

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОВ
ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА НЕКОТОРЫХ
ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский

Введение

В данной работе метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) применяется для выяснения некоторых вопросов, связанных со строением и химическим поведением органических радикалов, возникающих в полимерах под действием проникающего излучения при низких температурах. Этот вопрос привлекает внимание все большего числа исследователей, поскольку применение метода ЭПР открывает новые возможности для выяснения практически важных вопросов механизма радиационного сшивания и деструкции различных полимеров. К настоящему времени исследования ряда лабораторий [1—3] дали много ценных сведений о структуре образующихся радикалов. Однако в этих работах изучались в основном радикалы, стабильные при комнатной температуре. Такие радикалы часто появляются вследствие взаимодействия более активных первичных атомов и радикалов с молекулами полимера.

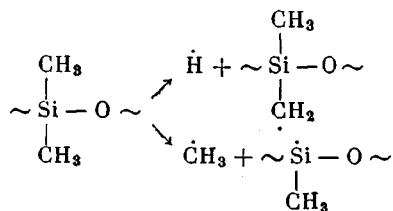
Нами были исследованы полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, тефлон, полидиметилсилоксан, полистирол, полизобутилен, полипропилен, полиформальдегид, полиметилметакрилат, полибутилметакрилат, натуральный каучук. Методика эксперимента и основные данные по спектрам ЭПР облученного полиэтилена, тефлона и поливинилхлорида опубликованы ранее [4]. Ниже приводятся полученные нами данные о спектрах ЭПР других облученных полимеров. Для части измерений была использована установка, позволяющая регистрировать спектр ЭПР непосредственно в процессе облучения исследуемого образца [5]. В случаях таких измерений образец изготавливали в виде таблетки и помещали в резонатор на конце термопары. Температуру поддерживали путем обдува образца струей испаряющегося жидкого азота.

Спектры ЭПР облученных полимеров

Полидиметилсилоксан $\left[-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{Si}}} - \text{O} - \right]_n$. В облученном быстрыми электронами при температуре -150° полидиметилсилоксане при дозе 1 мегарад наблюдается хорошо разрешенный спектр, имеющий семь компонент сверхтонкой структуры (рис. 1). Анализ числа компонент соотношений интенсивностей и расщеплений позволяет выделить две группы линий — квадруплет с расщеплением $21 \pm 0,6$ э и триплет с расщеплением $19 \pm 0,5$ э. Соотношение интенсивностей в квадруплете вполне удовлетворительно соответствует $1 : 3 : 3 : 1$, т. е. биномиальным коэффициентом для трех эквивалентных атомов водорода. Отношение интенсив-

ностей компонент триплета не биномиально, что обусловлено, по-видимому, наложением на центральную компоненту интенсивного синглета.

Как показано в работах [6—8], действие излучения на полидиметилсиликсан приводит к образованию спивок. Как первичные процессы образования свободных радикалов предполагаются разрывы C—H- и Si—C- связей в полимере:



Поскольку расщепление и соотношение интенсивностей в квадруплете практически совпадает с известным по литературным данным [9] значением

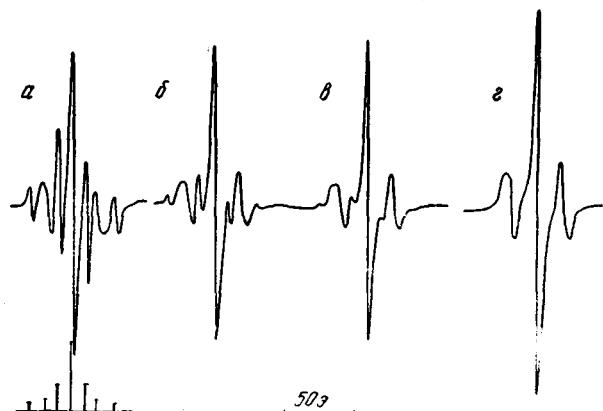


Рис. 1. Спектры ЭПР облученного полидиметилсиликсана при:

a — -150° , *b* — -125° , *c* — -117° , *г* — образец вновь заморожен до -150°

для $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, наблюдаемый квадруплет может быть обусловлен этим радикалом. Спектр, состоящий из трех компонентов, следует, по-видимому, рассматривать как наложение синглета от радикала $\sim \text{Si} - \text{O} \sim$ на триплет,



обусловленный радикалом $\sim \text{Si} - \text{O} \sim$. Предполагается, что в радикале



$\sim \text{Si} - \text{O} \sim$ неспаренный электрон локализован преимущественно на атомах Si и O, не обладающих ядерными магнитными моментами. Поэтому при низких температурах сверхтонкой структуры от атомов водорода CH_3 -группы не наблюдается.

При повышении температуры от -150 до -110° наблюдается уменьшение интенсивности квадруплета, что соответствует снижению концентрации радикалов $\dot{\text{C}}\text{H}_3$. На рис. 1, *b*, *c* показаны спектры, снятые при размораживании образца. Обратное его замораживание показывает (рис. 1, *г*), что исчезновение метильных радикалов ведет к некоторому увеличению интенсивности триплета, т. е. к увеличению концентрации радикалов

$\sim \text{Si} - \text{O} \sim$. По-видимому, это обусловлено реакцией радикала $\dot{\text{C}}\text{H}_3$,

$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ | \\ \text{Si} - \text{O} \sim \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

приводящей к образованию радикалов $\sim \text{Si} - \text{O} \sim$ и молекул CH_4 . Действительно, основным продуктом радиолиза полидиметилсилоксана является метан, меньшую часть составляет водород и лишь незначительную этан — продукт рекомбинации двух CH_3 -радикалов [8]. Образование H_2 в ходе облучения может быть связано с аналогичными реакциями атомов H , которые, однако, протекают, по-видимому, при более низких температурах, поскольку в спектре ЭПР отсутствуют линии атомарного водорода.

Дальнейшее повышение температуры до комнатной приводит к исчезновению сигнала ЭПР, что соответствует рекомбинации всех радикалов и образованию сшивок в полимере.

С увеличением дозы облучения при низких температурах по мере роста общей интенсивности спектра квадруплет наблюдается все менее отчетливо. Уже при дозе ~ 10 мегарад он почти не виден за счет наложения интенсивных компонентов триплетного спектра. Очевидно, в данном случае накопление различных радикалов происходит по разным кинетическим законам. Это обстоятельство тоже объясняется, по-видимому, наличием вторичных реакций радикалов CH_3 и атомов H . Большой интерес в данном случае будет представлять дальнейшее подробное изучение кинетических закономерностей радиолиза полидиметилсилоксана методом ЭПР.

Полистирол $\left[- \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{C} - \text{CH}_2 - \\ | \\ \text{Ph} \end{array} \right]_n$. Ранее [1, 3] отмечалось, что

спектр ЭПР облученного полистирола представляет собою триплет. Аналогичный спектр, полученный нами при -195° , показан на рис. 2, б. При повышении температуры до комнатной происходит уменьшение интенсивности спектра, а также наблюдается дополнительное расщепление (~ 10 э) компонент на три линии (рис. 2, а). В работе Абрагама и Уиффена [3] высказано предположение, что спектр облученного полистирола соответствует образованию в нем радикалов $\sim \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\underset{\text{Ph}}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \sim$.

При этом предполагается, что один протон в каждой из CH_2 -групп не участвует в расщеплении. Поскольку, однако, спектр облученного полистирола аналогичен спектру ЭПР ароматических соединений, облученных быстрыми электронами, в которых образование радикалов связано с разрывом C—H-связи в бензольном кольце, нам представляется более обоснованным полагать, что наблюдающийся в спектре полистирола триплет следует приписывать радикалу $\sim \text{CH}_2 - \underset{\cdot}{\text{C}} - \text{CH}_2 \sim$. Основное расщепление

(~ 45 э) в спектре на триплет обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с двумя ближайшими атомами водорода бензольного кольца, а дополнительное (~ 10 э) — двумя другими атомами водорода. Аналогичный спектр получен нами и в случае поли- α -метилстирола.

Полиформальдегид $[-\text{CH}_2 - \text{O} -]_n$. При низких температурах ($\sim -150^\circ$) спектр облученного быстрыми электронами полиформальдегида (доза ~ 60 мегарад) представляет собою широкую линию, форма которой обусловлена, по-видимому, неразрешенной сверхтонкой структурой (рис. 3, а). С повышением температуры спектр изменяется и при -50° наблюдается хорошо разрешенный триплет с расщепле-

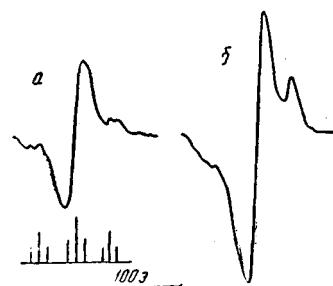


Рис. 2. Спектры ЭПР облученного полистирола при:
а — 25° , б — -195°

нием 20 ± 1 э (рис. 3, б). При дальнейшем повышении температуры симметрия в спектре нарушается, что связано с наложением на триплет асимметричной линии (рис. 3, в). Полная рекомбинация радикалов происходит при температурах около 0° .

При расшифровке спектра следует учесть, что число radicalных структур с триплетным



Рис. 3. Спектры ЭПР облученного полиформальдегида при:
а — -150° , б — -50° , в — -5°

характером спектра весьма ограничено. Действительно, триплет может быть обусловлен только радикалами, образующимися при разрыве цепи $\sim \text{CH}_2 - \text{O} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $\sim \text{CH}_2 - \dot{\text{O}}$.

Поскольку облучение производилось на воздухе, появление асимметричной линии в спектре может быть связано с диффузией кислорода и образованием радикалов перекисного типа (см. ниже).

Таким образом, полученные нами данные указывают на то, что полиформальдегид под облучением не свивается, а деструктирует. Этот результат требует, конечно, прямого химического подтверждения.

П о л и и з о б у т и л е н $\{ - \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2 - \}_{n}$. Спектр ЭПР облученного при -195° поливинилбутилена (образец был облучен в ядерном реакторе, доза ~ 40 мегарад), снятый при той же температуре, представляет собой дублет с расщеплением около 20 э (рис. 4). Ширина компонент дублета составляет также около 20 э, а интенсивности их одинаковы. Ввиду большой ширины компонент дублета, точно определить величину расщепления и ширину не удается. При размораживании образца до комнатной температуры спектр полностью исчезает. Дублетный ха-

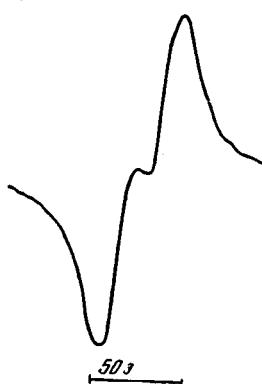


Рис. 4. Спектр ЭПР облученного поливинилбутилена снят при -195°

рактер наблюдаемого спектра указывает на то, что в образующихся под действием облучения радикалах имеет место сильное взаимодействие неспаренного электрона с одним атомом водорода. Это будет иметь место только в том случае, если под действием облучения при -195° происходит преимущественно разрыв C — H-связи в CH_2 -группе молекулы поливинилбутилена, что ведет к образованию радикалов типа $\sim \text{C}(\text{CH}_3)_2 - \dot{\text{C}}\text{H} \sim$.

Как показано в работе [10], деполимеризация радикалов такого типа позволяет объяснить процессы деструкции в облученном полизобутилене. В радикале этого типа взаимодействие неспаренного электрона с атомом водорода в α -положении относительно свободной валентности дает дублет с компонентами равной интенсивности. Значительная ширина

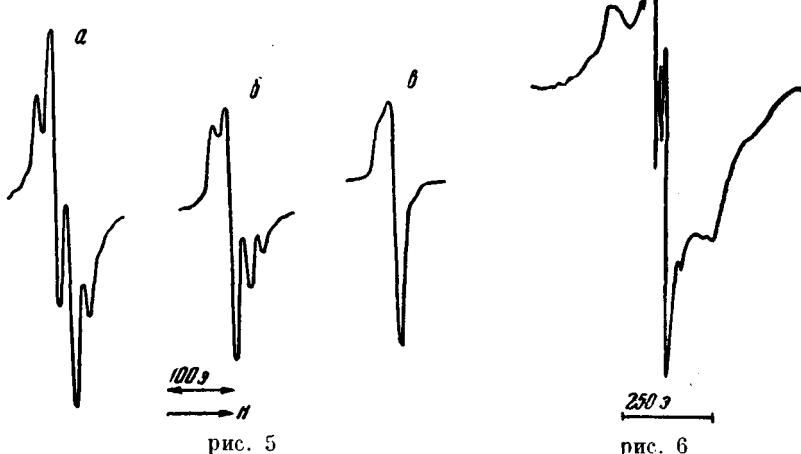


Рис. 5. Спектры ЭПР облученного полипропилена:
а — при -150° ; б, в — изменение спектра при повышении температуры при доступе кислорода

Рис. 6. Спектр ЭПР облученного тefлона

компонент дублета может быть обусловлена перезрешенной сверхтонкой структурой, возникающей за счет взаимодействия неспаренного электрона с двенадцатью атомами водорода четырех CH_3 -групп в β -положении относительно свободной валентности.

П о л и п р о п и л е н $[-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) -]_n$. Спектр ЭПР полипропилена, облученного быстрыми электронами при температуре -150° , снятый при этой же температуре, состоит, по-видимому, из восьми компонент с расщеплением $21 \pm 1 \text{ э}$ (рис. 5, а).

Наиболее вероятно, что показанный на рис. 5, а спектр относится к радикалам типа $\sim \text{CH}_2 - \overset{\cdot}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}} - \text{CH}_2 \sim$, поскольку в радикале этого типа имеется семь эквивалентных протонов в β -положении относительно свободной валентности.

На рис. 5, б, в показано, как меняется спектр ЭПР облученного полипропилена, если повышать температуру образца при доступе к нему воздуха. Наблюдается постепенный переход спектра алкильного радикала в характерную асимметричную линию перекисного радикала. В аналогичных условиях нами наблюдался такой же переход от спектра алкильного радикала к одиночной линии перекисного радикала и в случае порошкообразного полиэтилена.

Т е ф л о н $[-\text{CF}_2 -]_n$. Спектры ЭПР, а также взаимные превращения радикалов в облученном тefлоне были описаны ранее в работах [3, 12, 13]. При облучении образца тefлона γ -лучами Co^{60} в вакууме при температуре жидкого азота дозой ~ 60 мегарад нам удалось наблюдать при той же температуре спектр, показанный на рис. 6. Он состоит из широкой линии, в центре которой при $g = 2,003$ наблюдается по крайней мере пять компонент сверхтонкой структуры. Две компоненты имеют значительно большую интенсивность. Расщепление между ними составляет $\sim 38 \text{ э}$. При повышении температуры образца до -78° интен-

сивные компоненты сверхтонкой структуры исчезают и не восстанавливаются при обратном замораживании. Полученные данные носят предварительный характер. В качестве гипотезы можно предположить, что интенсивный дублет соответствует спектру ЭПР атомарного фтора. Однако можно предполагать также, что наблюдаемый спектр может быть обусловлен радикалами, возникающими в тефлоне при разрыве С — С-связей. Обе гипотезы требуют, конечно, прямого экспериментального подтверждения.

Другие полимеры. Спектр облученного полиметилметакрилата уже описан в литературе [1, 2]. Полученный нами спектр облученного полибутилметакрилата полностью аналогичен спектру облученного полиметилметакрилата. Вследствие сложности спектров ЭПР облученного поливинилиденхлорида и натурального каучука (неразрешенность компонент сверхтонкой структуры) выводов о строении свободных радикалов, возникающих в них под действием облучения, сделать пока не удается.

Перекисные радикалы в облученных полимерах

При температуре жидкого азота (-195°) спектры ЭПР перекисных радикалов в тефлоне [4], полиэтилене и полипропилене одинаковы и представляют собой одиночную асимметрию линии, не имеющую сверхтонкой структуры. Отсутствие последней связано с тем, что неспаренный

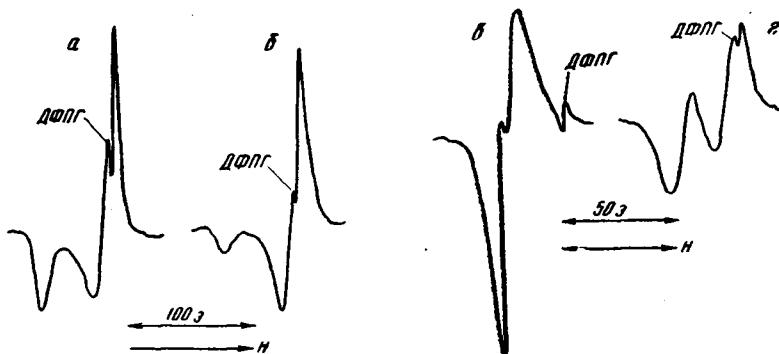
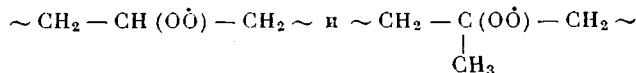


Рис. 7. Спектры ЭПР перекисного радикала в образце тефл
ориентированными полимерными цепочками:

а, б — направление цепей полимера перпендикулярно (а), параллельно (б) магнитному полю (-195°); в, г — направление цепей перпендикулярно (в), параллельно (г) магнитному полю ($+20^{\circ}$)

электрон локализован главным образом на атомах кислорода, ядра которых не имеют магнитного момента. Форма линии поглощения перекисных радикалов в полиэтилене и полипропилене почти не меняется с температурой вплоть до $+100^{\circ}$. В тефлоне же, напротив, форма линии существенно зависит от температуры [11].

В свете предложенного объяснения для тефлона [11] этот результат означает, что в интервале температур $-200^{\circ}, +100^{\circ}$ группа О—О в этих веществах остается неподвижной. Из результатов, приведенных выше следует, что перекисные радикалы в полиэтилене и полипропилене имеют структуру:



соответственно. Меньшую по сравнению с тефлоном подвижность группы в полипропилене можно было бы связать с большими стерическими затруднениями, обусловленными наличием CH_3 -группы. Однако в полиэтилене стерические затруднения должны быть меньше, чем в тефлоне, так

как размеры атома Н меньше, чем размеры атома F. Полученные результаты можно объяснить, предположив, что в полиэтилене и полипропилене образуются достаточно прочные водородные связи O—O...H, закрепляющие O—O-группы в фиксированном положении.

Для получения дополнительных данных о структуре перекисного радикала в тефлоне мы провели исследование на образцах с преимущественной ориентацией молекул полимера вдоль определенного направления. Было установлено, что форма линии поглощения зависит от ориентации образцов во внешнем магнитном поле. Как видно из рис. 7, а, б, в, г, при комнатной температуре форма линии меняется с ориентацией существенное, чем при температуре жидкого азота. Можно надеяться, что исследование зависимости формы линии от ориентации при разных температурах позволит получить более точные данные о характере движения O—O-группы относительно C—O-связи.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность за помощь в проведении работы Н. Я. Бубену, Ю. С. Лазуркину, В. Н. Шамшаеву, Н. Н. Бубнову, Я. С. Лебедеву и А. Т. Корицкому.

Выводы

1. Исследованы спектры ЭПР некоторых полимеров, облученных при низких температурах. На основании анализа спектров сделаны выводы о структуре образующихся при облучении радикалов.

2. Из данных об изменениях спектров ЭПР при повышении температуры сделаны выводы о химических превращениях радикалов.

3. Установлено, что в некоторых полимерах первоначально образующиеся при облучении радикалы превращаются в присутствии кислорода в радикалы перекисного типа.

Институт химической кинетики и горения
АН СССР (Сибирское отделение)

Поступила в редакцию
14 VIII 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. Schneider, Disc. Faraday Soc., 19, 158, 1955.
2. R. T. Bragam, H. W. Melville, D. V. Overnall, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc. 54, 1133, 1958.
3. R. T. Bragam, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1291, 1958.
4. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
5. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 123, 882, 1958.
6. A. Charlsby, Nature, 173, 679, 1954.
7. A. Charlsby, Proc. Roy. Soc., 230A, 120, 1955.
8. B. Warwick, Ind. Eng. Chem., 47, 2388, 1955.
9. M. S. Matheson, B. Smaller, J. Chem. Phys., 28, 1169, 1958.
10. Н. А. Словохатова, В. А. Карпов, Сб. работ по радиационной химии, изд. АН СССР, М., 1955.
11. Ю. Н. Молин, Ю. Д. Цветков, Ж. физ. химии, 33, 1668, 1959.
12. H. N. Rexroad, N. Gordy, J. Chem. Phys., 30, 399, 1959.
13. Ю. Д. Цветков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высоко-молек. соед., 1, 1519, 1959.

INVESTIGATION OF ELECTRON RESONANCE SPECTRA OF SOME IRRADIATED POLYMERS

Yu. D. Tsvetkov, Yu. N. Molin, V. V. Voevodskii

S um m a r y

An investigation has been made of the ER spectra of some polymers irradiated at low temperatures. A detailed examination has been made of the spectra of the free radicals formed during irradiation of polydimethylsiloxane, polystyrene, polyformaldehyde, polyisobutylene, polypropylene. From the data on the changes in the ER spectra taking place on raising the temperature in a number of cases inferences have been made as to the chemical conversions of the radicals. It has been found that in certain polymers the radicals initially formed during irradiation are converted to radicals of the peroxide type in the presence of oxygen.