

Рис. 2. Электронно-микроскопические фотографии структуры ПУ до термоциклирования (а) и после 43 циклов до 102° (б)

Экспериментальные результаты свидетельствуют о надмолекулярных перестройках в процессе термоциклирования. Эти изменения способствуют улучшению механических показателей: скорость распространения волн, а следовательно, и модуль упругости при комнатной температуре возрастают. Подбирая режим термоциклирования, можно существенно увеличить область температур с повышенными механическими и диэлектрическими свойствами (рис. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Зарождение, рост и отжиг кристаллов. Т. 2. М.: Мир, 1979, с. 539.
2. Гейдерих М. А., Давыдов Б. Э., Кренцель Б. А., Кустанович И. М., Полак Л. С., Топчиев А. В., Войтенко Р. М. В кн.: Междунар. симп. по макромолекулярной химии. Секция III, М.: Изд-во АН СССР, 1960, с. 90.
3. Топчиев А. В. Избранные труды. Полимеризация. Кремнийорганические соединения. М.: Наука, 1966, с. 266.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
29.X.1982

Владимирский государственный педагогический
институт им. П. И. Лебедева-Полянского

УДК 541(64+515)

ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРЕКИСНЫХ РАДИКАЛОВ ТЕФЛОНА С ОКИСЬЮ АЗОТА

Гапонова И.С., Парийский Г.Б., Топтыгин Д.Я.

Окись азота является одним из немногих стабильных неорганических соединений с неспаренным электроном, поэтому взаимодействие NO со свободными радикалами часто используют для ингибиции свободно-радикальных процессов и определения концентрации радикалов в реагирующих системах. Известно, что окись азота реагирует как с алкильными, так и с перекисными радикалами [1, 2], приводя в конечном счете к

образованию перекисальных продуктов. Однако в настоящее время практически отсутствуют данные о той роли, которую могут играть впоследствии эти продукты. В настоящей работе методом ЭПР исследовано термическое разложение продуктов взаимодействия перекисных радикалов тефлона с окисью азота. Такие процессы могут оказаться существенными при старении полимеров в атмосфере, содержащей окислы азота в результате горения топлива и отходы химического производства.

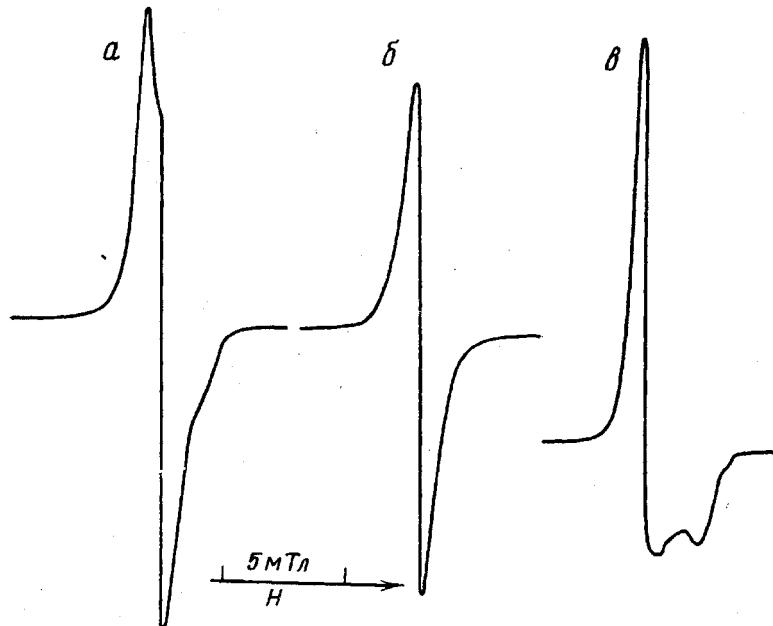


Рис. 1. Спектры ЭПР перекисных радикалов в γ -облученном на воздухе тефлоне при комнатной температуре: *а* — суммарный спектр перекисных радикалов; *б* — спектр концевых радикалов $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}_2$; спектр срединных радикалов $\sim\text{CF}_2-\overset{\text{O}\text{O}}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CF}_2\sim$

В работе использовали промышленные порошки ПТФЭ. Окись азота готовили по стандартной методике [3]. Для получения срединных и концевых перекисных макрорадикалов тефлон облучали на γ -источнике ^{60}Co дозой $\sim 10^5$ Дж/кг. Перед впуском в образец NO облученный тефлон откачивали при давлении $\sim 10^{-2}$ Па для удаления кислорода в течение 1 ч при 60–80°. Спектры ЭПР регистрировали при 25–200° на радиоспектрометре РА-100.

В ходе γ -радиолиза в тефлоне стабилизируется смесь срединных ($\sim\text{CF}_2-\text{CF}\text{O}_2-\text{CF}_2\sim$) и концевых ($\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2\text{O}_2$) перекисных макрорадикалов, спектр ЭПР которых приведен на рис. 1, *а*. При впуске NO в образцы (давление $\sim 3 \cdot 10^4$ Па) сигнал перекисных радикалов исчезал с диффузионной скоростью и появлялась широкая одиночная линия с *g*-фактором, близким к двум, характерная для двуокиси азота, растворенной в тефлоне. При вакуумировании образцов при комнатной температуре сигнал ЭПР двуокиси азота исчезал и появлялся чрезвычайно слабый (пока неидентифицируемый) сигнал парамагнитных центров. Пуск NO на необлученные образцы, обработанные тем же способом, не приводил к появлению сигнала ЭПР, т. е. NO₂ появлялась не в результате окисления NO остатками растворенного кислорода, а в реакции окиси азота с перекисными радикалами. Последовательное прогревание образцов до 100° с постоянной откачкой газообразных продуктов приводит к возрастанию сигнала ЭПР и при 100° этот спектр представляет собой триплет триплетов кон-

цевых фторалкильных макрорадикалов $\sim \text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ с расщеплением при 100° 7,9 и 1,7 мТл на α - и β -атомах фтора соответственно (рис. 2, а) [4]. При впуске в такой образец кислорода спектр превращается в симметричный синглет концевых перекисных радикалов (рис. 1, б). Содержание их составляет 3–12% от первоначального количества RO_2 . Исходный образец в этих опытах содержал как срединные, так и концевые перекисные радикалы, поэтому априори не ясно, когда образуются концевые фторалкильные радикалы: при термическом распаде продуктов взаимодействия NO с любыми перекисными макрорадикалами, либо только с кон-

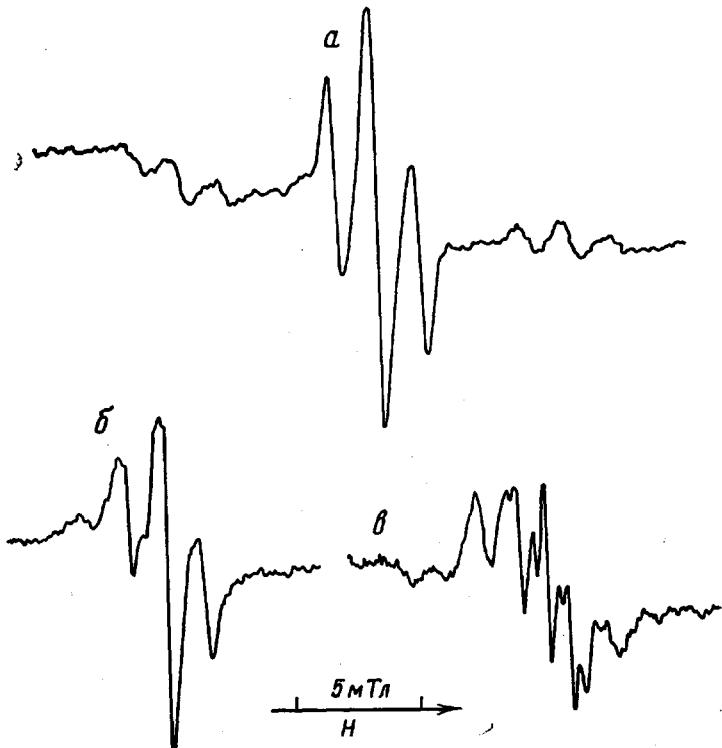
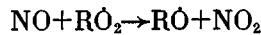


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, образующихся в результате терморазложения продуктов взаимодействия перекисных макрорадикалов тефлона с окисью азота: а — образец прогревали до 100° с откачиванием газообразных продуктов (запись при 100°); б — образец выдерживали 72 ч в атмосфере NO, прогревали до 90° под откачкой (запись при 25°); в — многокомпонентный спектр, регистрируемый в образце б после повторного впуска и сканирования NO при 25°

цевыми. Для решения этого вопроса нами были приготовлены образцы, содержащие практически либо только срединные, либо только концевые перекисные макрорадикалы. Срединные RO_2 (рис. 1, в) были получены окислением соответствующих фторалкильных радикалов, получающихся при облучении тефлона полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 при комнатной температуре (рис. 3). Образование срединных радикалов в тефлоне под действием света обусловлено, по-видимому, инициирующим влиянием примесей — возможно, ионов металлов переменной валентности. После пуска в этот образец NO сигнал перекисных радикалов исчезал, а после нагревания образца под откачкой возникал сигнал концевых фторалкильных радикалов. Их выход в этом случае составлял ~6% от исходной концентрации RO_2 . Образование концевых фторалкильных радикалов при взаимодействии NO со срединными RO_2 может происходить только в том случае, если эта реакция сопровождается деструкцией макромолекул. Кон-

цевые перекисные макрорадикалы тефлона получали фотолизом смеси перекисных радикалов в вакууме полным светом лампы ДРШ-1000 с последующим окислением образующихся радикалов $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ [4]. Как и в случае срединных перекисных макрорадикалов, терморазложение продуктов их взаимодействия с NO приводило к образованию концевых фторалкильных радикалов примерно с тем же выходом.

Появление двуокиси азота при впуске NO на образцы, содержащие перекисные радикалы, свидетельствует о реакции окисления NO



Тот факт, что мы не наблюдаем при этом оксирадикалов, говорит об их быстром превращении, которое может идти двумя путями.

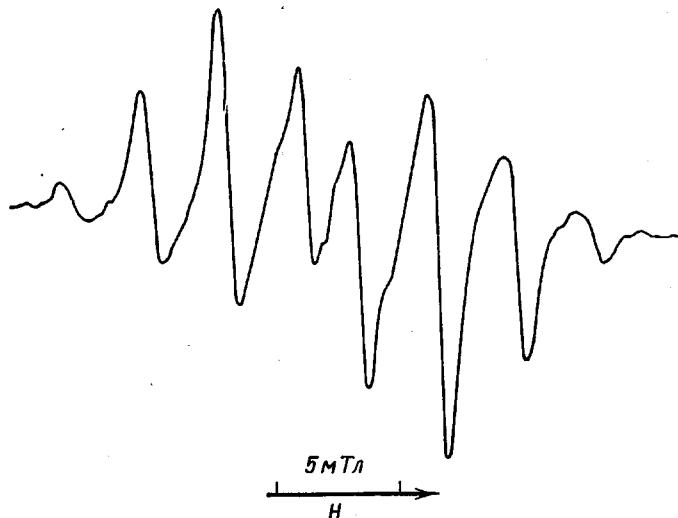
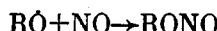
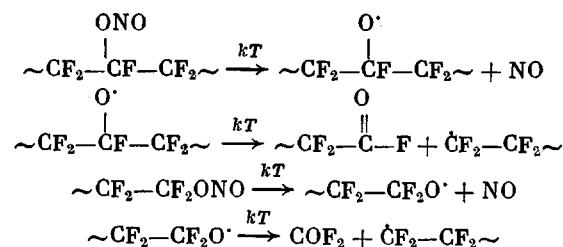


Рис. 3. Спектр ЭПР срединных радикалов $\sim\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2\sim$, образующихся в тefлоне под действием света

Во-первых, возможна реакция с образованием алкилнитритов



Термический распад таких нитритов может приводить к отщеплению NO_2 и регенерации алcoxильных радикалов, единственным путем превращения которых во фторированных полимерах в вакууме является их распад с образованием концевых алкильных радикалов.

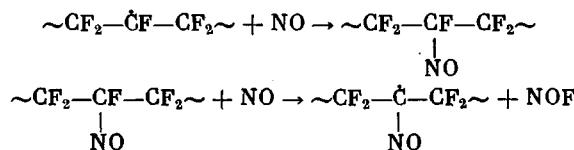


Если алкооксильные радикалы распадаются существенно быстрее, чем взаимодействуют с NO , возможен второй путь превращения, когда неустойчивым валентнонасыщенным продуктом является концевое нитрозосоединение $\sim\text{CF}_2\sim\text{CF}_2\text{NO}$. Термический распад нитрозосоединений также может приводить к образованию концевых фторалкильных радикалов, реги-

стрируемых в эксперименте. К сожалению, на основании полученных данных пока не удается выбрать один из этих вариантов.

На некоторых образцах тефлона наблюдается более сложный спектр ЭПР: наряду с триплетом концевых радикалов появляется многокомпонентный спектр (рис. 2, б, в) с g -фактором $g=2,0065\pm 0,0003$, не чувствительный к действию кислорода и обратимо исчезающий при действии NO, но регенерирующийся при вакуумировании образцов при комнатной температуре. Радикалы $\sim \text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ исчезают при этом необратимо. Радикалы с многокомпонентным спектром ЭПР устойчивы в вакууме в исследованном диапазоне температур (до 200°). Подобные радикалы наблюдали в тефлоне в работе [5], и их спектры были отнесены авторами к нитрозофторалкильным радикалам $\sim \text{CF}_2-\overset{\text{NO}}{\dot{\text{C}}}-\text{CF}_2\sim$, в которых сверхтонкое

взаимодействие неспаренного электрона с ядром N дает триплет с $a_N=-1,05$ мТл, а с четырьмя β -фторами — квинтеты с $a_F=1,45$ мТл. Авторы этой работы полагали, что образование нитрозофторалкильных радикалов из срединных фторалкильных радикалов в γ -облученном тефлоне после впуска NO при высокой температуре происходит в результате реакций



В нашей работе пуск NO при 150–200° на образцы γ -облученного тефлона, содержащего смесь срединных и концевых фторалкильных радикалов, не приводил к появлению таких спектров ЭПР. С другой стороны, сигнал этих радикалов появлялся в результате длительного действия NO при комнатной температуре на образцы тефлона, содержащие только перекисные радикалы. В этих условиях в тефлоне, как указано выше, могут содержаться либо нитриты, либо концевые нитрозосоединения, срединные же нитрозосоединения не получаются. Поэтому трудно представить, что в наших условиях образуются нитрозофторалкильные радикалы такого типа. Следует отметить также, что более высокий (до 2,5%) относительный выход этих радикалов (в расчете на погибший RO_2) был в образцах, облученных дозой 10^6 Дж/кг. Представляется более вероятным, что эти радикалы образуются при взаимодействии NO с продуктами радиолиза тефлона. Параметры спектров ЭПР ($g=2,0065$, $a_N=1,05$ мТл, $a_F=1,45$ мТл) близки к аналогичным величинам во фторированных нитроксильных радикалах [6], и наблюдаемый триплет квинтетов может принадлежать радикалам $\sim \text{CF}_2-\overset{\text{O}}{\dot{\text{N}}}-\text{CF}_2$. В настоящее время, однако, мы не можем предложить

обоснованный механизм их образования при взаимодействии NO с продуктами радиолиза тефлона.

Таким образом, в данной работе установлено, что перекисные радикалы тефлона окисляют окись азота до двуокиси, образующиеся при этом продукты являются термически нестабильными и приводят к деструкции макромолекул и к образованию в вакууме концевых фторалкильных радикалов. Подобные процессы следует учитывать при использовании окиси азота в качестве ингибитора свободнорадикальных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Christie M. I. Proc. Roy. Soc. A, 1959, v. 249, № 1257, p. 258.
2. Ravishankara A. R., Eisele F. L., Kreutter N. M., Wine P. H. J. Chem. Phys., 1981, v. 74, № 4, p. 2267.
3. Каракин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реагенты. М.: Госхимиздат, 1955, с. 17.

4. Милинчук В. К., Клинишонг Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980, с. 43.
 5. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. Оптика и спектроскопия, 1960, т. 8, № 6, с. 811.
 6. Джанзен Э. Г. Успехи химии, 1974, т. 43, № 12, с. 22.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
1.XI.1982

УДК 541.64:537.22

О СУЩЕСТВОВАНИИ ПЕРЕХОДА ТИПА ДИЭЛЕКТРИК — ПОЛУПРОВОДНИК В ПОЛИУРЕТАНЕ

Волкова А. В., Домкин В. С., Страхов В. В.

Известны экспериментальные факты, свидетельствующие о существовании электронного вклада в электропроводность полиуретанов (ПУ) [1]. Поэтому представляет интерес выяснить, изменяется ли концентрация электронов в зоне проводимости и локализованных по состояниям, а также обсудить возможность существования перехода типа диэлектрик — полупроводник за счет изменения этой концентрации при нагревании ПУ, что и составило цель настоящей работы.

В случае изменения в какой-либо температурной области концентрации электронов в запрещенной зоне и локализованных по состояниям в ней следует ожидать изменения электропроводности, ее энергии активации и максимумов поглощения света в УФ-диапазоне. Кроме того, в такой области температур возникнет дополнительное рассеяние энергии механических волн при соответствующих частотах [2]. Для обнаружения этих явлений проводили температурные измерения удельного объемного сопротивления ρ_V коэффициента поглощения механических волн α и спектров поглощения света в УФ-диапазоне.

Измерения ρ_V осуществляли на приборе TR-10. УФ-спектры поглощения записывали на приборе фирмы «Gillford Instrument». Коэффициент поглощения механических волн в ультразвуковом диапазоне частот измеряли импульсно-фазовым методом на частоте 0,66 МГц.

Объектами исследования служили ПУ различного химического строения, полученные из полиэтиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (I), полибутиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (II), полибутиленгликольадипината и изомеров толуилендиизоцианата в соотношении 20:80 (III), полипропиленбутиленгликольадипината и 4,4'-дифенилметандиизоцианата (IV).

В некоторых случаях исследовали образцы, подвергавшиеся циклической температурной обработке в области 20—102°. Скорость нагревания образца ~2 град в мин, охлаждение естественное в термошкафу. Число циклов термообработки 43.

Физические характеристики полиуретана

Образец ПУ	Температура перехода (°C), определенная по значению			Энергия активации (эВ), определенная по величине		Ширина запрещенной зоны, эВ	
	C	α	ρ_V	α	ρ_V	пленка	раствор
I	36	36	36	0,94	3,2	—	3,64
II	37*	—	45	—	1,5	3,2	3,45
	50						
III	52	47	40 *	—	2,1	2,0	3,37
			55		4,3		
IV	58	53	49	0,64	1,8	3,5	3,65

* Чертка справа означает, что температурные переходы налагаются один на другой.