

УДК 541(515+64+15):532.3

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ
ПРОЦЕССЫ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ
ПРИ ВЫСОКИХ ДАВЛЕНИЯХ.
ОБРАЗОВАНИЕ И РЕАКЦИИ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ**

Астахов Е. Ю., Клиншпонт Э. Р., Миличук В. К.

Описана экспериментальная методика воздействия высокого давления до 2 ГПа при 77 К на полимеры. Приведены результаты ЭПР-исследований структуры и концентрации стабилизированных свободных радикалов в γ -облученном ПТФЭ при давлении 0,1 МПа – 2,0 ГПа и температуре 77 и 273 К. В ПТФЭ, облученном при высоком давлении и 77 К, стабилизируется атомарный фтор. В образцах, содержащих растворенный кислород, обнаружены радикалы FO_2 . Давление и температура могут менять направления и скорости реакций активных частиц радиолиза.

Высокое давление — мощное средство воздействия на скорость и направление радиационно-химических процессов в полимерах. Известно [1, 2], что вследствие изменения свободного объема полимеров при всестороннем сжатии существенно снижается радиационно-химический выход макрорадикалов особенно в тех случаях, когда при разрыве химических связей образуются большие фрагменты. Это открывает возможность селективного воздействия на разрыв химических связей различной природы и позволяет использовать высокое давление для изучения механизма радиационно-химических процессов. Во всех ранее выполненных работах с использованием высокого давления исследования проводили при температурах выше 273 К, когда вторичные реакции образовавшихся при радиолизе промежуточных активных частиц играют существенную роль. Поэтому особенно перспективным представляется использование высоких давлений для изучения низкотемпературного радиолиза полимеров.

Настоящая работа посвящена изучению влияния высоких давлений на закономерности радиолиза ПТФЭ. Выбор объекта исследования обусловлен тем, что до настоящего времени вопрос о природе промежуточных активных частиц, образующихся при радиолизе этого важнейшего полимера, несмотря на большое число публикаций [3–5], не решен.

Для облучения образцов и извлечения их при 77 К использовали разборную камеру высокого давления. Камеру (рис. 1, а) помещали между плитами пресса 1 в специальном сосуде Дьюара 3 с герметично вклеенной текстолитовой пробкой 2, передающей давление. Для фиксации давления, создаваемого толкателем 6, служит контргайка 5, ввинчиваемая во внешний корпус камеры 4. На рис. 1, б показана внутренняя камера типа поршень — цилиндр в процессе извлечения исследуемого образца 9. Он находится в матрице 8 в составной оболочке 10 из фторопластика-4 между верхним 7 и нижним 11 поршнями. Оболочка одновременно выполняет роль уплотнения и среды, передающей давление. При комнатной температуре фторопласт-4 обладает высокой степенью гидростатичности, поэтому охлаждение после создания давления обеспечивает условие всестороннего сжатия образца. Давление фиксируют при достижении температуры 77 К. Детали камеры 7, 8, 11 изготовлены из стали У-10, закаленной до HRC-62, остальные — из стали 40ХН (HRC-54). Камера работает при давлениях до 2 ГПа.

Образцы ПТФЭ облучали на γ -источнике ^{60}Co с мощностью дозы 3 Гр/с в интервале доз до 100 кГр. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре РЭ-1306 с выводом цифровой информации на ЭВМ типа ДЗ-28. Обработка данных с помощью ЭВМ обеспечивала точность относительных измерений концентрации парамагнитных центров не менее 5%.

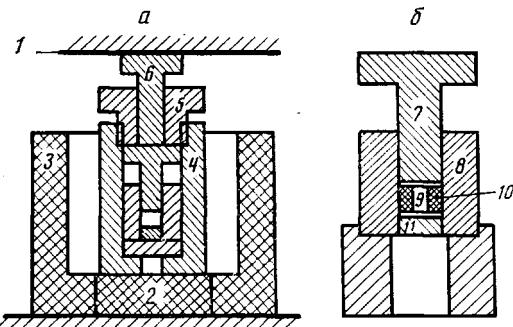


Рис. 1. Разборная камера высокого давления (разрез): общий вид (а) и вид в момент выпрессовывания образцов (б).
Пояснения в тексте

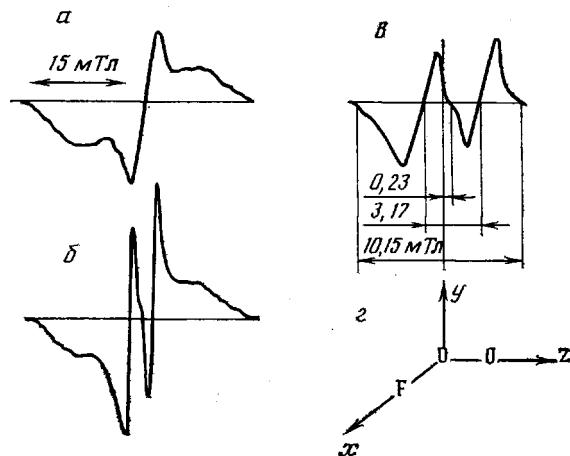


Рис. 2. Спектры ЭПР при 77 К вакуумированного образца ПТФЭ (а); образца, содержащего растворенный кислород (б); разностный спектр, принадлежащий радикалу FO_2 (в); ориентация главных осей g -тензора и тензора СТВ радикала FO_2 (г)

При исследовании γ -облученных при 77 К вакуумированных образцов ПТФЭ регистрируется спектр ЭПР (рис. 2, а), который относят к фторалкильным радикалам и заряженным парамагнитным частицам [3]. Спектры ЭПР облученных невакуумированных образцов отличаются наличием двух дополнительных линий (рис. 2, б) с расщеплением 3,2 мТл. Анализ формы разностного спектра (рис. 2, в) позволил приписать дублетный спектр ЭПР фторпероксидному радикалу FO_2 , образующемуся в результате присоединения атома фтора к молекуле растворенного кислорода.

Фторпероксидный радикал является π -радикалом, в котором неспаренный электрон занимает p -орбитали атомов кислорода, перпендикулярные плоскости молекулы. Главные компоненты g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ) (ориентация их главных осей показана на рис. 2, г) имеют следующие значения: $g_x=2,0080$, $g_y=2,0008$, $g_z=2,0022$; $A_x=10,15$, $A_y=4,97$, $A_z=1,38$ мТл [6]. При вращении атома кислорода вокруг связи F—O происходит усреднение y , z -компонент и соответствующие значения главных компонент g -тензора и тензора СТВ составят $g_{\parallel}=g_x=2,0080$, $g_{\perp}=(g_y+g_z)/2=2,0015$; $A_{\parallel}=A_x=10,15$, $A_{\perp}=(A_y+A_z)/2=3,17$ мТл. Значения изотропной константы СТВ и g -фактора равны 1,27 мТл и 2,0037, что соответствует сдвигу спектра FO_2 относительно спектра алкильных радикалов на 0,23 мТл в сторону больших магнитных полей. Параметры экспериментального спектра совпадают с расчетными, что подтверждает вывод об образовании в облученном при 77 К ПТФЭ радикала FO_2 .

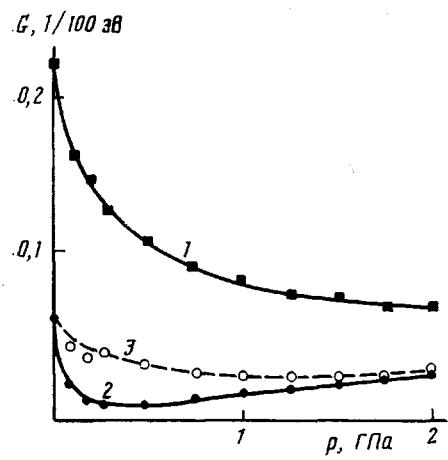


Рис. 3

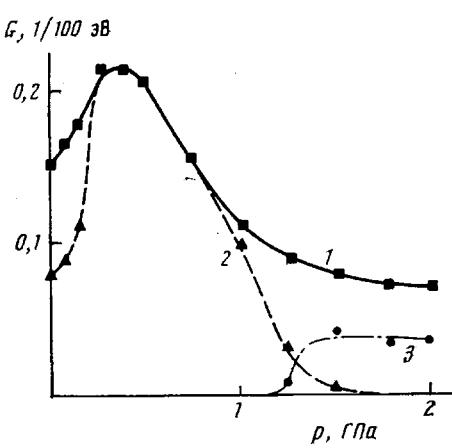
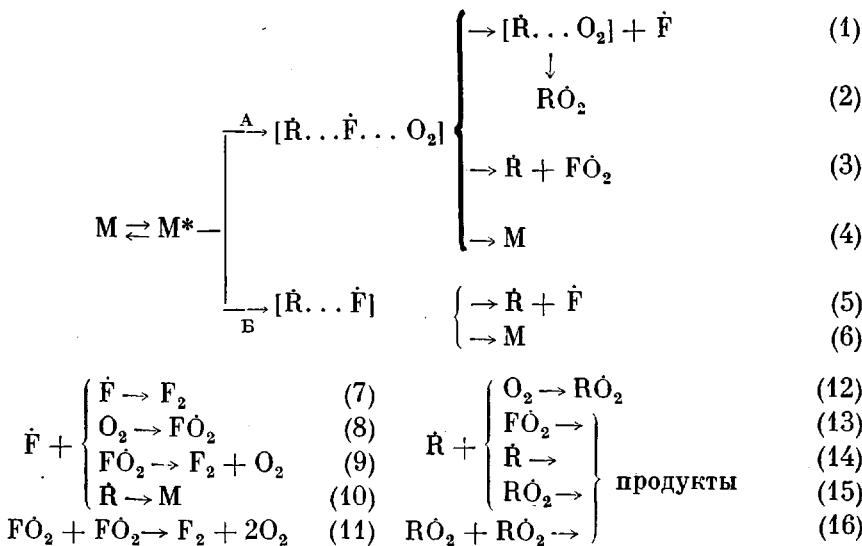


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость радиационно-химического выхода при 77 К от давления парамагнитных центров без радикалов FO_2 (1), радикалов FO_2 сразу после облучения (2) и после хранения при 77 К в течение месяца (3)

Рис. 4. Зависимость суммарного радиационно-химического выхода при 273 К от давления парамагнитных центров (1), выхода пероксидных макрорадикалов (2) и выхода радикалов FO_2 (3)

Исследования закономерностей образования макрорадикалов при γ-облучении ПТФЭ показали сложную зависимость радиационно-химического выхода и типа свободных радикалов от внешних условий – давления, температуры и пострадиационного хранения (рис. 3, 4). Эти закономерности можно объяснить на основе предположений об определяющей роли свободного объема в процессах распада химических связей. В соответствии со сложившимися в последнее время представлениями распад химических связей протекает эффективно только тогда, когда вблизи имеется полость (свободный объем) достаточного размера для выхода радикалов из клетки [7]. Эта полость может возникать в результате термических флуктуаций или находиться в структуре в виде нарушений упаковки макромолекул. Образование микрорадикалов в ПТФЭ, содержащем растворенный кислород, можно представить следующей схемой:



В спектрах ЭПР исследованных образцов ПТФЭ, облученных при 77 К, не зарегистрированы концевые макрорадикалы. Это связано с тем, что для разрыва связи С—С необходим значительный свободный объем, что мало

вероятно при 77 К. Поэтому в схеме не учтены реакции концевых макрорадикалов. Вопросам стабилизации заряженных частиц, их реакциям и условиям, при которых идет распад связи С—С, будет посвящена отдельная статья.

В соответствии с предлагаемой схемой распад связи С—F происходит статистически в области флуктуационных дефектов (Б) и дефектов структуры (А). В структурных дефектах могут находиться молекулы растворенного О₂. При 77 К термодинамический свободный объем мал и распад химических связей происходит главным образом в области структурных дефектов. Об этом свидетельствуют следующие экспериментальные данные.

В образцах ПТФЭ, содержащих растворенный кислород и облученных при 273 К и нормальном давлении, стабилизируются срединные фторалкильные и пероксидные макрорадикалы. Пострадиационное хранение при 273 К в течение 5 ч приводит к окислению всех фторалкильных радикалов, причем скорость определяется диффузией молекул О₂. Это свидетельствует об образовании при 273 К и нормальном давлении радикалов как по пути А, так и Б. Облучение при нормальном и высоком давлении и 77 К образцов, содержащих растворенный кислород, не приводит к образованию пероксидных макрорадикалов, т. е. не протекают реакции (2) и (12). Пострадиационное окисление фторалкильных макрорадикалов происходит полностью за 5–10 мин при 150–160 К. Окисление тех же макрорадикалов, образовавшихся в ПТФЭ при 273 К и нормальном давлении, в этих условиях не идет. Это означает, что процесс окисления в первом случае не лимитировался диффузией кислорода, следовательно, распад связей С—F при 77 К происходит в структурных дефектах, где находятся молекулы растворенного кислорода.

Для выяснения механизма влияния давления на радиационно-химический выход и структуру стабилизованных радикалов рассмотрим реакции (1)–(6) образовавшихся первоначально в «клетке» частиц и реакции (7)–(16) частиц, вышедших из «клетки». Как было показано выше, при 77 К распад связи С—F осуществляется по пути А и при этом не идут реакции (2), (12). С ростом давления уменьшается вероятность выхода атома F из «клетки» (реакция (1)) и соответственно растут константы скорости образования FО₂ (3) и рекомбинации (4), а также снижается вероятность реакций (7)–(10) за счет подавления подвижности атомарного фтора. Прекращение образования FО₂ и уменьшение радиационно-химического выхода фторалкильных радикалов (рис. 3) в интервале давлений 0,1 МПа – 0,7 ГПа свидетельствуют о том, что наиболее эффективно при этих давлениях идет реакция (1). Увеличение выхода фторпероксидных радикалов и запределивание выхода фторалкильных радикалов при давлении выше 0,7 ГПа означает уменьшение роли реакции (1) по сравнению с реакцией (3) при распаде связи С—F.

В процессе хранения при 77 К образцов, облученных при давлении, происходит медленная релаксация объема полимера, и атомарный фтор вступает в реакции (7)–(10), увеличивая концентрацию радикала FО₂ (рис. 3, кривая 3). Спектр ЭПР атома фтора не удалось разрешить из-за больших констант анизотропного СТВ и его относительно низкой концентрации (следует отметить, что в тех случаях, когда предполагалось присутствие в полимере атомарного фтора, суммарный спектр имел искаженную форму).

Распад связи С—F при 273 К и нормальном давлении, как было показано выше, идет по пути А и Б одновременно. Вышедшие из «клетки» частицы вступают в реакции (7)–(16), приводя к стабилизации только срединных фторалкильных макрорадикалов, полностью окисляющихся в присутствии растворенного кислорода. Увеличение радиационно-химического выхода макрорадикалов с ростом давления до 0,25 ГПа¹ (рис. 4) связано с подавлением реакций рекомбинации (14)–(16), константы скорости ко-

¹ Во избежание реакций радикалов образцы после облучения распрессовывались при 77 К.

торых определяются подвижностью макромолекул. После облучения ПТФЭ при давлении от 0,25 до 1,2 ГПа регистрировались только пероксидные макрорадикалы. Возникает вопрос о режиме окисления первичных фторалкильных радикалов при облучении в условиях всестороннего сжатия. Хранение при давлении выше 0,25 ГПа и 273 К образцов, облученных при 273 К и нормальном давлении, в течение срока, значительно превышающего время облучения, не приводило к окислению фторалкильных макрорадикалов. Следовательно, при 273 К и давлении выше 0,25 ГПа окисление не лимитируется диффузией кислорода, т. е. радикалы образуются вблизи молекул кислорода (радиолиз идет по пути А). Облучение полимера при давлении выше 1,2 ГПа не сопровождается окислением фторалкильных радикалов и в нем стабилизируются в равных концентрациях срединные фторалкильные и фторпероксидные радикалы. Это значит, что при давлении выше 1,2 ГПа и 273 К не происходит распад связи С—С, а атомы фтора конкурируют с макрорадикалами в реакции окисления.

Проведенные исследования показали, что образование макрорадикалов обусловлено наличием в полимере термодинамического свободного объема и структурных дефектов. Роль последних возрастает при понижении температуры и росте давления. Давление, уменьшая свободный объем полимера, снижает радиационно-химический выход макрорадикалов. Растворенный кислород оказывает существенное влияние на радиолиз ПТФЭ, участвуя в реакции окисления либо макрорадикалов, либо атомарного фтора. Эффективность протекания этих реакций при воздействии радиации зависит от температуры и давления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кирюхин В. П., Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9. № 2. С. 160.
2. Клиншпонт Э. Р., Кирюхин В. П., Милинчук В. К. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 8. С. 1754.
3. Golden J. H. // J. Polymer Sci. 1960. V. 45. № 146. P. 534.
4. Муромцев В. И., Ахвледиани И. Г., Асатуров Р. А., Брук М. А., Словохотова Н. А. // Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. № 2. С. 389.
5. Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1967. Т. 1. № 3. С. 242.
6. Adrian F. J. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 5. P. 1543.
7. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. Макрорадикалы. М., 1980. С. 74.

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

Поступила в редакцию
1.VIII 1986

LOW-TEMPERATURE RADIATION-INDUCED CHEMICAL PROCESSES IN POLYTETRAFLUOROETHYLENE UNDER HIGH PRESSURES. FORMATION AND REACTIONS OF FREE RADICALS

Astakhov Ye. Yu., Klinshpont E. R., Milinchuk V. K.

S u m m a r y

The experimental technique of the high pressure action on polymers up to 2 GPa at 77 K is described. The results of ESR study of the structure and concentration of stable free radicals in γ -irradiated PTFE are presented for 0.1 MPa – 2.0 GPa pressures and 77 and 273 K temperatures. In PTFE irradiated under high pressure at 77 K atomary fluorine is stabilized, while in samples containing dissolved oxygen the FO_2 radicals are present. The pressure and temperature can affect the direction and rate of reactions of active radiolysis particles.