

УДК 541(64+515+14)

**ФТОРАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ
МАКРОРАДИКАЛОВ ВО ФТОРВОДОРОДСОДЕРЖАЩИХ
ПОЛИМЕРАХ И СОПОЛИМЕРАХ**

Бобылева А. В., Берлянт С. М., Жданов Г. С., Милинчук В. К.

Изучены процессы образования макрорадикалов во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах при γ -облучении, одновременном и последовательном действии ионизирующего излучения и света. Выход макрорадикалов при одновременном облучении в ~1,5–2 раза превышает выход при γ -облучении и при последовательном действии двух видов излучения, что связано с фотостимулированными реакциями заряженных частиц. Частичная замена атомов фтора на водород в макромолекуле приводит к нарушению структуры полимера, поглощенная энергия ионизирующего и светового излучений эффективно передается к дефектным областям, в результате чего возрастает фоторадиационный выход макрорадикалов.

Известно, что при фоторадиационном воздействии вещества претерпевают более значительные химические превращения, чем при облучении только ионизирующими излучениями. Среди проблем фоторадиационной химии одной из важных является проблема выяснения механизма фотостимулированных процессов с участием заряженных частиц, приводящих к образованию свободных радикалов, реакции которых существенно влияют на физико-химические и другие свойства веществ и материалов [1].

Ранее было установлено, что эффективность образования свободных радикалов в ряде полимеров, например ПВС, поликацетоамиде, ПММА, ДНК, существенно возрастает при совместном действии ионизирующего излучения и света [2–4]. В то же время в ПТФЭ фоторадиационный эффект на стадии образования макрорадикалов не обнаружен, а в ПЭ он не превышает 10–15% [3].

В настоящей работе приведены результаты исследований фоторадиационных процессов образования свободных радикалов в ряде фторводородсодержащих полимеров и сополимеров, макромолекулы которых содержат этиленовые звенья и звенья с различным количеством атомов водорода.

Объектами исследования служили поливинилфторид (ПВФ), поливинилиденфторид (ПВДФ), политрифтотилен, сополимеры тетрафортетилена (ТФЭ) с этиленом и ТФЭ с винилиденфторидом (ВДФ) с соотношением мономерных звеньев 1 : 1, сополимер ТФЭ с трифтотиленом с соотношением мономерных звеньев 1 : 4, а также ПЭ и ПТФЭ. Использовали пленки толщиной ~200 мкм, изготовленные прессованием порошков при температурах, близких к температурам плавления полимеров. Пленки помещали в кварцевые тонкостенные ампулы, вакуумировали до ~10⁻⁵ мм рт. ст. и заполняли гелием высокой чистоты до давления ~500 мм рт. ст. Образцы облучали при 77 К на γ -источнике ⁶⁰Со при мощности дозы ~3 Гр/с. Одновременно с γ -облучением пленки освещали нефильтрованным светом лампы ДРШ-500 через оптическую систему, состоящую из линз, кварцевой кюветы с дистиллированной водой для фильтрации тепловых лучей и кварцевого сосуда Дьюара. Последовательное облучение светом γ -облученных образцов проводили на той же установке спустя 10–15 мин после γ -облучения. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа «Рубин».

Радиационно-химический выход парамагнитных центров при низких температурах во фторводородсодержащих полимерах определяется суммой радиационных выходов свободных радикалов, ион-радикалов и захваченных зарядов

$$G_{\gamma} = G(\dot{R}) + G(\dot{R}^{\pm}) + G(e_3^-)$$

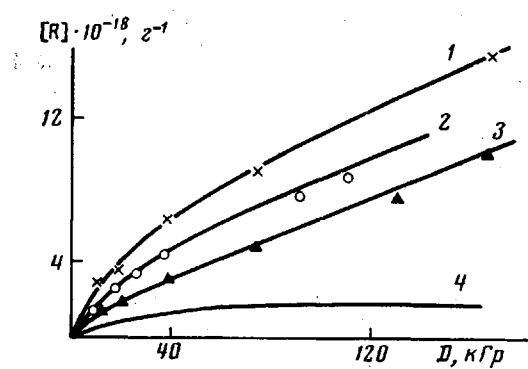


Рис. 1

Рис. 1. Кривые накопления ПЦ в ПВДФ при γ -облучении (1), при одновременном (2) и последовательном (3) действии γ -излучения и света, 4 – разность между кривыми 2 и 3. Здесь и на рис. 2 температура облучения 77 К

Рис. 2. Кривые накопления ПЦ в сополимере ТФЭ с этиленом: при γ -облучении и одновременном действии облучения и света (1) и при последовательном действии γ -излучения и света (2). 3 – разность между кривыми 1 и 2

Ион-радикалы и захваченные заряды под действием света исчезают. Концентрация свободных радикалов, образовавшихся в результате поглощения энергии ионизирующего излучения, не изменяется. Для оценки эффективности образования свободных радикалов при фоторадиационном воздействии сравнивали выходы свободных радикалов при одновременном и последовательном действии ионизирующего излучения и света.

В табл. 1 приведены данные по суммарному выходу парамагнитных центров и свободных радикалов при одновременном и последовательном действии ионизирующего излучения и света. Видно, что выход свободных

Таблица 1

Фоторадиационные выходы макрорадикалов во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах при 77 К

Полимер	G_{γ}	G_o	G_n	Полимер	G_{γ}	G_o	G_n
ПВФ	3,6	2,5	1,9	Сополимер ТФЭ с ВДФ	3,3	3,3	1,9
ПВДФ	3,2	2,4	1,6	Сополимер ТФЭ с трифтогорэтиленом	3,9	3,0	1,8
Политрифтогорэтилен	3,7	3,0	1,3	ПТФЭ	0,17	0,08	0,08
Сополимер ТФЭ с этиленом	2,8	2,8	1,9				

Таблица 2

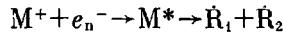
Величины параметров $\Delta [R]$, z , β , характеризующих накопление свободных радикалов во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах при фоторадиационном воздействии

Полимер	$\Delta [R] \cdot 10^{-18}$	z	β	$\Delta [R] \cdot 10^{-18}$	z	β	$\Delta [R] \cdot 10^{-18}$	z	β
	при дозе 30 кГр			при дозе 90 кГр			при дозе 150 кГр		
ПЭ	0,3	1,10	1,10	0,9	1,15	1,15	–	–	–
ПВФ	1,45	1,6	1,9	2,75	1,50	1,6	3,8	1,40	1,50
ПВДФ	0,90	1,45	1,8	1,7	1,35	1,7	1,8	1,25	1,5
Политрифтогорэтилен	2,0	2,25	2,7	4,30	1,95	2,2	6,1	1,8	2,0
Сополимер ТФЭ с этиленом (1 : 1)	1,8	1,6	1,6	4,9	1,5	1,5	–	–	–
Сополимер ТФЭ с ВДФ (1 : 1)	2,4	1,75	1,75	6,4	1,65	1,65	8,3	1,55	1,55
Сополимер ТФЭ с трифтогорэтиленом (1 : 1)	1,9	1,65	2,25	4,9	1,55	2,1	6,2	1,5	1,8
ПТФЭ	0	1	1,6	0	1	1,6	–	–	–

радикалов при одновременном облучении в 1,5–2 раза превышает выход при последовательном облучении во всех полимерах и сополимерах, кроме ПТФЭ. В сополимерах ТФЭ с этиленом и ТФЭ с винилиденфторидом выход свободных радикалов равен суммарному выходу парамагнитных центров, образующихся при 77 К под действием ионизирующих излучений.

Кривые накопления свободных радикалов в различных полимерах имеют разный характер. Так, в некоторых полимерах, например в ПВДФ, разность концентраций свободных радикалов при одновременном и последовательном облучении $\Delta[R] = [R]_o - [R]_n$ достигает постоянного значения при дозах больше ~ 60 кГр (рис. 1). В других полимерах, например в сополимере ТЭФ с этиленом, $\Delta[R]$ увеличивается линейно с дозой (рис. 2). Поэтому кинетику накопления свободных радикалов при различных способах воздействия корректно описывать параметрами $\Delta[R] = [R]_o - [R]_n$ и $z = [R]_o / [R]_n$ (табл. 2). В табл. 2 приведены также концентрации фоточувствительных парамагнитных центров β , исчезающих под действием света при последовательном облучении. Образование дополнительной концентрации z радикалов при одновременном облучении коррелирует с концентрацией фоточувствительных центров β , а именно z и β с увеличением дозы постепенно снижаются. Поэтому можно предположить, что при одновременном воздействии ионизирующего излучения и света во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах, как и в других полимерах и низкомолекулярных соединениях, свободные радикалы образуются в результате фотоинициированных реакций заряженных частиц [3].

Различие в характере накопления свободных радикалов при одновременном облучении может быть вызвано различием в механизме процессов. Рассмотрим первый: величина $\Delta[R]$ на начальном участке кривой накопления возрастает до доз ~ 40 – 60 кГр, а затем запределяется (рис. 1). Такой характер кривой может быть связан с кинетическими особенностями накопления (образования, захвата и освобождения) захваченных зарядов, а также с кинетическими закономерностями протекания этих реакций при одновременном облучении [5]. Действительно, при этих же дозах запределяется концентрация заряженных частиц [6]. После «запределивания» вновь образующиеся заряженные частицы рекомбинируют с образованием радикалов по реакции



При одновременном облучении в данной реакции будут участвовать также стабилизированные заряды, выбиваемые светом ($e_n^- \rightarrow e_n^-$), т. е. роль света при этом сводится только к увеличению скорости освобождения зарядов из ловушек по сравнению с термическим освобождением или под действием ионизирующего излучения, и превышение концентрации радикалов при одновременном облучении будет значительным только при малых дозах.

Однако такой механизм образования свободных радикалов при одновременном облучении не объясняет линейный рост $\Delta[R]$ с поглощенной дозой (рис. 2). По-видимому, причину различной эффективности образования свободных радикалов следует искать в энергетике процессов рекомбинации зарядов в конденсированной фазе. В конденсированной фазе энергия, выделяющаяся при рекомбинации зарядов, равна

$$E_p = I - P_+ - P_- - e^2/\epsilon \cdot r - \Delta E,$$

где I – потенциал ионизации молекул в газовой фазе, P_+ и P_- – энергия поляризации среды невзаимодействующими положительным и отрицательным зарядами, $e^2/\epsilon \cdot r$ – кулоновская энергия притяжения между электроном и положительным ионом [3]. При рекомбинации захваченного электрона энергии будет выделяться еще меньше на величину глубины ловушки ΔE , удерживающей электрон, или на величину сродства молекулы к электрону. Если образование макрорадикалов происходит путем распада макромолекул из электронно-возбужденного состояния, то энергии

E_p может оказаться недостаточно для перевода макромолекулы на диссоциативный уровень. При фоторадиационном воздействии поглощенная световая энергия может компенсировать дефицит энергии, вызванный указанными выше причинами. Например, при поглощении кванта света электрон или катион могут приобрести дополнительную энергию, и образование свободных радикалов будет происходить, если суммарная энергия, выделившаяся при рекомбинации зарядов и приобретенная за счет поглощения кванта света, станет равна или больше энергии, необходимой для возбуждения диссоциативного уровня макромолекулы.

Поскольку энергия поляризации среды зависит от дипольных моментов и поляризуемости молекул, наибольший эффект при одновременном облучении должен наблюдаться в полярных полимерах [3]. К сожалению, для фторводородсодержащих полимеров и сополимеров отсутствуют данные об энергиях поляризации среды зарядами. Можно предполагать, что замена части атомов водорода на атомы фтора должна существенно изменить дипольный момент и поляризуемость мономерных звеньев или их фрагментов. Подчеркнем, что в ПТФЭ, в котором при 77 К концентрация стабилизированных зарядов сравнима с концентрацией свободных радикалов, фоторадиационный эффект не наблюдается. Замена атома фтора на водород приводит к 15–20-кратному возрастанию как радиационно-химического, так и фоторадиационного выхода свободных радикалов (табл. 1, 2).

Во всех исследованных фторводородсодержащих полимерах и сополимерах при фоторадиационном воздействии образуются макрорадикалы такой же структуры, как и при облучении ионизирующими излучением, т. е. в основном алкильные и фторалкильные радикалы в результате отрыва атома водорода [6–9]. Это указывает на одинаковый механизм образования макрорадикалов. Можно предположить, что замена атома фтора на атом водорода в макромолекуле приводит к нарушению структуры полимера, и это можно рассматривать как структурный дефект. Увеличение числа атомов водорода в полимерной цепи приведет, скорее всего, к увеличению размера структурного дефекта. Этому благоприятствует наличие во фторводородсодержащих полимерах и сополимерах блочных структур, присутствие которых и способствует разрастанию дефекта с увеличением числа замещенных атомов фтора на атом водорода [7, 9]. Поэтому резкое повышение выхода макрорадикалов (с 0,15 до 2–3) наблюдается при замене в мономерном звене одного атома фтора на атом водорода, дальнейшее же замещение незначительно изменяет радиационно-химический и фоторадиационный выходы макрорадикалов. Подобные результаты можно рассматривать как свидетельство эффективной передачи поглощенной энергии ионизирующих излучений к дефектным областям [10], в данной системе — к местам расположения атомов водорода. В этом случае увели-

Таблица 3

Сравнение термической стабильности макрорадикалов, образующихся в полимерах при различных воздействиях

Полимер	Отношение концентраций макрорадикалов при разогреве от 77 до 300 К $[R]_{300}/[R]_{77}$ при		
	γ -облучении	одновременном ($\gamma+h\nu$)	последовательном ($\gamma, h\nu$)
ПВФ	0,15	0,4	0,35
ПВДФ	0,1	0,45	0,4
Политрифтотилен	0,3	0,5	0,60
Сополимер ТФЭ с ВДФ			
1 : 1	0,25	0,5	0,5
1 : 2	0,15	—	—
1 : 4	0,15	—	—
Сополимер ТФЭ с этиленом			
1 : 1	0,2	0,5	0,45
1 : 1,5	0,2	—	—
1 : 2	0,25	—	—
Сополимер ТФЭ с трифтотиленом (1 : 4)	—	0,5	0,5

чение общего выхода макрорадикалов может быть связано с изменением направленности радиационно-химического процесса. Если в ПТФЭ одним из путей образования макрорадикалов является распад связи С—С, то появление в полимерной цепи атомов водорода приводит к конкурирующему процессу — распаду связей С—Н, который протекает с более высокой константой скорости.

Образующиеся во фторводородсодержащих полимерах при фоторадиационном воздействии макрорадикалы термически значительно стабильней макрорадикалов, образующихся при облучении ионизирующим излучением (табл. 3). Причина, по-видимому, заключается в том, что при низкотемпературном радиолизе макрорадикалы образуются и стабилизируются неравномерно и при нагревании до комнатной температуры рекомбинируют. Действие же света (одновременно или последовательно с действием γ -излучения) приводит, вероятно, к более равномерному распределению макрорадикалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 177.
2. Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 1. С. 3.
3. Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1976. Т. 10. № 3. С. 257.
4. Скворцов В. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. // Радиобиология. 1974. Т. 14. № 1. С. 8.
5. Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 11. С. 2405.
6. Бобылева А. В., Берлянт С. М., Клиншпонт Э. Р. // Высокомолек. соед. Б. 1973. Т. 15. № 7. С. 527.
7. Бобылева А. В., Берлянт С. М., Милинчук В. К., Карпов В. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1971. Т. 13. № 3. С. 185.
8. Бобылева А. В., Берлянт С. М., Клиншпонт Э. Р. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 5. С. 989.
9. Бобылева А. В., Берлянт С. М., Клиншпонт Э. Р. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 10. С. 2139.
10. Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 2. С. 124.

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

Поступила в редакцию
30.IX.1985

PHOTORADIATION PROCESSES OF FORMATION OF MACRORADICALS IN HYDROGEN-FLUORINE-CONTAINING POLYMERS AND COPOLYMERS

Bobyleva A. V., Berlyant S. M., Zhdanov G. S., Milinchuk V. K.

Summary

Formation of macroradicals in hydrogen-fluorine-containing polymers and copolymers under γ -irradiation, simultaneous and successive action of ionizing irradiation and light have been studied. The macroradicals yield for simultaneous irradiation is 1,5-2 times higher than for γ -irradiation and successive action of two types of irradiation as a result of photostimulated reactions of charged particles. The partial exchange of fluorine atoms with hydrogen ones in a macromolecule results in distortion of the structure, the absorbed energy of ionizing and light irradiation is effectively transferred to the defective regions, and the photoradiation yield of macroradicals is increased.