

УДК 541(64+15)

ПРИРОДА ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В γ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

© 2008 г. Ю. Э. Сахно, В. Г. Клименко, Д. И. Селиверстов, Т. В. Сахно, С. А. Хатипов

Государственный научный центр Российской Федерации

Федеральное государственное унитарное предприятие

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

105064 Москва, ул. Воронцовское поле, 10

Поступила в редакцию 08.05.2007 г.

Принята в печать 09.11.2007 г.

Проведено квантово-химическое исследование предполагаемых продуктов радиационно-химических превращений в ПТФЭ при воздействии выше температуры плавления кристаллической фазы. С использованием полуэмпирического метода РМ3 проведены расчеты возбужденных электронных состояний фторированных алкилполиенов общей формулы $F_3C-(CF=CF)_n-CF_3$ ($n = 1-7$), этих же соединений с концевыми группами CFO, а также димеров мономерных фрагментов, содержащих две и более сопряженные двойные связи. Также проведен расчет возбужденных состояний фрагментов полимерной цепи ПТФЭ разной длины. На основе полученных результатов сделан вывод о том, что окраска облученного ПТФЭ может быть обусловлена образованием полисопряженных структур в цепи полимера с числом двойных связей $n = 2-6$.

В последние годы повышенное внимание уделяется исследованиям радиационно-химических процессов в ПТФЭ в области выше точки плавления кристаллической фазы (327°C) [1–4]. Было установлено, что радиационное облучение полимера в расплаве приводит к улучшению некоторых практически важных свойств (модуля упругости, предела текучести, радиационной стойкости). Методы ИК-спектроскопии и ЯМР позволили установить характер химических превращений в полимерной матрице при облучении. Получены доказательства образования в облученном ПТФЭ разветвленной цепи $-CF<$, боковых ответвлений $>CF-CF_3$ и $>CF-CF_2-$ концевых групп $-CFO$ и $-CF_3$, двойных связей $-FC=CF-$, $-CF=CF_2$ [1–4].

В предыдущей работе [5] с использованием флуоресцентных методов были исследованы химические превращения облученного расплава ПТФЭ. Показано, что пленки ПТФЭ, подвергнутые γ -облучению вблизи температуры плавления в условиях вакуума или в атмосфере аргона, приобретают флуоресцентные свойства и окраску. Наиболее ярко флуоресцирующими оказались образ-

цы, облученные в атмосфере аргона (дозой 0.2 МГр) с незначительным содержанием атмосферного кислорода ($\sim 10^{-1}$ мм рт. ст.). Установлено, что за флуоресцентные свойства и окраску ответственны образующиеся в полимере оптические центры различного типа, соотношение концентраций которых зависит от условий облучения. Высказана гипотеза, что возникшие при радиационном модифицировании ПТФЭ в расплаве флуоресцирующие центры представляют собой полиеновые структуры с разным числом сопряженных двойных связей. Подходящими модельными соединениями для этих сопряженных структур могут служить алкилполиены с общей формулой $H_3C-(CH=CH)_n-CH_3$. Сопоставляя спектры поглощения рассматриваемых моделей и положение наблюдаемых максимумов полос в спектрах возбуждения флуоресценции облученного ПТФЭ, в работе [5] был сделан вывод, что в исследуемых образцах образуются полисопряженные фрагменты, содержащие от 4 до 11 двойных связей.

Цель настоящей работы – квантово-химическое исследование предполагаемых продуктов радиационно-химического превращения ПТФЭ.

E-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru (Хатипов Сергей Амерзянович).

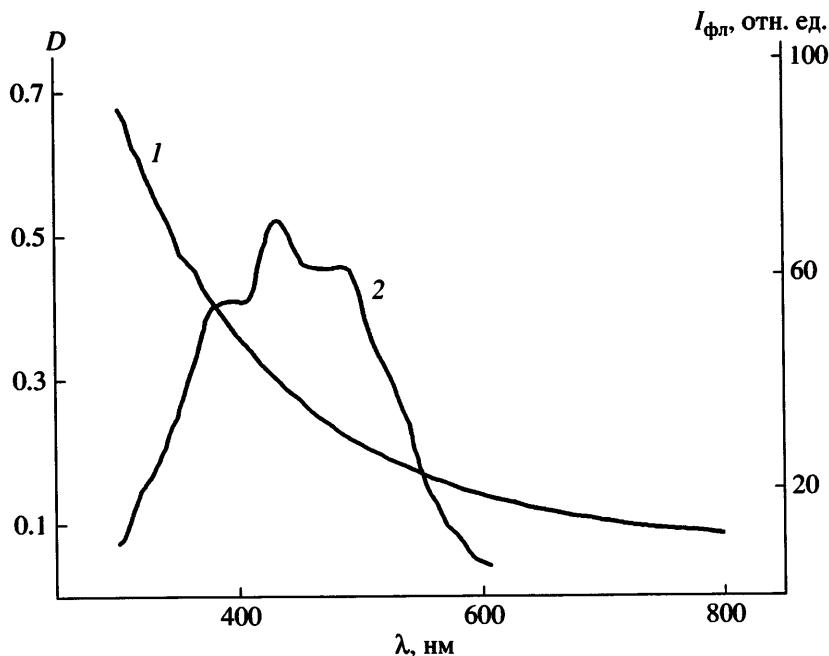


Рис. 1. Спектры поглощения (1) и синхронного сканирования флуоресценции (2) пленки ПТФЭ, подвергнутой радиационному модифицированию при 330°C дозой 0.2 МГр; остаточное давление атмосферного воздуха 1 мм рт. ст. Спектр синхронного сканирования флуоресценции получен в режиме сканирования $\lambda_{\text{пер}} = \lambda_{\text{возб}} + 20$ нм, длина волн указана по шкале возбуждения. Спектры взяты из работы [5].

ТЕОРИЯ

Геометрическая модель

Точная геометрия исследуемых соединений неизвестна, в связи с чем первоначально проводили расчеты по оптимизации равновесного строения молекул в основном электронном состоянии методами молекулярной механики. Во всех вариантах геометрии минимальная энергия в основном электронном состоянии соответствует структурам, где фрагмент с сопряженными связями имеет практически плоское строение. Алкильный фрагмент отклоняется от этой плоскости, оптимальное строение фрагмента $F_3C(-CF_2)_nCF_3$ представляет собой зигзагообразную цепь с длиной связей $R(C-C) = 1.53-1.54$ Å и $R(C-F) = 1.36-1.34$ Å [6], сворачивающуюся в спираль с угловым шагом 166.15°, что согласуется с результатами работы [7]. Данную геометрическую модель использовали при расчете возбужденных состояний исследованных соединений. Равновесная ядерная конфигурация каждого из этих соединений не имеет элементов симметрии, в то же время фрагмент, содержащий двойные связи C=C, как отмечено выше, практически плоский, и ему можно приписать локальную симметрию C_{2h} . Молекула

ПТФЭ в основном состоянии имеет вид трехмерной спирали с символом 13/6 [8].

Расчет возбужденных электронных состояний

Энергия возбужденных электронных состояний предельных фторированных алкильных соединений превышает 45×10^3 см⁻¹, и увеличение числа звеньев $F_3C(-CF_2)_nCF_3$ приводит к незначительному смещению длинноволновой полосы поглощения. При изменении n от 8 до 15 энергия длинноволнового перехода меняется незначительно на ~ 1000 см⁻¹, а сила осциллятора увеличивается с 0.5 до 1.0. Уровни энергии состояния S_2 расположены на 3200 см⁻¹ выше состояния S_1 для $n = 8$ и разница между энергиями состояний S_1 и S_2 уменьшается до 1800 см⁻¹ для соединений с $n = 15$. При этом сила осциллятора перехода $S_0 \rightarrow S_2$ остается крайне малой ($10^{-2}-10^{-3}$).

Введение в молекулу $C_{17}F_{36}$ двойной связи (таблица) закономерно понижает энергию первого синглетного перехода на 3100–5100 см⁻¹ в зависимости от места возникновения двойной связи. Значительный вклад в орбитальную природу состояний S_1 и S_2 вносят атомные π -орбитали фрагмента C=C, т.е. эти состояния можно определить

Рассчитанные значения энергий низших синглетных переходов E_{S1} , E_{S2} и силы осцилляторов f исследуемых соединений

Соединение	E_{S1} , см ⁻¹	f_1	E_{S2} , см ⁻¹	f_2
$F_3C-(CF_2)_{15}CF_3$	45064	1.0183	46759	0.0669
$F_3C-(CF_2)_{14}CF=CF_2$	41042	0.6747	41909	0.0436
$F_3C-(CF_2)_{12}CF=CF-CF=CF_2$	32654	0.9697	39245	0.0093
$F_3C-(CF_2)_{10}(CF=CF)_2-CF=CF_2$	27160	0.7329	37949	0.0006
$F_3C-(CF_2)_8(CF=CF)_3-CF=CF_2$	22365	0.8416	34036	0.0037
$F_3C-(CF_2)_6(CF=CF)_4-CF=CF_2$	20135	1.0541	31128	0.0379
$F_3C-(CF_2)_4(CF=CF)_5-CF=CF_2$	18578	1.3093	28987	0.4910
$F_3C-(CF_2)_2(CF=CF)_6-CF=CF_2$	17298	1.6226	26651	0.5473
$F_3C-(CF=CF)_7-CF=CF_2$	17080	1.6416	25981	0.5817
$F_3C-(CF_2)_{11}(CF=CF)_2-CFO$	33641	0.9192	39252	0.0020
$F_3C-(CF_2)_9(CF=CF)_3-CFO$	27236	1.3758	37232	0.0004
$F_3C-(CF_2)_7(CF=CF)_4-CFO$	23730	1.6684	33882	0.0006
$F_3C-(CF_2)_5(CF=CF)_5-CFO$	21016	1.9529	30609	0.0001
$F_3C-(CF_2)_3(CF=CF)_6-CFO$	19185	2.1465	28623	0.0044
$F_3C-CF_2-(CF=CF)_7-CFO$	17824	2.3984	26916	0.0129
$F_2C=CF-CF=CF_2$	39823	0.0004	39913	0.8679
$(F_2C=CF-CF=CF_2)_2^*$	36398	0.0002	39106	0.5766
$(F_2C=CF-CF=CF_2)_2^{**}$	30844	0.0009	32500	0.8703

* Физический димер с оптимизированной геометрией (межмолекулярное расстояние 4.06 Å).

** Физический димер с межмолекулярным расстоянием 3.34 Å.

как состояния $\pi\pi^*$ -типа. При расположении двойной связи в конце цепи низшее электронное состояние имеет локальную симметрию B_u , а второе синглетное состояние – симметрию A_g . При этом сила осциллятора длинноволнового перехода уменьшается в 2 раза по сравнению с предельным соединением. Однако при перемещении связи по цепи происходит инверсия уровней, и низшим становится переход в состояние $A_g(\pi\pi^*)$ с малой силой осциллятора (0.009). В отличие от предельных соединений второй переход расположен вблизи первого с разницей в энергии 1500–700 см⁻¹. Поглощение таких соединений находится в УФ-области спектра и на окраску ПТФЭ практически не влияет.

При введении двух и более сопряженных связей в молекулу $C_{17}F_{36}$ во всех случаях низшим является состояние $B_u(\pi\pi^*)$ с большой силой осциллятора. Энергия низшего перехода молекулы с двумя двойными связями (таблица) составляет 32.6×10^3 см⁻¹ и снижается вплоть до 18×10^3 см⁻¹ для фторполиэна с шестью двойными связями. Именно в этой области поглощают обнаруженные в работе [5] оптические центры (область дли-

ны волн 300–550 нм) (рис. 1). Таким образом, выполненные расчеты указывают на образование в облученном ПТФЭ структур, содержащих не более шести сопряженных двойных связей. Структуры с семью и более сопряженными связями образуются в крайне незначительном количестве. Необходимо, однако, заметить, что энергия длинноволнового перехода исследованных молекул в сильной степени зависит от структуры молекулы. Выше рассмотрен идеальный случай – фрагмент с сопряженными связями имеет плоское строение. В указанных молекулах длина цепи сопряжения наибольшая, и им соответствует минимальная энергия перехода $S_0 \rightarrow S_1$. При неплоских искажениях данного фрагмента эффективная длина цепи сопряжения уменьшается, что приводит к увеличению энергии длинноволнового перехода. При этом в спектральную область 300–550 нм попадут длинноволновые переходы фторированных полиенов, содержащих семь и более двойных связей.

Эксперименты по радиационному модифицированию ПТФЭ, выполненные в работе [5], проводили в среде, содержащей примесь молекуляр-

ного кислорода. Можно ожидать, что окрашивание облученного ПТФЭ связано не только с образованием сопряженных структур, но и соединений типа альдегидов и кетонов. Исходя из имеющихся в литературе данных [9], серединные карбонильные группы в облученном ПТФЭ не образуются. В то же время надежно установлено существование концевых групп CFO. Согласно результатам проведенной нами оптимизации кислородсодержащих молекул, группа CFO лежит вне плоскости фрагмента с сопряженными связями. Это приводит к тому, что в соединениях с группой CFO энергия длинноволнового перехода не понижается. Более того, наблюдается даже некоторое увеличение энергии длинноволнового перехода. Данный факт можно объяснить тем, что искажается плоская конфигурация фрагмента с сопряженными связями, т.е. эффективная длина сопряжения уменьшается.

Еще одной возможной причиной появления окраски у облученного ПТФЭ является образование агрегатов из мономерных фрагментов, содержащих две и более сопряженных двойных связей. Именно с этим может быть связано длинноволновое поглощение пленки ПТФЭ (рис. 1). Данные таблицы показывают, что образование димеров снижает энергию первого синглетного перехода, и особенно значительно в случае димерных структур с межмолекулярными расстояниями меньше равновесного, т.е. наиболее длинноволновые центры флуоресценции в ПТФЭ можно отнести на счет неоднородной агрегации продуктов деструкции полимера с несколькими двойными сопряженными связями. Такой тип агрегации характерен для систем, содержащих ароматические хромофоры [10].

Таким образом, проведенное квантово-химическое исследование указывает на то, что окраска облученного ПТФЭ может быть связана с образованием полисопряженных структур в цепи полимера с числом двойных связей до шести, а также с агрегацией мономерных фрагментов, содержащих две и более сопряженных двойных связей.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lunkwitz K., Lappan U., Scheler U. // J. Fluor. Chem. 2004. V. 125. P. 863.
2. Lappan U., Geißler U., Lunkwitz K. // Radiat. Phys. Chem. 2000. V. 59. № 3. P. 317.
3. Oshima A., Seguchi T., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1999. V. 55. № 1. P. 61.
4. Tabata Y., Ikeda S., Oshima A. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. 2001. V. 185. № 1–4. P. 169.
5. Хатипов С.А., Нурмухаметов Р.Н., Селиверстов Д.И., Сергеев А.М. // Высокомолек. соед. А. 2006. Т. 48. № 2. С. 263.
6. Holt D.B., Farmer B.L. // Polymer. 1999. V. 40. № 16. P. 4667.
7. Игнатьева Л.Н., Белолипцев А.Ю., Козлова С.Г., Бузник В.М. // Журн. структур. химии. 2004. Т. 45. № 4. С. 632.
8. Савин А.В. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 8. С. 1370.
9. Orth H. // Angew. Makromol. Chem. 1986. В. 141. № 2289. S. 69.
10. Сахно Т.В., Барашков Н.Н., Нурмухаметов Р.Н., Хахель О.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 4. С. 131.

The Nature of Color Centers in γ -Irradiated Poly(tetrafluoroethylene)

Yu. E. Sakhno, V. G. Klimenko, D. I. Seliverstov, T. V. Sakhno, and S. A. Khatipov

*State Research Center, Karpov Institute of Physical Chemistry,
ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 105064 Russia
e-mail: khatipov@cc.nifhi.ac.ru*

Abstract—The quantum-chemical investigation of tentative products of radiation-chemical transformations in PTFE under the action of γ radiation at a temperature higher than the melting point of the crystalline phase has been carried out. The excited electronic states of fluorinated alkylpolyenes of the general formula $F_3C-(CF=CF)_n-CF_3$ ($n = 1-7$), the same compounds with CFO terminal groups, and the dimers of monomer fragments containing two and more conjugated double bonds have been calculated by means of the semiempirical PM3 method. In addition, the excited states for PTFE chain fragments of different lengths have been calculated. On the basis of calculations, it has been concluded that the coloration of the irradiated PTFE may be caused by formation of polyconjugated structures in the polymer chain with the number of double bonds $n = 2-6$.