

УДК 538.113 : 547.221

**СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
ФТОРУГЛЕРОДНЫХ РАДИКАЛОВ*****В. И. Муромцев, Р. А. Асатурян и И. Г. Ахведиани***

Систематизированы имеющиеся в настоящее время сведения о компонентах тензора сверхтонкого взаимодействия фторуглеродных радикалов, а также сведения о форме спектров фторуглеродных радикалов с одним и двумя α -атомами F в поликристаллических образцах. Приводятся полученные в последнее время сведения о парамагнитных центрах в облученном политетрафторэтилене, включая фторуглеродные радикалы, а также радикалы, получающиеся в результате их окисления.

Библиография — 24 наименования

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	312
II. Контакты сверхтонкого взаимодействия фторуглеродных радикалов	312
III. Спектры ЭПР фторуглеродных радикалов в поликристаллических образцах	317
IV. Парамагнитные центры в облученном политетрафторэтилене	319
V. Перекисные радикалы в облученном политетрафторэтилене	323

I. ВВЕДЕНИЕ

Фторуглеродные соединения находят все более широкое применение в самых различных областях народного хозяйства. В связи с этим возникает необходимость получения сведений о процессах, проходящих, в частности, с участием фторуглеродных радикалов.

Исследования фторуглеродных радикалов методом ЭПР имеют свои специфические особенности и представляют определенные трудности. До последнего времени число однозначно идентифицированных фторуглеродных радикалов не превышает нескольких десятков и даже при идентификации наиболее изученных парамагнитных центров (ПЦ) имеются различные взаимно исключающие точки зрения.

В настоящем обзоре делается попытка систематизировать некоторые радиоспектроскопические сведения о ряде фторуглеродных ПЦ. В первой части обзора приводятся имеющиеся данные о компонентах тензора сверхтонкого взаимодействия фторуглеродных радикалов, полученные при исследовании облученных монокристаллов. Обсуждаются особенности формы спектров радикалов с одним или двумя α -атомами F в поликристаллических образцах. Во второй части обзора рассмотрены результаты исследования ПЦ в облученном политетрафторэтилене (ПТФЭ).

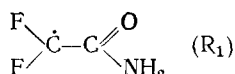
**II. КОНСТАНТЫ СВЕРХТОНКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ (СТВ)
ФТОРУГЛЕРОДНЫХ РАДИКАЛОВ**

Уширение спектров ЭПР фторуглеродных радикалов в поликристаллических образцах обусловлено главным образом сверхтонкими анизотропными взаимодействиями. Чтобы понять особенности таких спектров, весьма важно иметь сведения о константах тензора СТВ на α -, β -атомах F. Значения констант тензора СТВ α -атомов F для некоторых радикалов представлены в таблице.

ТАБЛИЦА 1

Радикал	Константы тензора СТВ для α -атомов F, э				Радикал	Константы тензора СТВ для α -атомов F, э			
	A_1	A_2	A_3	\bar{A}		A_1	A_2	A_3	\bar{A}
$\dot{\text{C}}\text{F}_2\text{CONH}_2$	178	24	24	75	$\text{CF}_3\dot{\text{C}}\text{FCONH}_2$	201	12	8	74
$\dot{\text{C}}\text{HFCNH}_2$	189	-4	-16	56	$\text{CO}_2^-\text{CF}_2\dot{\text{C}}\text{FCO}_2^-$	150	59	4	71

Из анализа спектров в облученном монокристалле Лонтц и Горди¹ пришли к выводу, что в радикалах



фрагмент $\text{C}=\text{CF}_2$ является плоским и, по-видимому, лежит в плоскости CON-группы.

Если магнитное поле H_0 перпендикулярно плоскости радикала, спектр ЭПР состоит из трех линий с расщеплением между компонентами 178 э. Когда поле H_0 лежит в плоскости радикала, также наблюдается триплет с расщеплением между компонентами в 24 э. Расщепление в этом триплете не зависит от угла между направлением C—C-связи в радикале и направлением внешнего поля.

В радикале R_1 плотность неспаренного электрона в основном локализована на C—C-молекулярной орбитали. На первый взгляд может показаться, что при некоторых ориентациях магнитного поля атомы фтора должны быть неэквивалентными и, следовательно, спектр должен состоять из четырех линий. Однако оказывается, что при любых ориентациях спектр состоит из трех линий, расщепление между которыми зависит от ориентации радикалов. Авторы считают, что константы СТВ обусловлены в основном плотностью неспаренного электрона на атомах фтора.

Спектр ЭПР радикала R_1 может быть описан гамильтонианом

$$\mathbf{H} = \beta \mathbf{S} \mathbf{g} \mathbf{H}_0 + \sum_{i=1}^2 \mathbf{S} \mathbf{A}_i \mathbf{I}_i - \sum_{i=2}^2 g_i \beta_i \mathbf{I}_i \mathbf{H}_0 \quad (1)$$

Первый член гамильтониана представляет взаимодействие магнитного момента электрона с внешним полем; второй член — взаимодействие ядерных моментов атомов фтора с магнитным моментом электрона, и последний — обусловлен взаимодействием ядерных моментов фтора с внешним магнитным полем. Тензоры \mathbf{g} и \mathbf{A} характеризуют спин-орбитальные и сверхтонкие взаимодействия в радикале. Как следует из экспериментов, в рассматриваемом случае тензоры \mathbf{g} и \mathbf{A} имеют аксиальную симметрию и их оси симметрии совпадают.

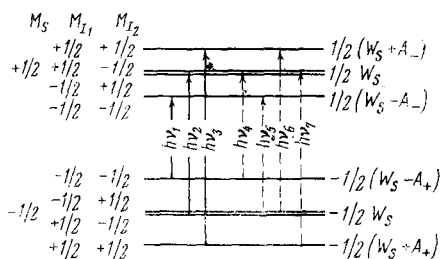


Рис. 1. Диаграмма энергетических уровней, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с двумя эквивалентными ядрами фтора в радикале CF_2CONH_2 .

Сплошные и пунктирные линии указывают соответственно разрешенные и запрещенные переходы

Авторы теоретически рассчитали энергетические уровни и спектр ЭПР для ПЦ, описывающихся гамильтонианом (1), для случая, когда электронно-ядерное взаимодействие мало по сравнению с внешним магнитным полем. Диаграмма полученных энергетических уровней представлена на рис. 1. Частоты ν_1 , ν_2 и ν_3 соответствуют разрешенным переходам, а частоты ν_4 , ν_5 , ν_6 и ν_7 — запрещенным переходам, при которых изменяется ориентация электронного и ядерного спинов.

Расщепление между энергетическими уровнями разрешенных переходов определяется выражениями

$$\begin{aligned} h\nu_1 &= W_s - \frac{1}{2}(A_+ + A_-) \\ h\nu_2 &= W_s \\ h\nu_3 &= W_s + \frac{1}{2}(A_+ + A_-) \end{aligned} \quad (2)$$

где

$$\begin{aligned} A_+ &= [(A_{\parallel} + W_I)^2 \cos^2 \theta + (A_{\perp} + W_I)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} \\ A_- &= [(A_{\parallel} - W_I)^2 \cos^2 \theta + (A_{\perp} - W_I)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} \\ W_s &= g_s \beta_s H_0; \quad W_I = 2g_I \beta_I H_0 \end{aligned}$$

В рассматриваемом случае тензоры СТВ обоих ядер фтора имеют аксиальную симметрию и, кроме того, их главные значения совпадают. Константа $A_{\parallel} = A_{\perp}$ соответствует направлению главной оси тензора, перпендикулярному плоскости радикала; θ — угол между направлением внешнего магнитного поля H_0 и перпендикуляром, проведенным к плоскости радикала. Расщепление в спектре ЭПР между соседними компонентами триплета дается выражением:

$$t = \frac{1}{2}(A_+ + A_-) \quad (3)$$

Когда магнитное поле перпендикулярно плоскости радикала ($\theta = 0$), то $t = A_{\parallel}$. Для $\theta = 90^\circ$ величина $t = A_{\perp} = A_2 = A_3$.

В рассматриваемом случае значение g -фактора определяется известным для случая аксиальной симметрии соотношением

$$g(\theta) = (g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + g_{\perp}^2 \sin^2 \theta)^{1/2} \quad (4)$$

где g_{\parallel} и g_{\perp} соответствуют параллельной и перпендикулярной ориентации постоянного магнитного поля относительно плоскости радикала.

Для радикала R_1 значения параметров g -тензора равны:

$$\begin{aligned} g_{\parallel} &= 2,0025 \pm 0,0010 \\ g_{\perp} &= 2,0045 \pm 0,0010 \end{aligned}$$

Отметим, что в 3-сантиметровом диапазоне для расщепления между соседними компонентами триплета можно в первом приближении, особенно для направлений H_0 , близких к направлению главных осей тензора, пренебречь членом W_I и выражение (3) примет вид:

$$t = A = [A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta + A_{\perp}^2 \sin^2 \theta]^{1/2}$$

Среднее значение главных компонент тензора СТВ, соответствующее изотропному сверхтонкому взаимодействию, равно

$$\bar{A} = \pm \frac{1}{3}(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$$

Для расщеплений между соседними компонентами приближенно можно получить

$$A = \bar{A} + A_{\mu}(3 \cos^2 \theta - 1)$$

где

$$A_{\mu} = \pm \frac{1}{3}(A_{\parallel} - A_{\perp})$$

Частоты запрещенных переходов, указанных на рис. 1 пунктиром, определяются выражениями:

$$\begin{aligned} h\nu_4 &= W_s - \frac{1}{2} A_+ \\ h\nu_5 &= W_s - \frac{1}{2} A_- \\ h\nu_6 &= W_s + \frac{1}{2} A_- \\ h\nu_7 &= W_s + \frac{1}{2} A_+ \end{aligned} \quad (5)$$

Отношение вероятности запрещенных переходов к вероятности разрешенных равно

$$r = \frac{C^2 (A_+ - A_- + 2W_I)^2}{(A_{ZZ} + A_- - W_I)(A_{ZZ} + A_+ + W_I) + C^2} \quad (6)$$

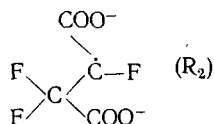
где

$$A_{ZZ} = A_{\parallel} \cos^2 \theta + A_{\perp} \sin^2 \theta$$

$$C^2 = (A_{\parallel} - A_{\perp})^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta$$

Из соотношения (6) легко увидеть, что вероятность запрещенных переходов существенно зависит от разности $A_{\parallel} - A_{\perp}$ и от величины W_I . Для фторуглеродных радикалов анизотропия, характеризующаяся величиной $A_{\parallel} - A_{\perp}$, весьма велика, и запрещенные переходы дают существенный вклад в форму наблюдаемого спектра.

В 8-мм диапазоне при некоторых ориентациях радикала интенсивность спектров, обусловленных запрещенными переходами, сравнима с интенсивностью спектров, соответствующих разрешенным переходам. Для примера на рис. 2 показаны спектры ЭПР радикалов



полученные в облученном монокристалле². Для выбранной ориентации монокристалла на второй производной линии поглощения, полученной в 3 см диапазоне (рис. 2, а), видны две группы линий, состоящие из четырех компонент. Расщепление между центрами этих групп обусловлено взаимодействием с одним α -атомом F, а расщепление на 4 компоненты в группе — взаимодействиями с двумя неэквивалентными β -атомами F.

В спектре, полученном при той же ориентации в 8 мм диапазоне, весьма большую интенсивность имеют компоненты, соответствующие запрещенным переходам (см. рис. 2, б).

Для радикалов R_2 удалось получить сведения о компонентах тензора СТВ как на α -, так и на β -атомах F. Анизотропия на β -атоме F существенно меньше по сравнению с α -атомами. Главные значения компонент тензора СТВ для одного из β -атомов F равны 63, 23 и 19 э, а для другого 71, 27 и 23 э.

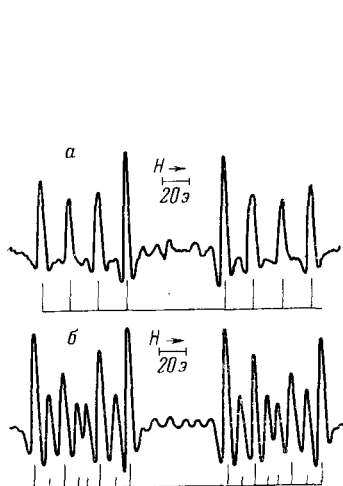


Рис. 2

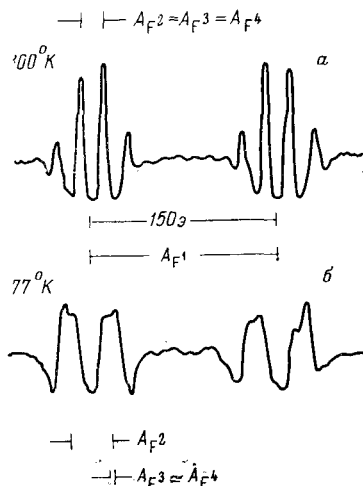


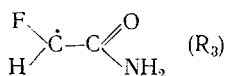
Рис. 3

Рис. 2. Вторая производная сигнала поглощения для некоторой ориентации радикала $\text{CO}_2\text{-CF}_2\text{CFCO}_2^-$ в магнитном поле H_0 в 3-см (кривая *a*) и 8-мм (кривая *б*) диапазонах волн

Рис. 3. Вторая производная сигнала поглощения для некоторой ориентации радикала $\text{CF}_3\text{CFCONH}_2$ в магнитном поле H_0 . Кривая *a* при 300° и кривая *б* при 77° К

Следует отметить, что в R_2 по причинам, представляющимся недостаточно ясными, симметрия тензора СТВ на α -атоме F отличается от аксиальной.

В работе³ исследовались константы СТВ радикалов

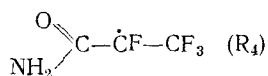


в облученных монокристаллах. Было обнаружено, что симметрия тензора СТВ для атома фтора несколько отличается от аксиальной. Из анализа спектров в 3-см и 8-мм диапазонов авторам удалось показать, что изотропная константа СТВ является положительной и равна 56 э. Главные значения тензора СТВ для атома фтора оказались равными 189, —4 и —16 э. Наибольшее значение компоненты соответствует перпендикулярной ориентации главной оси тензора, относительно плоскости радикала. Компонента тензора, равная —16 э, соответствует направлению главной оси по C—F-связи радикала.

Авторы оценили вклад в компоненты тензора, обусловленный плотностью неспаренного электрона на орбиталях углерода $2P_\pi$ и на $2P_\delta$, орбитали фтора (орбиталь, отвечающая за σ -связь C—F) и $2P_\pi$ -орбитали атома фтора.

Оказалось, что хотя плотность неспаренного электрона на $2P_\pi$ орбитали углерода весьма велика, вклад в наибольшую компоненту тензора от этой орбитали незначителен.

Фторуглеродные радикалы, содержащие β -атомы F, исследовались также в работе⁴:



Было обнаружено, что в радикале R_4 при комнатных температурах наблюдается вращение CF_3 -группы, и каждый из β -атомов F имеет одинаковые значения главных компонент тензора СТВ, равных 36, 17, 14 э. Главные значения компонент тензора СТС на α -атоме F равны 201, 12 и 8 э.

На рис. 3 показаны спектры при 300 и 77° К, соответствующие некоторой ориентации радикала R_4 .

Можно заметить, что уменьшение температуры практически не влияет на величину расщепления от α -атома F. Однако структура, обусловленная воздействием с β -атомами F, существенно изменяется.

Из анализа спектра на рис. 3, б следует, что при 77° К вращение CF_3 заморожено, причем один из β -атомов F имеет заметно большие значения констант СТВ по сравнению с двумя другими, которые можно считать эквивалентными.

III. СПЕКТРЫ ЭПР ФТОРУГЛЕРОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОБРАЗЦАХ

Рассмотренные в предыдущем параграфе данные о константах СТВ фторуглеродных радикалов позволяют понять специфические особенности формы их спектров ЭПР в поликристаллических образцах.

Константы СТВ у фторуглеродных радикалов на α -атомах F существенно больше констант на β -атомах F. Анизотропные сверхтонкие взаимодействия α -атомов F весьма велики по сравнению с изотропными. В связи с этим уширение спектров ЭПР фторуглеродных радикалов в поликристаллических образцах обусловлено главным образом сверхтонкими анизотропными взаимодействиями.

Для углеводородных радикалов общие контуры спектра определяются уширением изотропной сверхтонкой структуры, обусловленным как анизотропией СТВ, так и анизотропией g -фактора.

Анизотропия g -фактора для фторуглеродных радикалов вносит существенно меньший вклад в общие контуры спектров в поликристаллических образцах по сравнению с анизотропией СТВ.

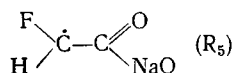
Анизотропия СТВ β -атомов F относительно невелика, в связи с чем сверхтонкие взаимодействия с ними дают в спектрах частично разрешенные компоненты.

Общая протяженность спектров фторуглеродных радикалов с одним α -атомом F примерно равна величине максимальной компоненты тензора СТВ α -атомов F и обычно составляет ~ 190 э. Общая протяженность спектров с двумя α -атомами F составляет $\simeq 400$ э.

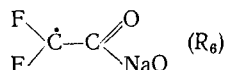
Форма спектров фторуглеродных радикалов в поликристаллических образцах в 3-см диапазоне может быть рассчитана без учета запрещенных переходов. В 8-мм диапазоне в форму спектра заметный вклад вносят запрещенные переходы.

Форма производной сигналов поглощения в поликристаллических образцах радикалов, содержащих один или два α -атома F, показана на рис. 4.

Для радикалов



в спектре наблюдаются боковые компоненты, отстоящие друг от друга примерно на 180 э (см. рис. 4, а). Для радикалов



содержащих два α-атома F, боковые компоненты отстоят на расстоянии 380 э (см. рис. 4, б).

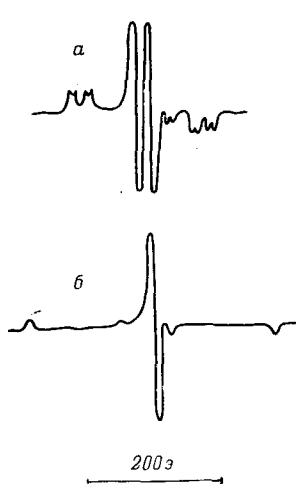


Рис. 4. Первая производная сигнала поглощения радикалов CFHCOONa (кривая а) и CF_2COONa (кривая б)

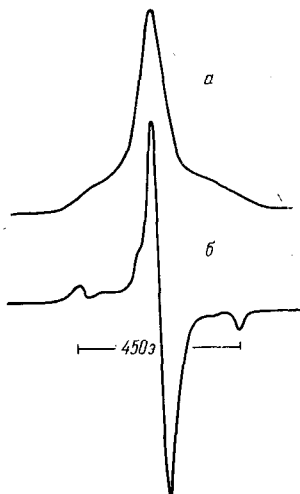
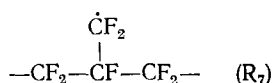


Рис. 5. Сигнал поглощения и первая производная радикалов $-\text{CF}_2-\text{CF}(\text{CF}_2)-\text{CF}_2-$ $\text{CF}_2 \sim$ при 77°K

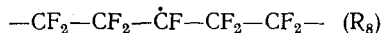
Следует обратить внимание, что интенсивность боковых пиков почти на порядок меньше интенсивности центральной компоненты. Интенсивность крыльев линии настолько мала, что в первом приближении можно считать, что спектр ПЦ с одним или двумя α-атомами F представляет собой относительно узкий синглет. Такое впечатление, возникающее из анализа производной сигналов поглощения, обусловлено особенностью формы линии этих фторуглеродных радикалов. В этих радикалах общая протяженность сигналов поглощения весьма велика, однако величина производной сигнала при отстройке от точки соответствующей максимальной крутизны сигнала поглощения достаточно быстро и существенно уменьшается. Чтобы проиллюстрировать эти особенности спектров, на рис. 5 представлены одновременно форма сигнала поглощения и его производная для радикалов:



в поликристаллических образцах.

IV. ПАРАМАГНИТНЫЕ ЦЕНТРЫ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

Спектры ЭПР в облученном политетрафторэтилене (ПТФЭ) исследованы в ряде работ⁵⁻¹⁵. В облученных полимерах в результате радиационно-химических процессов, как правило, образуется несколько типов ПЦ. В ПТФЭ с относительно большим радиационным выходом образуются фторалкильные радикалы:



Спектры ЭПР радикалов R_8 при двух температурах, полученные в работах^{7, 15}, показаны на рис. 6. При 523° К Лебедев и др.⁷ обнаружили в спектре R_8 сверхтонкое расщепление, обусловленное взаимодействием с четырьмя γ -атомами F (см. рис. 6, а). Величина γ -расщепления 3,5 э. При комнатной температуре γ -компоненты не разрешаются.

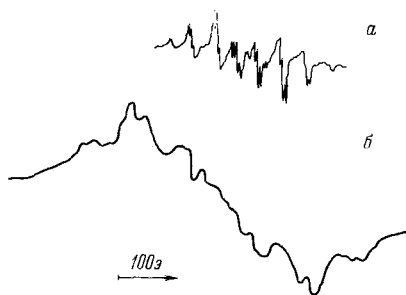


Рис. 6. Первая производная сигналов поглощения радикалов $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ при 523° К (кривая а) и 77° К (кривая б)

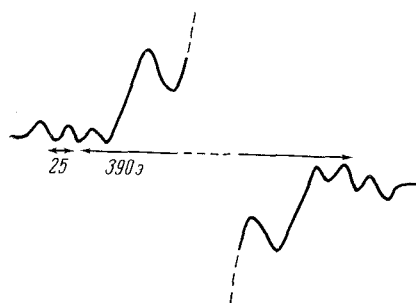
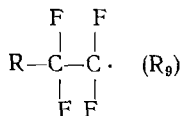


Рис. 7. Боковые компоненты первой производной сигналов поглощения радикалов $\text{R}-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ в ориентированном облучении ПТФЭ (ось вытяжки параллельна H_0)

Из исследований, проведенных при комнатных температурах, найдено⁶, что изотропная константа на α -атоме F равна 92 э, а на β -атоме F 33 э. На рис. 6, б показан спектр R_8 при 77° К, полученный в работе¹⁵. Можно заметить, что при этой температуре проявляются компоненты, обусловленные взаимодействиями с β - и γ -атомами F.

Относительно детальные исследования радикалов R_8 в ПТФЭ на частично ориентированных путем вытяжки полимерах проведены в работе¹¹. Было обнаружено, что ширина индивидуальных компонент спектра в случаях, когда поле H_0 перпендикулярно оси вытяжки, равно 9 э. Когда поле H_0 параллельно оси вытяжки, ширина компонент увеличивается в два раза. Расщепление на α -атоме F минимально и равно 25 э, когда поле H_0 направлено вдоль оси вытяжки. Следует отметить, что для радикалов R_8 при комнатных температурах форма спектра в значительной степени определяется изотропными взаимодействиями. Максимальное расщепление на α -атоме F составляет всего 92 э, хотя для остальных, рассмотренных ранее фторуглеродных радикалов с одним или двумя α -атомами при тех же температурах, расщепление в два раза больше. Эта особенность сверхтонких взаимодействий на α -атоме F при комнатных температурах представляется, на наш взгляд, недостаточно ясной.

В работе¹¹ впервые удалось обнаружить концевые радикалы:



Оказалось, что в спектрах ЭПР образцов ПТФЭ, ось вытяжки которых ориентирована параллельно направлению внешнего магнитного поля, наблюдаются боковые компоненты, центры которых отстоят друг от друга на 390 э, причем боковые компоненты имеют дополнительное триплетное расщепление величиной 25 э (см. рис. 7). ПЦ, определяющие наличие этих боковых компонент, дают вклад в центральную часть суммарного спектра. Обнаруженный спектр можно приписать концевым радикалам R_9 , так как расщепление в 390 э могут дать только два α -атома F. Триплетное расщепление боковых компонент обусловлено двумя β -атомами F.

Спектр ЭПР концевых радикалов R_9 в поликристаллических образцах впервые обнаружен в работе¹⁶. В работе¹⁷ было показано, что в облученном ПТФЭ образуются радикалы R_9 и объяснены причины, по которым R_9 не удавалось долгое время обнаружить, хотя их концентрация сравнима с концентрацией фторалкильных радикалов R_8 . Ниже будут кратко рассмотрены экспериментальные результаты и спектроскопические соображения, на основе которых были идентифицированы спектры R_9 .

При облучении замороженного мономера тетрафторэтилена (ТФЭ) в результате облучения и вторичных процессов образуется полимер ПТФЭ. После разогрева образца, облученного ТФЭ, до комнатных температур и испарения мономера в образовавшемся полимере наблюдаются спектры ЭПР. Интенсивность этих спектров, так же как и выход полимера, зависит от температуры облучения. Корреляция между интенсивностью спектров и выходом полимера наблюдается также в зависимости от дозы облучения. Для иллюстрации на рис. 8 представлены спектры в образцах ТФЭ, облученных одинаковой дозой 125 мрад при 98 и 128° К. Можно заметить, что в образце, облученном при 98° К, общая концентрация радикалов больше по сравнению с образцом, облученным при 128° К. После прогрева соотношение между концентрациями ПЦ изменяется. Поскольку при комнатных температурах мономер испарился, очевидно, что спектры 8, б и г обусловлены полимерными радикалами.

Форма спектров этих ПЦ относительно слабо зависит от температуры (см. рис. 9). Среднее значение g -фактора равно 2,008.

Правильность отнесения спектра на рис. 9 концевым полимерным радикалам следует, на наш взгляд, из анализа его формы.

Триплетный спектр можно объяснить наличием сверхтонких взаимодействий с двумя β -атомами F, которые и определяют расщепление между компонентами, равное при комнатной температуре 43 ± 1 э. Величина расщепления согласуется с данными, полученными в монокристаллах при исследованиях радикалов R_2 , для которых найдено, что изотропные константы на β -атомах F несколько различаются и равны 34,5 и 40 э.

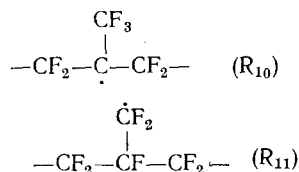
Поглощение в центральной части спектра, где и наблюдается триплет, обусловлено радикалами R_9 , у которых суммарный ядерный спин двух α -атомов F равен нулю.

В спектре R_9 не наблюдаются боковые компоненты на расстоянии 400 э, характерные для радикалов с двумя α -атомами F. Однако наличие в рассматриваемых ПЦ двух α -атомов F следует из величины общей протяженности спектра. Из рис. 9, а можно заметить, что ширина сигнала поглощения, измеренная на уровне 0,1 от максимального значения, равна 300 э, а на уровне 0,02 превышает 450 э. Такая общая протяженность спектра, на наш взгляд, может быть обусловлена только наличием двух α -атомов F.

Отметим, что недавно¹⁹ был получен спектр, приписанный радикалам R_9 , стабилизированным в углеводородной матрице. В центральной

части этот спектр совпадает со спектром на рис. 9 и, кроме того, имеет боковые компоненты, характерные для двух α -атомов F.

При исследованиях облученных сополимеров ТФЭ и гексафторпропилена (ГФП) Ивасаки и др.^{20, 21} обнаружили, что в результате облучения в сополимере наряду с радикалами R_8 образуются радикалы



Форма спектров радикалов R_{10} при 77° К и комнатной температуре показана на рис. 10. Форма сигналов поглощения и производной сигнала поглощения радикалов R_{11} при 77° К показана на рис. 5.

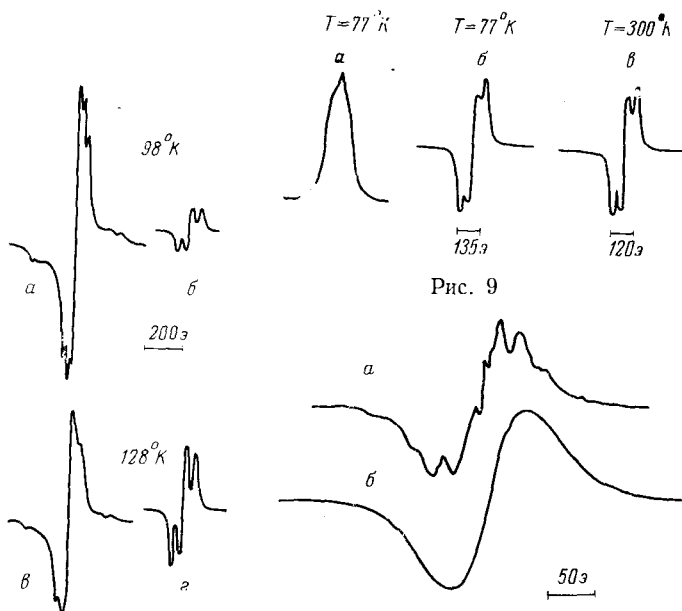


Рис. 8

Рис. 10

Рис. 8. Спектры ЭПР ТФЭ, облученного при 98° К (кривые *a* и *б*) и при 128° К (кривые *в* и *г*). Спектры *a* и *в* регистрировались при 77° К; спектры *б* и *г* получены при 300° К после прогрева образцов до комнатных температур

Рис. 9. Сигнал поглощения (*a*), производная сигнала поглощения (*б*) радикалов $R-\text{CF}_2-\dot{\text{C}}\text{F}_2$ при 77 и 300° К (кривая *в*)

Рис. 10. Первая производная сигнала поглощения радикалов $-\text{CF}_2-\text{C}(\text{CF}_3)-\dot{\text{C}}\text{F}_2-$ при 300° (кривая *a*) и при 77° К (кривая *б*)

В облученном сополимере, так же как и в большинстве других случаев, наблюдаемый спектр обусловлен наложением спектров от ПЦ нескольких типов. В связи с этим получение истинной формы спектров радикалов R_{10} и R_{11} и их идентификации представляют известные трудности.

В работе²⁰ было обнаружено, что наблюдаемый в облученном сополимере суммарный спектр зависит от содержания ГФП. С увеличением концентрации ГФП форма спектров все заметнее отличается от спектров в ПТФЭ. Эти изменения спектров авторы приписали образованию новых типов ПЦ, содержащих CF_3 -группы в сополимере.

Исследуя зависимость формы спектров от процентного содержания ГФП, а также изменения формы суммарного спектра в результате прогрева образцов, авторам²⁰ с помощью метода графического вычитания удалось получить форму спектров ПЦ отдельных типов.

Для идентификации R_{10} были приготовлены ориентированные сополимеры. Оказалось, что форма спектров в сополимере при 77°K практически не зависит от ориентации образца в магнитном поле, а при комнатных температурах наблюдаются относительно небольшие изменения спектров. В то же время в ориентированном ПТФЭ наблюдается весьма существенная зависимость формы спектра от ориентации. Некоторые изменения формы спектра от ориентации образца, которые можно заметить в облученном сополимере, объясняются наложением спектров радикалов R_8 .

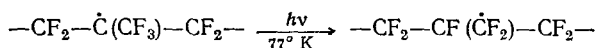
Известно^{2, 4}, что анизотропия СТВ β -атомов F существенно меньше анизотропии α -атомов F. Отсутствие ориентационной зависимости для ПЦ, исчезающих при разогреве указывает на то, что они не имеют α -атомов F.

Используя данные об изотропных константах СТВ на β -атомах F, Ивасаки и др. построили модельные спектры для радикала R_{10} , предполагая, что форма спектра обусловлена наложением неразрешенной изотропной СТС, и получили удовлетворительное совпадение со спектрами ПЦ, исчезающих при прогреве сополимера.

Спектр ЭПР радикалов R_{10} при комнатных температурах состоит из слабо разрешенных компонентов, соответствующих взаимодействию с семью β -атомами F, с расщеплением между соседними компонентами 29 э.

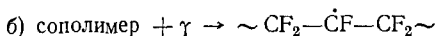
При 77°K спектр R_{10} представляет синглетную линию с шириной между точками максимальной крутизны 80 э (см. рис. 10, б). Следует отметить, что поскольку в R_{10} имеются только β -атомы F, общая протяженность спектра с понижением температуры изменяется незначительно. Различное уширение спектров R_8 и R_{10} в диапазоне температур, обусловленное различием анизотропных констант СТВ, приводит к тому, что при 77°K в суммарном спектре облученного сополимера основной вклад дают радикалы R_{10} , в то время как при комнатных температурах вклад в общий спектр от R_8 весьма заметен.

В работе²¹ показано, что при 77°K радикалы R_{10} под воздействием УФ-облучения переходят в радикалы R_{11} :



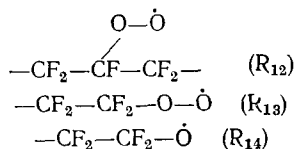
Радикалы R_{11} стабильны только при низких температурах. При комнатной температуре R_{11} вновь превращается в R_{10} . Изменение концентрации R_{10} и R_{11} при УФ-освещении при 77°K и прогреве являются обратимыми. Спектр ЭПР радикалов R_{11} имеет характерные для фторуглеродных радикалов с двумя α -атомами F боковые компоненты, расщепление между которыми равно 450 э. Идентификация спектров R_{11} основана, с одной стороны, на сравнении со спектрами известных радикалов с двумя α -атомами F, а также на химических соображениях, вытекающих из факта обратимого изменения спектров в результате прогрева или освещения.

При облучении сополимера при 77° К наблюдаемый спектр может быть представлен как суммы спектров радикалов R_8 и R_{11} . На этом основании авторы²⁰ делают вывод, что при 77° К наиболее вероятные процессы идут по схеме:



V. ПЕРЕКИСНЫЕ РАДИКАЛЫ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

В работе¹² было обнаружено, что в облученном ПТФЭ наблюдаются радикалы:



До последнего времени в облученном в вакууме ПТФЭ удавалось обнаружить лишь фторалкильные радикалы R_8 . В связи с этим наличие в ПТФЭ радикалов R_{13} и R_{14} и, соответственно, интерпретация их спектров некоторым исследователям представлялись спорными^{22, 23}.

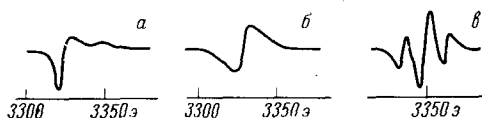


Рис. 11

Рис. 11. Первая производная сигналов поглощения при 300° К для радикалов

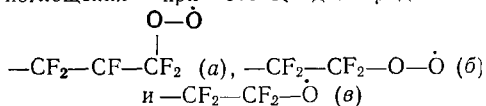


Рис. 12. Первая производная сигнала поглощения при 300° К, облученного в вакууме при 273° К. Кривая а — сразу после облучения, кривая б — через сутки после облучения

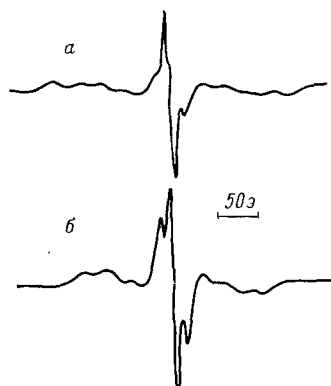


Рис. 12

Спектры ЭПР радикалов R_{12} , R_{13} и R_{14} при комнатной температуре, полученные Матсугашита и Шиногара¹², представлены на рис. 11. Как показали дальнейшие исследования²⁴, интерпретация этих спектров является правильной. Однако, учитывая, что даже в обзорных работах^{22, 23} имеются противоположные точки зрения, ниже будут более детально рассмотрены результаты, подтверждающие правильность предложенной интерпретации.

На наш взгляд, имеются по крайней мере две причины, по которым результаты работы¹², полученные в 1961 г., до настоящего времени представлялись спорными.

Во-первых, спектры R_{12} , R_{13} и R_{14} индивидуальных типов ПЦ были получены методом графического вычитания и их интерпретация во многом основывалась на химических соображениях, связанных с изучением реакций ПЦ с различными газами. Спектроскопические соображения, основанные на анализе формы линии и g -факторов, хотя, на наш взгляд, и были правильными, казались недостаточными.

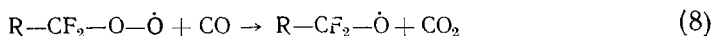
Во-вторых, в работе ¹² не было ответа на следующие важные вопросы: концентрация радикалов R_{13} по данным ¹² сравнима с концентрацией R_{12} и поэтому необходимо было допустить наличие радикалов $R-CF_2-\dot{C}F_2$ и реакции окисления



Однако радикалов R_9 в ПТФЭ обнаружить ни Матсугашите и Шиногаре, ни другим исследователям не удавалось.

В радикалах R_{12} и R_{13} неспаренный электрон локализован в основном на молекулярной орбитали, включающей два атома кислорода. В связи с этим было неясно, почему при комнатной температуре спектр R_{12} является существенно асимметричным, а спектр R_{13} — практически симметричен. Представлялось неясным также, почему при облучении вакуумированных образцов, включающих лишь весьма небольшие следы кислорода, наблюдаются радикалы R_{14} , а не R_{12} или R_{13} .

Одним из важных результатов, связанных с изучением реакций с CO , было обнаружение изменений в спектре, которое в работе ¹² связывали с наличием реакции



Однако, поскольку имелись сомнения в правильности идентификации как радикалов R_{13} , так и R_{14} , интерпретация изменений в спектрах после ввода в ампулу CO оставалась неубедительной.

Согласно ¹², после впуска кислорода при давлении 100 мм рт. ст. в вакуумированные ампулы с облученным при комнатной температуре ПТФЭ спектр ЭПР образующихся перекисных радикалов обусловлен наложением спектров от R_{12} и R_{13} .

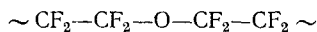
Если этот образец прогревать и вакуумировать вновь при 423° К, то методом графического вычитания можно показать, что в суммарном спектре исчезают радикалы R_{12} . При дальнейшем прогреве и вакуумировании при 523° К исчезает спектр, обусловленный R_{13} . В результате прогрева исчезают радикалы R_{12} и R_{13} и вновь обратимо появляются фторалкильные радикалы R_8 .

Среднее значение g -фактора радикалов R_{13} , $g=2,016$, а ширина спектра, измеренная между точками максимальной крутизны, $\simeq 10$ э.

Из анализа ширины и интенсивности спектров R_8 и R_{14} следует, что в вакуумированных образцах ПТФЭ концентрация R_{14} почти на два порядка меньше по сравнению с R_8 . Возможность обнаружения в смеси радикалов R_{14} при таких соотношениях их концентраций обусловлена тем, что R_{14} имеют существенно меньшую ширину спектра.

Представляется не совсем ясным, почему, несмотря на самое тщательное обезгаживание полимера, в образцах все же наблюдаются радикалы R_{14} .

Ивасаки и др. ²⁰ предположили, что в главной цепи полимера имеются звенья, содержащие кислородные мостики



концентрация которых относительно велика.

Разрыв $C-O$ -связи в этих звеньях и приводит к образованию R_{14} . Это предположение, на наш взгляд, подтверждается данными, полученными в работе ²⁴.

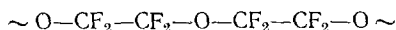
Спектр ЭПР радикалов R_{14} представляет собой триплет с расщеплением между компонентами ~ 14 э. При идентификации R_{14} исходили из того, что такое триплетное расщепление дают два атома фтора. Поскольку величина расщепления невелика, то это значит, что плотность неспа-

ренного электрона на углероде, связанном с этими атомами фтора, невелика.

Косвенные результаты, свидетельствующие в пользу этой интерпретации, связаны с наблюдаемым изменением спектров в образце, содержащем перекисные радикалы после ввода СО.

Было замечено, что при этом спектр, обусловленный R_{13} , исчезал, увеличивалась интенсивность спектра радикала R_{14} , что объяснялось протеканием реакции (8).

Правильность интерпретации спектров R_{13} и R_{14} была подтверждена в специальных экспериментах, проведенных Барнаба и др.²⁴ при исследованиях ПЦ в облученных политетрафторэтиленоксидных полимерах (ПТФЭО):

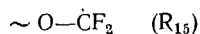


Авторы работы²⁴ подобрали экспериментальные условия, при которых в облученном ПТФЭО наблюдаются преимущественно либо радикалы R_{13} , либо R_{14} . Барнаба и др. удалось получить спектры R_{13} и R_{14} , используя различную стабильность этих ПЦ, и исключить необходимость применения метода графического вычитания.

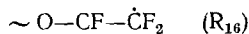
Дополнительные доказательства правильности интерпретации спектров R_{13} и R_{14} основывались на следующих экспериментальных результатах. В суммарном спектре ЭПР, записанном при 300° К непосредственно после облучения в вакууме (273° К) образцов ПТФЭО (см. рис. 12), оказалось возможным выделить спектры трех типов ПЦ. Было замечено, что после выдержки при 300° К в течение суток в образце исчезают боковые компоненты с расщеплением ~ 320 э.

Кинетические исследования показали, что скорость исчезновения боковых компонент совпадает со скоростью исчезновения одной из компонент, дающих вклад в центральную часть спектра.

Расщепление между боковыми компонентами, равное 320 э, и наличие линии от этих ПЦ в центральной части спектра однозначно указывают, что в смеси ПЦ имеются радикалы с двумя α -атомами F. Этими ПЦ являются либо



либо



Возможно, что в образце R_{15} и R_{16} присутствуют одновременно.

Из рис. 12, а можно заметить, что концентрация концевых радикалов (т. е. либо R_{15} , либо R_{16}) превышает концентрацию ПЦ других типов. Это следует из того, что общая протяженность спектров концевых радикалов наибольшая, а их интенсивность сравнима с интенсивностью спектров других типов ПЦ.

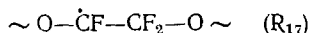
После гибели концевых радикалов в образце остаются еще два типа ПЦ. Суммарный спектр, соответствующий некоторому соотношению между концентрациями этих двух ПЦ, показан на рис. 12, б.

Триплетный спектр с расщеплением между компонентами, равным 12,5+1 э, дающий вклад в центральную часть спектра, был приписан радикалам R_{14} .

То, что спектр на рис. 12, б обусловлен наложением спектров двух типов ПЦ авторы доказали, используя различную стабильность этих ПЦ. В процессе хранения облученного ПТФЭО в вакууме при комнатной температуре в течение нескольких дней интенсивность боковых компонент (см. рис. 12, б) практически не изменялась, а интенсивность центральной

части значительно уменьшалась. Оказалось, что при впуске в ампулу с образцом этана эти ПЦ гибнут с различной скоростью, что, по мнению авторов, также подтверждает наличие в образце двух типов ПЦ.

В спектре на рис. 12, б расщепление между центрами боковых крыльев составляет 180 э, а расщепление внутри боковых компонент 30 э. Это указывает на то, что в смеси имеются ПЦ с одним α - и двумя β -атомами F, в связи с чем авторы обоснованно предположили наличие радикалов

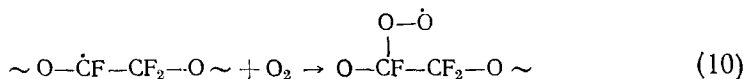
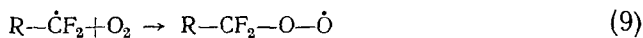


Относительно высокая стабильность в вакууме радикалов R_{17} подтверждает правильность предложенной идентификации.

Величина g -фактора радикалов R_{14} практически совпадает с g -фактором ДФПГ, равным 2,0036.

В ПТФЭО непосредственно после облучения при 273° К наибольшую концентрацию имеют концевые радикалы. Это позволило авторам²⁴ получить практически в чистом виде индивидуальный спектр радикалов R_{13} , совпадающий со спектром на рис. 11, полученным в работе¹².

Барнаба и др. обнаружили, что после впуска воздуха в образец ПТФЭО, облученный в вакууме, идут реакции



Спектр ПТФЭО после напуска воздуха обусловлен наложением спектров R_{12} и R_{13} . Если образец ПТФЭО, облученный в вакууме, выдержать так, чтобы в нем заметно уменьшилась концентрация концевых радикалов, то после впуска воздуха в таком образце основной вклад в суммарный спектр обусловлен радикалами R_{12} . Если же воздух ввести непосредственно после облучения, когда концевые радикалы имеют наибольшую концентрацию, то суммарный спектр обусловлен в основном радикалами R_{13} .

В образцах ПТФЭО, облученных на воздухе, спектр ЭПР обусловлен радикалами R_{13} . Оказалось, что радикалы R_{13} при комнатной температуре менее стабильны, по сравнению с R_{12} .

По мере хранения образцов можно заметить изменение формы суммарного спектра в соответствии с изменением концентрации радикалов R_{12} и R_{13} .

При комнатной температуре концентрация R_{13} уменьшается в два раза в течение 100 часов, в то время как для такого же изменения концентрации R_{12} требуется 500 часов.

Важным моментом, подтверждающим правильность идентификации спектра R_{13} , явилось то, что Барнаба и др. обнаружили концевые радикалы R_9 , показали, что их концентрация является наибольшей, и непосредственно увидели как в результате реакции (7) увеличивается почти в пять раз интенсивность сигнала ЭПР радикалов R_{13} . Увеличение интенсивности сигнала в результате реакции (7) связано с тем, что радикалы R_{13} имеют существенно меньшую ширину спектра ЭПР по сравнению с R_9 и, следовательно, при тех же концентрациях ПЦ амплитуда сигнала от R_{13} оказывается большей.

Работы^{12, 24}, на наш взгляд, показали, что в облученном ПТФЭ имеются, как правило, три типа перекисных радикалов. Полученные нами результаты позволили объяснить причины, по которым не удавалось обнаружить в ПТФЭ концевые радикалы.

Оказалось, что концентрация R_9 сравнима с концентрацией фторалкильных радикалов R_8 и что R_9 в ПТФЭ при комнатной температуре относительно стабильны¹⁷. В связи с этим имеются основания считать, что спектры R_{12} , R_{13} и R_{14} идентифицированы правильно.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. J. Lontz, W. Gordy, J. Chem. Phys., **37**, 1357 (1962).
2. M. J. Rogers, D. H. Whiffen, Там же, **40**, 2662 (1964).
3. R. J. Cook, J. R. Rowlands, D. H. Whiffen, J. Mol. Phys., **7**, 31 (1963).
4. R. J. Lontz, J. Chem. Phys., **45**, 1339 (1966).
5. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. М. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, ДАН, **122**, 1053 (1958).
6. H. N. Rexroad, W. Gordy, J. Chem. Phys., **30**, 399 (1959).
7. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков и В. В. Воеводский, Оптика и спектроск., **8**, 811 (1960).
8. N. Tamura, J. Phys. Soc. Japan, **16**, 2338 (1961).
9. N. Tamura, J. Chem. Phys., **37**, 479 (1962).
10. N. Tamura, J. Polymer Sci., **60**, 69 (1962).
11. D. W. Overall, J. Chem. Phys., **38**, 2448 (1963).
12. T. Matsugashita, K. Shinozuka, Там же, **35**, 1652 (1961).
13. А. Г. Киселев, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, Высокомолекуляр. соед., **2**, 1678 (1960).
14. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Там же, **1**, 1805 (1959).
15. Р. А. Асатурян, В. И. Муромцев, М. А. Брук, А. Д. Абкин, Химия высоких энергий, **3**, 256 (1969).
16. М. А. Брук, А. Д. Абкин, П. М. Хомиковский, ДАН, **149**, 1322 (1963).
17. В. И. Муромцев, И. Г. Ахвледиани, В. А. Асатурян, М. А. Брук, Н. А. Словохотова, ДАН, **171**, 389 (1966).
18. Р. А. Асатурян, Исследование парамагнитных центров, возникающих при облучении кристаллического тетрафторэтилена и его полимера, Ин-т хим. физики АН СССР, М., 1969.
19. Н. Ф. Шамонина, А. Г. Котов, Химия высоких энергий **3**, 377 (1969).
20. M. Iwasaki, K. Toriyama, T. Sawaki, M. Inoue, J. Chem. Phys., **47**, 554 (1967).
21. M. Iwasaki, K. Toriyama, Там же, **47**, 559 (1967).
22. S. Siegel, H. Hedgpeth, Там же, **46**, 3904 (1967).
23. N. R. Lerner, Там же, **50**, 2902 (1969).
24. P. Barnaba, D. Cordischi, A. D. Site, A. Mele, Там же, **44**, 3672 (1966).

Научно-исследовательский физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова,
Ереванский физический институт