

# $\gamma$ -辐照聚全氟乙丙烯的 电子自旋共振研究

## II. 真空中俘获自由基的自氧化过程

薛鸿庆\*

(上海市测试技术研究所)

钱 军

(中国科学院上海原子核研究所)

电子自旋共振(ESR)研究表明:

(1)在真空中 $\gamma$ -辐照 $F_{46}$ 产生的俘获自由基暴露于空气后逐渐转化成过氧化自由基,其常温 ESR 谱为单峰,  $g=2.0148\pm0.0009$ ,  $\Delta H_{pp}=18.9\pm1.5$  G.

(2) $F_{46}$ 真空中俘获自由基的自氧化反应是一个既受氧的扩散速度控制,又与自由基浓度有关的双因素控制的过程,而与自氧化反应的速度常数无关.

(3)氧在 $\gamma$ -辐照 $F_{46}$ 中的扩散系数与自由基浓度有关,而与自由基种类无关.在自氧化过程中位于晶区的仲碳自由基 $\cdots CF_2-\dot{C}F-CF_2\cdots$ 从晶区内部快速“转移”到晶区表面与氧反应.

(4)以 ESR 方法用单纯扩散动力学公式测定的氧在全氟型高聚物中的扩散系数,一般是以自由基浓度为函数的表观扩散系数,仅当自由基浓度足够低时(对于本文所采用的悬浮法 $F_{46}$ 薄膜样品而言,  $n\leq 2\times 10^{17}$  spins/g)才能求得接近未辐照样品时的真实扩散系数.

(5)用本法求得氧在悬浮法 $F_{46}$ 薄膜中的扩散系数  $D=1.6\times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec (20°C).

Иветков 等<sup>[1,2]</sup>曾用电子自旋共振法(ESR)测定了氧在 $\gamma$ -辐照聚四氟乙烯中的扩散系数.前文<sup>[3]</sup>曾讨论了在常温及真空条件下 $\gamma$ -辐照 $F_{46}$ 产生的自由基.本文报道,上述自由基的自氧化反应是受氧的扩散速度和自由基浓度双因素控制的过程,讨论了自由基“迁移”问题,并指出,Иветков 测定的是以自由基总浓度为函数的表观扩散系数.只有当自由基浓度足够低时,该扩散系数才接近未辐照样品时的真实扩散系数.

实验样品为悬浮法合成的 $F_{46}$ 粒料,经吹塑制成薄膜,膜厚0.18 mm,未经拉伸取向.全氟丙烯含量为 $15.5\pm 0.5\%$ .样品处理、 $\gamma$ -辐照及 ESR 测试条件同前文<sup>[3]</sup>.经真空 $\gamma$ -辐照的 $F_{46}$ 样品在室温下去封口后暴露在空气中,用两只秒表交替记录自由基自氧化反应时间(从真空去封口至记录笔测记到过氧化自由基信号时所经历的时间).

1982年2月6日收到.本文曾在全国第二次波谱学术会议(1982年6月,北京)上宣读.

\* 通讯联系人.

## 一、过氧化动力学

真空  $\gamma$ -辐照  $F_{46}$  ESR 谱由  $\cdots CF_2-CF_2\cdot (\cdot R_1)$ ,  $\cdots CF_2-\dot{C}F-CF_2\cdots (\cdot R_2)$  及  $\cdots CF_2-\dot{C}(CF_3)-CF_2\cdots (\cdot R_3)$  三种自由基的复杂叠加谱组成<sup>[3,4]</sup>。一旦空气接触真空  $\gamma$ -辐照样品, ESR 谱的复杂结构逐步消失, 同时在原谱中心附近出现一条  $g=2.0148\pm 0.0009$ ,  $\Delta H_{pp}=18.9\pm 1.5$  G 的过氧化自由基单峰信号, 如图 1 所示。由于自氧化过程进行得很快, 故采用 600 G/min 快场扫描记录, 所以单峰信号略呈不对称线型, 但并不影响经归一化后相对信号幅度的对比 (用  $CuCl_2\cdot 2H_2O$  单晶的内标信号幅度进行归一化)。该单峰信号是三种过氧化自由基的叠加谱, 因此只有当自氧化反应与自由基种类无关时才能保持线型不变, 本文稍后的实验结果表明这种假设是合理的。

图 2 示出在真空中  $\gamma$ -辐照  $F_{46}$  产生的俘获自由基的自氧化动力学过程。自氧化反应从聚合物表面逐渐向里层展开, 自氧化转化率 (或氧化层的厚度) 随时间的增长遵从“抛物线生长规律”。在足够宽的转化范围内自氧化转化率与时间的平方根呈很好的线性关系, 说明自氧化反应受氧分子在聚合物内部的扩散速度控制。从图中还看出, 虽然在真空  $\gamma$ -辐照  $F_{46}$  中存在  $\cdot R_1$ ,  $\cdot R_2$  和  $\cdot R_3$  三种自由基, 但其自氧化转化率- $\sqrt{t}$  曲线只有一个线性区域, 说明自氧化过程与自由基种类无关。加之,

由于我们以过氧化自由基 ESR 叠加谱的归一化相对信号幅度来求自氧化转化率, 所以能得到如图 2 所示的较为理想的线性关系, 说明在自氧化过程中 ESR 叠加谱的线型没有发生明显变化。前文<sup>[3]</sup>曾指出, 这三种自由基位于  $F_{46}$  中不同区域,  $\cdot R_3$  和  $\cdot R_1$  主要位于非晶区, 而  $\cdot R_2$  主要位于晶区, 本文实验表明它们与氧反应的几率是相同的。众所周知, 结晶聚合物透气过程在无定形相进行。为了解释上述几率相同现象, 我们假定, 在自氧化过程中位于晶区的自由基  $\cdot R_2$  从晶区内部快速“转移”到微晶表面与氧反应。自由基“转移”来源于对氟原子的攫取反应。在真空中自由基对氟原子的攫取反应处于动态平衡之中, 当样品暴露于空气中,  $O_2$  扩散到微晶表面与  $\cdot R_2$  反应, 导致动态平衡破坏而使  $\cdot R_2$  不断从晶区内部“转移”到晶区表面与  $O_2$  反应。位于晶区和非晶区的自由基与  $O_2$  反应的几率相同, 则自由基的“攫取-转移”反应速度应比  $O_2$  的扩散速度大得多。

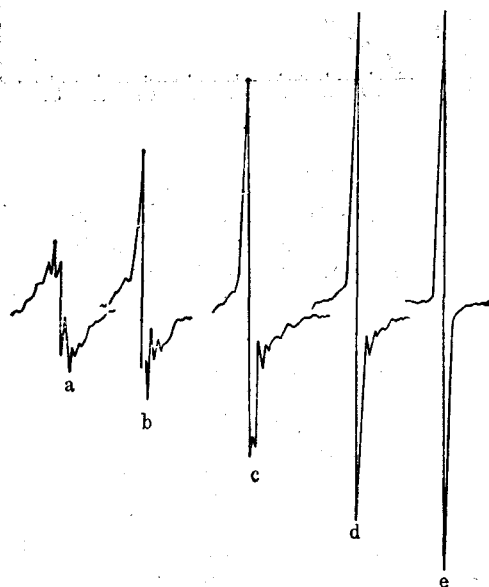


图 1 自氧化过程中  $F_{46}$  ESR 谱的演变  
(Variation of the ESR spectrum of  $F_{46}$  during autooxidation processes)

a—暴露于空气前;  
b~e—空气中分别暴露 1.1, 2.5, 4.1 及 47.8 min 后;  
a~d 谱的增益为 e 谱的 2.8 倍;  
扫场速度 = 600 G/min;  
辐照剂量  $D_R=5$  Mrad

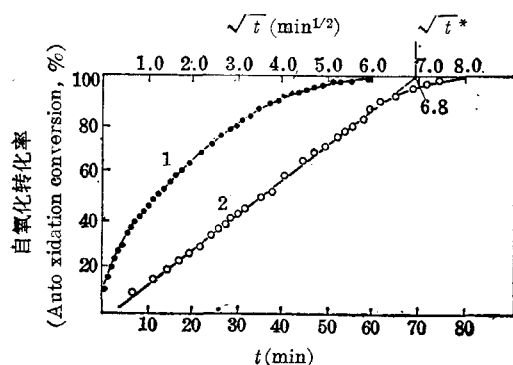
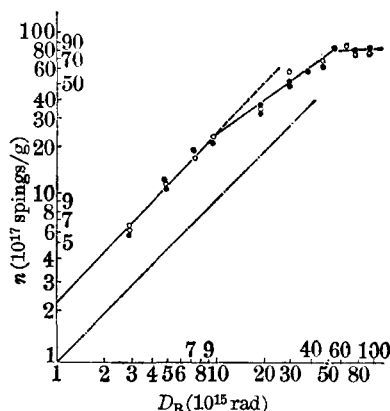
图2  $F_{46}$  自由基的过氧化动力学(Autooxidation kinetics of  $F_{46}$  free radicals)1—自氧化动力学曲线; 2—自氧化转化率- $\sqrt{t}$  曲线;  $D_R=10 \text{ Mrad}$ ;  $n=6.9 \times 10^{18} \text{ spins/g}$ 

图3 自由基浓度对剂量的依赖性

(Dependence of the total concentration of free radicals on the total dose of  $\gamma$ -irradiation)○—过氧化自由基;  
●—真空中俘获的自由基;  
--- 坐标角平分线

上述机理与吉田健三等论述的高聚物辐射接枝反应机理类同<sup>[5]</sup>。他们认为,对聚乙烯等结晶性聚合物,进入非晶相区域的单体,在晶区表面与自由基接枝,位于晶区内部的自由基不断“移向”晶区表面。本文后面的实验事实将支持我们的假设。

图3表示转化完全后的过氧化自由基浓度与剂量的关系,与前文<sup>[3]</sup>结果一致。过氧化自由基及其前体(真空中俘获的自由基)浓度的差别在实验误差范围以内,说明自氧化过程中自由基间的重合消亡反应可予忽略。

## 二、扩散系数 $D$

ЦВЕТКОВ 等<sup>[1]</sup>曾推导了用 ESR 法测定  $O_2$  在聚四氟乙烯 ( $F_4$ ) 中的扩散系数  $D$  的公式,他们采用直径约 3 mm 的圆柱形样品。我们采用的是  $F_{46}$  薄膜。此外,  $F_4$  只存在稳定自由基且含量较低,而在  $F_{46}$  中除出现大量不稳定的新自由基  $\cdot R_3$  外,与  $F_4$  中类同的稳定自由基的含量也大为增加<sup>[3]</sup>。据前文<sup>[3]</sup>和本文的实验结果,我们假定: (1) 常温下过氧化自由基是以 1:1 的比值由真空中俘获的自由基转化而成,自氧化过程中自由基间的重合消亡反应可以忽略。(2) 氧的扩散时间大大超过自氧化反应时间,过氧化自由基的形成速度取决于氧在样品中的扩散速度,而不取决于自氧化反应速度常数,也与自由基的种类无关。(3) 位于晶区内部的  $\cdot R_2$  自由基通过对氟原子的攫取反应快速“转移”到晶区表面,并与氧反应,而氧的扩散时间大大超过晶区内自由基的“转移”时间,所以过氧化自由基的形成速度取决于氧的扩散速度,而不取决于自由基的“转移”速度。(4) 在扩散过程中位于晶区内的自由基会发生“转移”,但在晶区之间和非晶区内的自由基“转移”可以忽略,即假定俘获的自由基局限在各自的微小区域内,氧分子扩散到那里,就在那里发生氧化反应。(5) 自由基在聚合物中的分布从大尺度看是均匀的。

设在  $t$  时刻氧的扩散深度为  $X$ , 则样品内过氧化自由基总浓度的平均值  $[\dot{\text{RO}}_2]_t$  可由下式描写:

$$[\dot{\text{RO}}_2]_t = [\dot{\text{R}}]_0 \cdot v_x / v_0 = [\dot{\text{R}}]_0 \cdot 2X/d \quad (1)$$

式中  $[\dot{\text{R}}]_0$  为转化前真空中俘获自由基的总浓度;  $v_x$  为离薄膜样品表面距离为  $x$  的过氧化薄层体积;  $v_0$  为样品总体积;  $d$  为样品厚度. 扩散深度  $X$  与扩散系数  $D$  有如下关系<sup>[2]</sup>

$$X^2 = \alpha Dt \quad (2)$$

式中  $\alpha$  是一个数字因子, 对于高聚物, 扩散粒子 ( $\text{O}_2$ ) 处于无规运动中, 符合气体扩散动力学的一般特征,  $\alpha = 6$ <sup>[2]</sup>. 合并式 (1) 和 (2) 得

$$[\dot{\text{RO}}_2]_t / [\dot{\text{R}}]_0 = \sqrt{\alpha Dt} \cdot 2/d \quad (3)$$

当真空中俘获的自由基全部转化为过氧化自由基时,  $[\dot{\text{RO}}_2]_t / [\dot{\text{R}}]_0 = 1$ , 将此时的时间记为  $t^*$ , 则

$$\sqrt{\alpha Dt^*} \cdot 2/d = 1 \quad (4)$$

由此得

$$D = (1/\sqrt{t^*})^2 \cdot d^2 / 4\alpha = (1/\sqrt{t^*})^2 \cdot d^2 / 24 \quad (5)$$

式中的  $\sqrt{t^*}$  值由图 2 所示的自氧化转化率— $\sqrt{t}$  曲线外推得到.

### 三、自由基浓度对自氧化动力学过程的影响

图 4 比较了三个剂量下 (实质上是三个自由基浓度) 的自氧化动力学过程. 由图可见, 自由基浓度对自氧化动力学过程有明显影响, 自氧化反应的进程随自由基浓度的增大而延迟.

图 5 示出自由基浓度 ( $n$ ) 与  $\sqrt{t^*}$  的关系. 从图中看出, 当  $n > 2 \times 10^{17}$  spins/g,  $n$  与  $\sqrt{t^*}$  成很好的线性对数关系, 在给定实验条件下 (0.18mm 悬浮法  $\text{F}_{46}$  薄膜,  $20^\circ\text{C}$ )  $n$  和  $\sqrt{t^*}$  有如下经验关系

$$\sqrt{t^*} = 3.9 \times 10^{-7} n^{0.43} \quad (6)$$

式 (6) 是由图 5 直线的斜率和截矩求出的相关公式,  $n$  的单位为 spins/g,  $\sqrt{t^*}$  的单位为  $\text{sec}^{1/2}$ . 将式 (6) 代入式 (5), 可得扩散系数  $D$  与  $n$  的如下经验公式

$$D = 8.7 \times 10^{-7} n^{-0.86} \quad (7)$$

由上式求出的  $D$  的单位为  $\text{cm}^2/\text{sec}$ ; 在  $n = 2 \sim 90 \times 10^{17}$  spins/g 范围内此式是正确的. 当  $n \leq 2 \times 10^{17}$  spins/g 时,  $\sqrt{t^*}$  开始偏离线性区域而出现与  $n$  无关的平缓段 (如图 5 中的 a 点所示), 说明氧在真空辐照  $\text{F}_{46}$  (或  $\text{F}_4$ ) 中的扩散不是单纯的扩散过程, 而是边

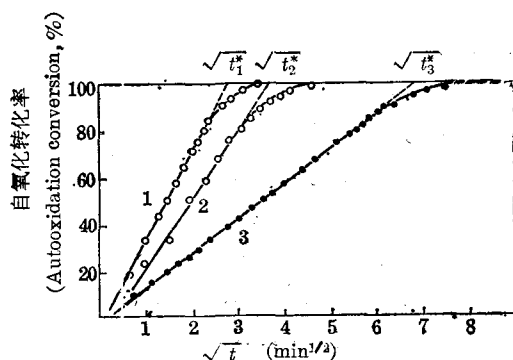


图 4 自由基浓度对自氧化动力学过程的影响

(Effect of total concentration of free radicals on processes of autooxidation kinetics)

1— $D_R = 0.5$  Mrad ( $n = 1.0 \times 10^{18}$  spins/g),

$\sqrt{t_1^*} = 2.8 \text{ min}^{1/2}$ ;

2— $D_R = 1$  Mrad ( $n = 2.1 \times 10^{18}$  spins/g),

$\sqrt{t_2^*} = 3.6 \text{ min}^{1/2}$ ;

3— $D_R = 10$  Mrad ( $n = 6.9 \times 10^{18}$  spins/g),

$\sqrt{t_3^*} = 6.8 \text{ min}^{1/2}$

扩散边与真空下俘获的自由基反应形成过氧化自由基, 结果使扩散流变小, 导致扩散过程延缓。由此可见, 自氧化反应是一个既受氧扩散影响又与自由基浓度有关的双因素控制

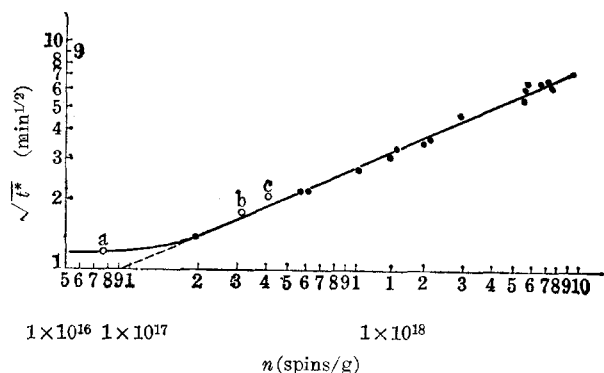


图5  $\sqrt{t^*}$  随自由基浓度的变化

(Variation of  $\sqrt{t^*}$  with the total concentration of free radicals)

●—未退火样品;

○—经 140°C 退火 1 h 后的样品

a— $D_R=1$  Mrad; b— $D_R=5$  Mrad; c— $D_R=10$  Mrad

已消失<sup>[3]</sup>落在对数曲线的线性区域时, 与之相对应的  $\sqrt{t^*}$  值仍然符合式(6)的线性对数关系(如图 5 中的 b 和 c 两点)。这进一步证明自氧化过程与自由基种类无关, 同时也支持关于在自氧化过程中  $\cdot R_2$  是从晶区内部快速“转移”到晶区表面与氧反应的假设。

以上实验结果表明, 由式(5)求得的氧的扩散系数在一般情况下是以自由基浓度为函数的表观扩散系数  $D'$ , 仅当自由基浓度足够低时(在本文的给定情况下,  $n$  应小于  $2 \times 10^{17}$  spins/g), 测得的扩散系数才接近未辐照样品的真实扩散系数。对于本文采用的悬浮法  $F_{46}$  样品, 由图 5 可求得在 20°C 时  $n-\sqrt{t^*}$  对数曲线平缓段的  $\sqrt{t^*}$  值为  $1.2 \text{ min}^{1/2}$ , 相应的真实扩散系数  $D=1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。而当剂量为 5~10 Mrad 时, 自由基浓度达到饱和,  $n=6.9 \times 10^{18}$  spins/g, 相应的表观扩散系数  $D'=5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。两者相差一个半数量级。

氧在  $F_{46}$  中的扩散系数尚未见报道。Цетков 等<sup>[1]</sup>虽然用 ESR 法测得氧在聚四氟乙烯中的扩散系数  $D=(1.8 \pm 0.2)10^{-4} e^{-(4600 \pm 500)/RT} \text{ cm}^2/\text{sec}$ , 由此求出 20°C 时氧在  $F_4$  中的扩散系数为  $6.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{sec}$ 。但是正如前所述, 由于他们没有考虑  $D$  是自由基浓度的函数, 在高剂量下测得的扩散系数数据不是真实的扩散系数。氧在聚乙烯中的扩散系数为  $4.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{sec}$  (25°C)<sup>[6]</sup>,  $F_{46}$  与聚乙烯相比, 分子链的刚性较大, 并且有强吸电性的含氟基团, 因此氧在  $F_{46}$  中的扩散系数比在聚乙烯中的略小是合理的。

中国科学院上海有机化学研究所盛怀禹同志、上海生物化学研究所盛沛根同志、中国科学院上海原子核研究所林念芸同志、上海科技大学马瑞德同志和上海化工研究院刘钰铭同志先后对本文提出宝贵意见, 作者谨致谢意。

的过程。这一结论与 Цетков 等人<sup>[1]</sup>的结果不同, 他们只在 20 和 40 Mrad 两个剂量下研究了  $\gamma$ -辐照聚四氟乙烯的自氧化过程, 指出在相差两倍剂量下的实验结果无明显区别。我们认为, 这可能是由于高剂量辐照下的  $F_4$  会出现与  $F_{46}$  类似的自由基浓度饱和现象<sup>[3]</sup>, 扩散系数与剂量无关, 系自由基浓度达到饱和所致。

从图 5 还看出, 对于经 140°C 退火 1 h 后的  $\gamma$ -辐照  $F_{46}$  样品, 其残留自由基浓度(此时叔碳自由基  $\cdot R_3$  和伯碳自由基  $\cdot R_1$  均

## 参 考 文 献

- [1] Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, *Высокомолекул. соединения* **1**, 1519 (1959).  
[2] А. Я. Малкин, А. Е. Чалых, "Диффузия и вязкость полимеров: Методы измерения" стр. 225, Москва, «Химия», 1979.  
[3] 薛鸿庆, 钱军, 化学学报 **41**, 692 (1983).  
[4] M. Iwasaki, K. Toriyama, T. Sawaki, M. Inoue, *J. Chem. Phys.* **47**, 554 (1967).  
[5] 町 末男, 吉田健三, 原子力工业(日) **24**, 72 (1978).  
[6] 天津大学化工系高分子教研室, "高分子物理", 第 185 页, 北京, 化学工业出版社, 1979.

**ESR STUDIES ON  $\gamma$ -IRRADIATED  
TETRAFLUOROETHYLENE-HEXAFLUOROPROPYLENE  
COPOLYMER**

**II. AUTOOXIDATION PROCESSES OF FREE RADICALS TRAPPED  
IN VACUUM AT ROOM TEMPERATURE**

XUE HONG-QING\*

(Shanghai Institute of Testing Technology)

QIAN JUN

(Shanghai Institute of Nuclear Research, Academia Sinica)

ABSTRACT

Autooxidation processes of free radicals trapped in  $\gamma$ -irradiated  $F_{46}$  copolymer in vacuum at room temperature were studied by means of ESR. It is shown that these processes are under the dual control of both the diffusion of oxygen and the total concentration of free radicals, and they are independent of the autooxidation reaction rate constant. In general, the diffusion constant calculated by simple diffusion equation is an apparent diffusion constant, it is a function of the total concentration of free radicals. Only when the total concentration of free radicals is low enough (in our case  $n \leq 2 \times 10^{17}$  spins/g), the apparent diffusion constant is close to its real value on unirradiated sample. By the method given in this paper, the diffusion constant of oxygen has been calculated to be  $1.6 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/sec at 20°C for  $F_{46}$  film obtained by suspension polymerization.