

УДК 541(64+14):547.321

© 1990 г. И. П. Ким, С. Р. Аллаяров, Д. А. Гордон, И. М. Баркалов

**ИНИЦИИРОВАННАЯ УФ-СВЕТОМ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ  
ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА В РАСТВОРЕ РАДИОЛИЗОВАННОГО  
ДИМЕРА ГЕКСАФТОРПРОПИЛЕНА**

При радиолизе димера гексафторпропилена  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$  образуются долгоживущие в жидкости перфторуглеродные радикалы с различной фоточувствительностью. Обнаружено, что ускорение реакции полимеризации тетрафторэтилена в ходе его фотолиза в растворе предварительно радиолизованного димера гексафторпропилена связано с мономолекулярным фотораспадом долгоживущего радикала, характеризующегося дублетным спектром ЭПР с эффективным расщеплением при 300 К  $\sim 4,0$  мТл (с шириной на полувысоте 7,4 мТл при 77 К) в активный трифторметильный радикал. Такой фоточувствительный и долгоживущий в жидкости радикал характеризуется оптическим спектром поглощения с максимумом при длине волны менее 220 нм.

При фотолизе тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворе радиолизованного тримера гексафторпропилена протекает эффективная полимеризация ТФЭ [1]. Связано это с фотопревращением долгоживущего радикала (ДР), образующегося при радиолизе тримера гексафторпропилена, в активное радикальное состояние, способное инициировать полимеризацию. Известно, что при радиолизе димера гексафторпропилена — перфтор-4-метилпентена-2 (ПМП) образуется по крайней мере три типа долгоживущих в жидкости радикалов [2]. Настоящее сообщение посвящено исследованию инициированной УФ-светом полимеризации ТФЭ в растворе радиолизованного ПМП и роли каждого из трех типов ДР в инициировании полимеризации.

Раствор долгоживущих радикалов в ПМП получали радиолизом ПМП  $\gamma$ -лучами  $^{60}\text{Co}$ . УФ-облучение образцов проводили в кварцевых ампулах светом ртутной лампы высокого давления ДРШ-1000. Выход полимера определяли гравиметрически после удаления непрорагировавшей части ТФЭ и растворителя длительным откачиванием при 300 К на вакуумной установке. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1306. Оптические спектры снимали на приборе «Specord», ИК-спектры — на приборе «Perkin—Elmer».

Полимеризация ТФЭ при 300 К в растворе предварительно радиолизованного ПМП без УФ-облучения протекает крайне медленно: в течение 300 мин образуется  $\sim 3\%$  полимера, а в нерадиолизованном ПМП полимеризация ТФЭ вообще не наблюдается. УФ-облучение раствора ТФЭ в предварительно радиолизованном ПМП заметно ускоряет полимеризацию. Зависимость накопления полимера в ходе фотолиза при 300 К (содержание ТФЭ в системе ТФЭ+ПМП 15 мол. %) от продолжительности реакции и условий предварительного радиолиза ПМП представлена на рис. 1. Видно, что начальная скорость полимеризации ТФЭ в предварительно радиолизованном ПМП существенно превышает таковую в нерадиолизованном ПМП. Эти данные свидетельствуют о присутствии в радиолизованном ПМП продуктов, способных при фотолизе ускорять полимеризацию ТФЭ. Такими фоточувствительными центрами могут быть либо ДР, образовавшиеся при радиолизе ПМП, либо молекулярные продукты радиолиза и фотолиза ПМП. Для решения этого вопроса были исследованы спектры ЭПР и оптического поглощения.

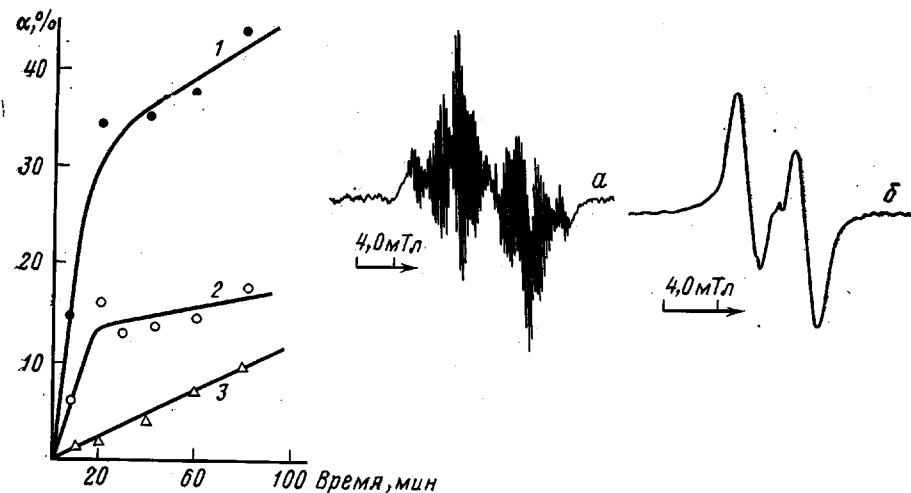
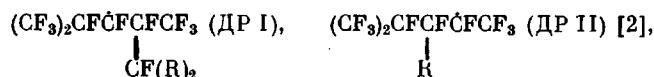


Рис. 1. Зависимость выхода полимера  $\alpha$  от продолжительности УФ-облучения 15 мол.% раствора ТФЭ в ПМП (1, 2 – ПМП радиолизован дозой 325 кГр на воздухе (1) и в вакууме (2); 3 – ПМП не радиолизован), а также спектры ЭПР радиолизованного в вакууме (а) и на воздухе (б) ПМП. Фотолиз, радиолиз и регистрация спектров ЭПР при 300 К

При радиолизе ПМП предполагают образование перфторуглеродных радикалов



где R и  $\text{CF}(\text{R})_2$  – радикалы, образующие при радиолизе ПМП, а также и ДР III с дублетным спектром ЭПР (расщепление  $\Delta H_2 \approx 3.9$  мТл).

На рис. 1 приведены спектры ЭПР радиолизованного ПМП. Как было показано в работе [2], в спектре ЭПР радиолизованного ПМП в вакууме регистрируются в основном ДР I и ДР II (рис. 1, а). При  $\gamma$ -облучении ПМП на воздухе регистрируются главным образом ДР III (рис. 1, б). Образование ДР III происходит и при радиолизе в вакууме, но в этом случае его концентрация относительно низка.

Спектры ЭПР при 77 К радиолизованного при 300 К ПМП представляют собой по крайней мере два плохо разрешенных дублета с шириной на полувысоте  $\sim 7.4$  и  $21.6$  мТл (рис. 2, а), приписанные к ДР III, а также к ДР I и ДР II соответственно [2]. Под действием УФ-света при 77 К интенсивность спектра ДР III падает одновременно с появлением и нарастанием интенсивности другого сигнала (рис. 2, б), при этом общая концентрация парамагнитных центров (ПЦ) практически не уменьшается (рис. 2, кривая 1). Кроме того, в ходе УФ-облучения при 77 К в течение 300 мин в образце ПМП, не подвергавшемся предварительно  $\gamma$ -облучению, ПЦ не образуются. Таким образом, ПЦ, характеризующиеся спектром, приведенным на рис. 2, б, являются продуктами изменения исходных ДР под действием УФ-света. Они стабильны при 77 К, однако гибнут при нагревании с переходом их в жидкое состояние. Итак, в ходе фотолиза ДР при 77 К происходит фотопревращение ДР III в нестабильный в жидкости ПЦ с асимметричным дублетным спектром. Этот сигнал является компонентой спектра ЭПР трифторметильного радикала, образующегося при фотораспаде радикала перфтор-2,4-диметил-3-этилпентила-3 [3]. Термическая нестабильность  $\text{CF}_3$ -радикалов в жидкости обусловлена их взаимной рекомбинацией в отличие от исходных ДР, практически не способных к рекомбинации.

Если такое фотопревращение ДР в химически активный радикал проводить в присутствии ТФЭ, можно инициировать эффективную полимеризацию ТФЭ, что и наблюдалось в наших экспериментах.

На рис. 2, в показан спектр ЭПР стабильных в жидкости радикалов, оставшихся в предварительно радиолизованном образце ПМП после его

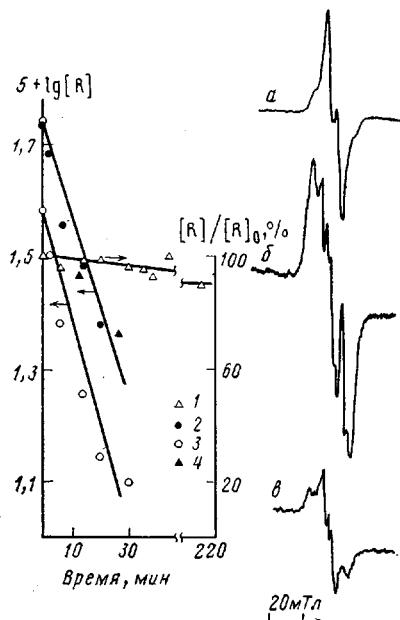


Рис. 2

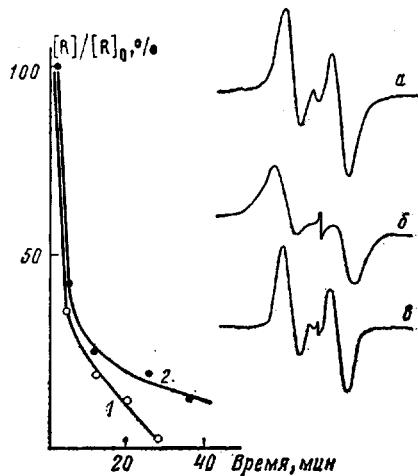


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость концентрации парамагнитных центров (1) и ДР III (2–4) от продолжительности УФ-облучения при 77 К (зависимости получены методами ЭПР (1–3) и оптической спектроскопии (4)), а также спектры ЭПР до (а) и после фотолиза (б) в течение 180 мин при 77 К. Спектр в снят после разогрева фотолизованного образца б до 300 К. Температура регистрации спектров ЭПР 77 К

Рис. 3. Зависимость концентрации ДР от продолжительности УФ-облучения при 300 К радиолизованного ПМП (1) и раствора ТФЭ в нем (2), а также спектры ЭПР до (а) и после фотолиза (б) в течение 25 мин раствора ТФЭ. Спектр в получен вычитанием из спектра а спектра б и представляет собой спектр исчезающих в ходе фотолиза ДР. Регистрация спектров ЭПР, УФ-облучение и радиолиз при 300 К

фотолиза при 77 К в течение 120 мин. Видно, что в результате фотолиза происходит заметное изменение относительных концентраций ДР, и в общем спектре ЭПР в результате уменьшения содержания ДР III увеличивается относительное содержание ДР I и ДР II (рис. 2, ср. спектры а и в). Это свидетельствует о большей светочувствительности ДР III в сравнении с ДР I и ДР II. Отсюда следует, что рост величины эффективного расщепления в дублете в ходе фотолиза при 300 К радиолизованного ПМП (рис. 3, а, б) связан с повышением доли ДР I и ДР II в общем спектре ЭПР, так как последние характеризуются дублетными спектрами ЭПР с большей величиной расщепления (6,5 и 7,4 мТл соответственно), чем спектр ДР III (3,9 мТл). Следует отметить, что фторуглеродные радикалы характеризуются близкими значениями *g*-фактора [4], поэтому при объяснении изменения эффективного расщепления в дублете этим параметром спектров ЭПР можно пренебречь.

На рис. 2 (кривые 2, 3) представлено изменение концентрации ДР III от продолжительности фотолиза при 77 К. Наблюданная линейная зависимость концентрации ДР III в координатах  $\lg[R] - t$  свидетельствует о его мономолекулярном фотораспаде на трифторметильный радикал с константой скорости  $6,72 \pm 0,44 \text{ с}^{-1}$ . Из-за отсутствия сведений о структуре ДР III трудно пока описать реакцию его фотоизомеризации.

На рис. 4 (кривая 2) представлен УФ-спектр радиолизованного ПМП. Видно, что продукт радиолиза (доза 200 кГр) имеет сильное поглощение в области  $\lambda_{\max} < 220$  нм. Под действием УФ-света на радиолизованный ПМП наблюдается падение интенсивности поглощения в этой области (рис. 4, кривая 3). Зависимость падения интенсивности в координатах  $\lg[R] - t$  имеет также линейный характер (рис. 2, кривая 4).

Сопоставление данных ЭПР по кинетике гибели ДР III (рис. 2, кри-

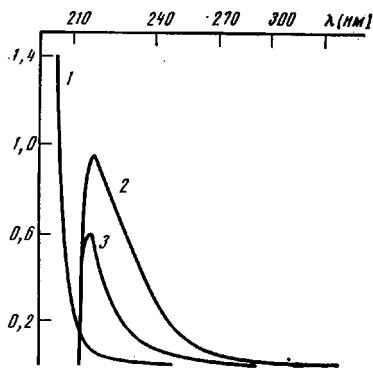


Рис. 4. Спектры поглощения при 300 К ПМП (1) и продуктов его радиолиза (2) ( $l=1$  мм). Спектр 3 снят после УФ-облучения при 300 К радиолизованного ПМП в течение 10 мин. При регистрации спектров 2, 3 в кювете сравнения находился нерадиолизованный ПМП

вая 2) с кинетикой падения интенсивности полосы оптического поглощения радиолизованного ПМП (рис. 2, кривая 4) позволяет заключить, что полоса с  $\lambda_{\max} < 220$  нм принадлежит ДР III. Известно [5], что аллильные радикалы характеризуются оптическим спектром с полосой поглощения в более длинноволновой области ( $\lambda \approx 250$  нм), поэтому приведенную в работе [2] структуру ДР III как аллильного радикала нельзя считать однозначно доказанной.

На рис. 3, кривая 2 представлена кинетика гибели ДР в ходе фотолиза при 300 К в радиолизованном ПМП в присутствии ТФЭ. Видно, что и в этом случае происходит гибель ДР, но концентрация оставшихся после фотолиза ДР больше, чем в отсутствие ТФЭ (ср. рис. 3, кривые 1 и 2). Возможно, это связано с изменением оптической прозрачности облучаемой среды в результате полимеризации ТФЭ. При сравнении зависимости выхода полимера (рис. 1) с кинетикой гибели ДР (рис. 3) видно, что эффективная полимеризация ТФЭ при фотолизе системы наблюдается в области гибели ДР. Это свидетельствует о том, что повышение скорости полимеризации ТФЭ связано с продуктами фотопревращения ДР.

Фотолиз при 300 К ПМП, содержащего ДР, в присутствии ТФЭ приводит не только к гибели радикалов, но и к заметным изменениям в спектрах ЭПР (рис. 3, а, б). Видно, что гибель ДР сопровождается ростом величины эффективного расщепления в дублете. Например, после 25 мин фотолиза она увеличивается от 4,2 до 5,3 мТл. Как было показано выше, это связано с тем, что спектр радиолизованного ПМП представляет собой суперпозицию спектров ДР с различной фоточувствительностью. В таком случае возрастание расщепления по мере падения общей концентрации радикалов указывает на то, что более фоточувствительный радикал имеет меньшую величину расщепления. Действительно, спектр ЭПР, полученный при вычитании спектра б из спектра а (рис. 3, в) и относящийся к исчезнувшим в ходе фотолиза ДР, представляет собой дублет с расщеплением  $\sim 4,0$  мТл. Таким образом, в ходе фотолиза как при 300 К, так и при 77 К, наблюдается эффективное фотопревращение ДР III в химически активное радикальное состояние, способное к рекомбинации в жидкости.

Анализ показал, что продуктами фотолиза чистого ПМП за время 20 мин, т. е. за время наблюдаемого нами ускорения полимеризации ТФЭ, являются полиеновые соединения, которые, как правило, ингибируют полимеризацию [6]. Образования ПЦ при фотолизе чистого ПМП при 300 К, как и при 77 К, обнаружить не удалось. Следовательно, продукты фотолиза ПМП не ответственны за ускорение полимеризации в приведенных экспериментах.

На рис. 1 видно, что полимеризация ТФЭ протекает эффективнее в растворе ПМП, радиолизованного на воздухе (ср. рис. 1, кривые 1 и 2), в одинаковых условиях фотолиза. Как было показано в работе [2], содержание ДР III в образце ПМП, радиолизованном на воздухе, заметно больше, чем в образце, радиолизованном в вакууме. Возможно, этим и объясняется различие в скоростях полимеризации ТФЭ (рис. 1, кривые 1 и 2). Кроме того, при радиолизе ПМП на воздухе возможно

образование фоточувствительных кислородсодержащих соединений типа

фторальдегидов  $\left( \text{R}_F-\text{C}(=\text{O})-\text{F} \right)$ , перекисей  $(\text{R}_F\text{OOR}_F)$ , фторозонидов

$\left( \text{R}_F\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CR}_F \right)$ , которые при УФ-облучении светом  $\lambda < 320$  нм распадаются с образованием активных фторрадикалов [7], участвующих в инициировании радикально-цепных процессов. В ИК-спектрах радиолизованного ПМП на воздухе в отличие от облученного в вакууме (доза 400 кГр) появляются слабые полосы поглощения в области 850, 1870–1890 см<sup>-1</sup>, которые под действием УФ-облучения в течение 20 мин исчезают. Возможно, это свидетельствует об образовании в небольших количествах кислородсодержащих групп типа —O—O— [8] и —F<sub>2</sub>C=O, R—CF=O, образования же озонидов с полосой поглощения в области 1050–1120 см<sup>-1</sup> не обнаружено.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аллаяров С. Р., Сумина И. В., Баркалов И. М., Михайлов А. И. // Изв. АН СССР, Сер. хим. 1987. № 12. С. 2698.
2. Аллаяров С. Р., Баркалов И. М. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. № 4. С. 1263.
3. Аллаяров С. Р., Гордон Д. А., Баркалов И. М., Гольданский В. И. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. № 4. С. 880.
4. Муромцев В. И., Брук М. А., Ахвледиани И. Г., Асатуриан Р. А., Жидомиров Г. М., Абкин А. Д. // Теорет. и эксперим. химия. 1966. Т. 2. № 5. С. 679.
5. Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 1. С. 81.
6. Берлин А. А., Иванов А. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 8. С. 1860.
7. Пономаренко В. А., Круковский С. П., Алыбина А. Ю. Фторсодержащие гетероцепочные полимеры. М., 1973. С. 97.
8. Тарутина Л. И., Позднякова Ф. О. Спектральный анализ полимеров. Л., 1986.

Отделение Института химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
05.12.88

I. P. Kim, S. R. Allayarov, D. A. Gordon, I. M. Barkalov

#### UV-LIGHT-INITIATED POLYMERIZATION OF TETRAFLUOROETHYLENE IN SOLUTION OF RADIOLIZED DIMER OF HEXAFLUOROPROPYLENE

#### Summary

Radiolysis of hexafluoropropylene dimer with  $\gamma$ -beams of  $^{60}\text{Co}$  results in the formation of long-living in the liquid perfluorocarbon radicals having various photosensitivity. The acceleration of the polymerization of tetrafluoroethylene in the course of its photolysis in solution of preliminary radiolized hexafluoropropylene dimer is shown to be related with monomolecular photodecay of the long-living radical characterized by the triplet ESR spectrum having the effective splitting  $\sim 4.0$  mT at 300 K (with the width on the semiheight being equal to 7.4 mT at 77 K) upto the active trifluoromethyl radical. Such photosensitive and long-living in the liquid radical is characterized by the optical absorption spectrum having a maximum at the wave length  $< 220$  nm.