вто-

ричные реакции протекают, по-видимому, и во время освещения облученного полимера ультрафиолетовым светом, ибо интенсивность поглощения HF в результате этого увеличивается (рис. 1). Увеличивается поглощение HF в спектре и при отжиге облученного полимера в температурном интервале 120–200 К.

Таким образом, полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о значительной роли возникающих при облучении политрифторэтилена ионов в радиационно-химических процессах, которые протекают в этом полимере.

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

Поступила в редакцию
2 IV 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, И. Г. Ахведиани, Высокомолек. соед., A18, 209, 1976.
2. L. A. Wall, S. Straus, R. E. Florin, J. Polymer Sci., 4, A-1, 349, 1966.
3. A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., 14, 503, 1954.
4. Ф. Сухов, З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Д. М. Моргалин, В. Д. Терехов, Химия высоких энергий, 1, 58, 1967.
5. З. Ф. Ильчева, Н. А. Словохотова, Химия высоких энергий, 2, 66, 1968.
6. А. А. Карапун, Кандидатская диссертация, Москва, Физико-технический ин-т, 1977.
7. О. Ф. Мустафин, О. И. Лепешинская, Ф. Ф. Сухов, В. П. Базов, В. Ф. Вавилов, Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции по использованию вычислительных машин в спектроскопии молекул, Новосибирск, 1977, стр. 96.
8. J. Brice, J. D. La Zerte, L. J. Hals, W. H. Pearson, J. Amer. Chem. Soc., 75, 2698, 1953.
9. J. Heicklen, F. Wachi, V. Knight, J. Phys. Chem., 69, 693, 1965.
10. X. X. Хайлин, Дж. Дж. Кац, В сб. Неводные растворители, «Химия», 1971.
11. Ф. Ф. Сухов, А. Н. Панкратов, Н. А. Словохотова, Ж. прикл. спектроскопии, 22, 951, 1975.
12. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. Y. Tabata, K. Ishigure, K. Oshima, H. Sobue, J. Polymer Sci., A2, 2445, 1964.
14. Е. Л. Гальперин, Ю. В. Строгалин, Высокомолек. соед., 7, 16, 1965.
15. N. C. Deno, J. M. Bollinger, N. Friedman, K. Hafer, J. Hodge, J. Amer. Chem. Soc., 85, 2998, 1963.
16. R. S. Freiser, J. L. Beauchamp, J. Amer. Chem. Soc., 96, 6260, 1974.
17. H. Touhara, H. Shimada, K. Nakanishi, N. Watanabe, J. Phys. Chem., 75, 2222, 1971.
18. А. А. Карапун, Ф. Ф. Сухов, Л. С. Боршаговская, Н. А. Словохотова, Химия высоких энергий, 12, 401, 1978.
19. R. St. C. Smart, N. Sheppard, Proc. Roy. Soc., A320, 417, 1971.
20. J. A. A. Ketelaar, C. Haas, J. van der Elsken, J. Chem. Phys., 24, 624, 1956.

RADIATION INDUCED TRANSFORMATIONS OF POLYTRIFLUOROETHYLENE

*Il'icheva Z. F., Borzov S. M., Sukhov F. F.,
Slivoхотова Н. А., Karpov V. L.*

Summary

The structure-chemical transformations in polytrifluoroethylene under the irradiation at 10 and 80 K with subsequent annealing of irradiated samples up to 300 K have been studied by IR- and UV-spectroscopy. The formation of trifluorovinyl, difluorovinylic and *trans*-difluorovinylenic bonds under the irradiation was found. The absorption bands at 1600 cm⁻¹ and 300 nm appearing in spectra of polytrifluoroethylene irradiated at low temperatures were assigned to allyl cations $-(CF=CF=CF)^{+-}$, while the absorption at 1640-1540 cm⁻¹ was assigned to bifluoroide anion HF₂⁻. It was assumed that these ions were solvated by HF molecules splitted from the polymer chains under the irradiation.