

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО
ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА РАДИКАЛОВ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ПОЛИЭТИЛЕНА БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ**

***A. T. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев,
Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский***

Введение

Воздействие ионизирующих излучений на полимеры в последнее время служит предметом интенсивных исследований. Наиболее детально изучен в этом отношении полиэтилен. Установлено, что облучение полиэтилена приводит к образованию поперечных связей между молекулами полимера (спшивание) и к появлению двойных связей, а также к разрыву полимерных молекул (деструкция). Эти процессы сопровождаются выделением газов, из которых $\sim 96\%$ составляет водород, а остальную часть — углеводороды, преимущественно с низким молекулярным весом.

Несмотря на большое количество работ, посвященных исследованию воздействия ионизирующего излучения на полиэтилен, механизм радиационно-химических процессов в полиэтилене окончательно не установлен. В частности, вопрос о роли радикалов в радиационно-химических превращениях обсуждается в литературе с самых различных точек зрения [1—7].

В последнее время образование радикалов при воздействии ионизирующих излучений на полиэтилен зарегистрировано непосредственно, при помощи метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Установлено [8, 9], что облучение полиэтилена при 77°K приводит к образованию радикала $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ (I). Спектр этого радикала состоит из шести компонентов сверхтонкой структуры с расщеплением около 30 э, что отвечает взаимодействию неспаренного электрона с пятью протонами, расположеными в α и β положениях по отношению к свободной валентности.

При размораживании образца до комнатной температуры [8] спектр радикала (I) исчезает и наблюдается спектр другого радикала (II), состоящий из нечетного числа компонент с расщеплением ~ 14 э. Спектр такого же типа обнаруживается после облучения полиэтилена при комнатной температуре [10]. Наблюдение сигнала ЭПР непосредственно в процессе облучения образца полиэтилена быстрыми электронами [11] позволяет зарегистрировать образование радикала (I) при комнатной температуре. После прекращения облучения спектр радикала (I) исчезает и наблюдается спектр радикала (II). Кроме радикалов типа (I) и (II), в облученном полиэтилене в присутствии кислорода могут возникать радикалы перекисного типа [10], дающие в спектре ЭПР одиночную несимметричную линию.

Применение метода ЭПР для количественного исследования процессов образования и превращения радикалов может дать сведения относительно роли радикальных реакций в радиационно-химических изменениях в полиэтилене. В настоящей работе предпринята попытка такого исследова-

ния, а также проведено качественное сравнение поведения радикалов в образцах полиэтилена с различными физико-химическими свойствами.

Методика измерений

Спектры ЭПР радикалов, образующихся при облучении полиэтилена быстрыми электронами, регистрировались спектрометром с высокочастотной модуляцией магнитного поля [12], работающим на частоте ~ 9400 мегц. Прямоугольный резонатор типа Н с добротностью ~ 1000 помещался в поле электромагнита, полюсный наконечник которого имел отверстие для ввода внутрь резонатора пучка электронов с энергией 1,6 мэв. Такая установка позволяла регистрировать спектры ЭПР непосредственно в процессе облучения исследуемого образца и проводить кинетические измерения накопления и гибели радикалов в твердых веществах. Чувствительность установки составляла $\sim 3 \cdot 10^{15}$ радикала дифенилпикрилгидразила при наблюдении сигнала ЭПР на осциллографе. Разрешающая способность определялась неоднородностью магнитного поля, которая составляла 1,5 э при толщине образца 2 мм. Вся аппаратура, за исключением генератора для высокочастотной модуляции магнитного поля, размещалась в специальном помещении, обеспечивающем защиту от рентгеновского излучения. Управление магнитными полями спектрометра ЭПР осуществлялось дистанционно. Сверхвысокочастотная мощность подводилась к резонатору и отводилась от него по прямоугольным волноводам общей длиной ~ 25 м.

При проведении кинетических измерений спектры ЭПР регистрировались в виде первой производной на самописце ЭПП-09 через каждые 30 сек. Возможные изменения коэффициента усиления спектрометра учитывались при этом при помощи стандартного сигнала от эталона, который регистрировался в процессе опыта наряду с сигналом от образца. В качестве эталона для контроля коэффициента усиления использовался монокристалл парамагнитной соли $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, спектр которого при определенной ориентации в магнитном поле не перекрывается со спектрами исследовавшихся радикалов. Определение абсолютных концентраций радикалов в образце производилось путем сравнения интенсивностей сигналов ЭПР от образца и от эталона с известным количеством парамагнитных частиц, который помещался в резонатор взамен образца. Интенсивность сигналов определялась при помощи двойного интегрирования производной линии поглощения. В качестве эталонов для измерения концентраций применялись монокристаллы $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ весом ~ 1 мг. При расчете концентраций температура Кюри для радикалов в полиэтилене и для $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ полагалась равной 0° К. Для того чтобы избежать насыщения сигнала от образца, уровень сверхвысокочастотной мощности выбирали достаточно низким.

Поглощенная в палиэтилене энергия определялась путем измерения силы электронного тока, падающего на образец. Тормозная способность электронов в полиэтилене для энергии электронов 1,6 мэв принималась равной 1,91 мэв/г/см². Она получена из известной тормозной способности для воды (1,85 мэв/г/см²) с учетом различия в отношении заряда к массе для атомов С и О. Радиационный выход радикалов G измерялся в числе радикалов, образованных на 100 эВ поглощенной энергии. Полная погрешность в определении радиационного выхода составляет по нашим оценкам 20–30 %. Исследуемые образцы изготавливались в виде таблеток диаметром 3 или 5 мм и толщиной ~ 2 мм и вводились в резонатор на конце термопары. Расфокусировка пучка электронов обеспечивала постоянство силы электронного тока во времени и равномерность распределения дозы по образцу. Обдув таблетки в резонаторе струей азота или воздуха позволял поддерживать температуру образца в пределах от +150 до -180° с точностью $\sim 1^\circ$.

Все количественные кинетические измерения выполнены в настоящей работе на образцах гранулированного полиэтилена высокого давления. Качественные наблюдения за поведением радикалов проведены на 14 различных образцах, в числе которых были 5 образцов полиэтилена высокого давления, 1 образец полиэтилена высокого давления с техническим стабилизатором, 5 образцов полиэтилена низкого давления, 2 образца радиационного полиэтилена и 1 образец полиметилена.

Результаты эксперимента

Проведенные нами наблюдения спектра ЭПР полиэтилена высокого давления непосредственно в процессе облучения образца показали следующее. При низких температурах (от 0 до -100°) облучение приводит к появлению радикала (I) (рис. 1, а). При высоких температурах (около $+50^{\circ}$) наблюдается спектр радикала (II) (рис. 2, б). В обоих случаях

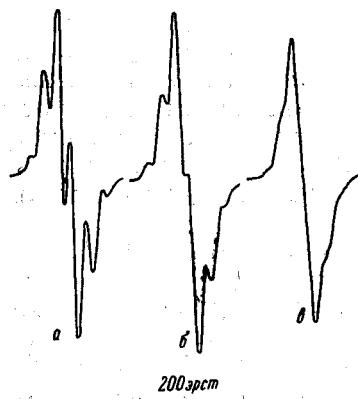


Рис. 1

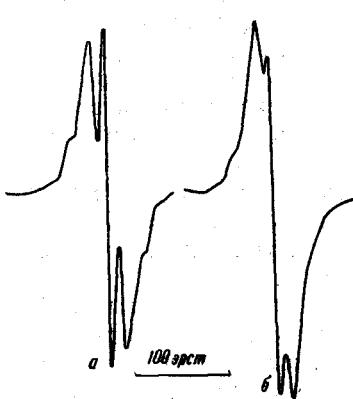


Рис. 2

Рис. 1. Изменение вида спектра ЭПР по мере облучения полимера при -95° .

Спектры а, б и в сняты в соответствующих точках кривой, приведенной на рис. 3

Рис. 2. Спектр ЭПР облученного полимера

а — при -90° ; б — при $+70^{\circ}$

вид спектров ЭПР не меняется после прекращения облучения. В области температур вблизи комнатной наблюдается картина, являющаяся наложением спектров радикалов (I) и (II). Интенсивный сигнал радикала (I) удается зарегистрировать лишь в начальный период облучения. После прекращения облучения сигнал от радикала (I) слабеет и наблюдается спектр радикала (II). Спектр радикала (II) мы наблюдали также после прогрева образца, облученного при низкой температуре (рис. 2, а). Интересно отметить, что сверхтонкая структура спектра в этом случае разрешена лучше, чем в случае облучения при высокой температуре.

Накопление радикалов при низких температурах. Кинетика накопления радикалов регистрировалась при температурах -16 , -45 , -68 и -95° и мощности дозы излучения около $0,5 \text{ Mrad/sec}$ при обдуве образца струей азота. Максимальные полные дозы, сообщенные образцу, достигали 1000 Mrad . Наблюдение за формой сигнала ЭПР показало, что по ходу облучения вид спектра меняется: вначале наблюдается характерный спектр радикала (I), а затем компоненты сверхтонкой структуры начинают уширяться и при достаточно больших дозах структура спектра почти полностью смазывается (рис. 1, а, б, в). На рис. 3 приведена кривая роста амплитуды h первой производной сигнала ЭПР в процессе облучения при температуре -95° .

Несмотря на то, что форма сигнала изменяется, эта кривая достаточно хорошо передает ход нарастания концентрации радикалов в образце. Двойное интегрирование сигнала ЭПР в начале и конце облучения показывает, что максимальная поправка, связанная с изменением формы сигнала, не превышает 10%. Как видно из рисунка, накопление радикалов до дозы ~ 10 Мрад идет линейно, а при больших дозах сильно замедляется. При дозе 640 Мрад и температуре -95° накапливается $2,5 \cdot 10^{20}$ радикалов в грамме полиэтилена (0,6% от числа CH_2 -групп). После прекращения облучения концентрация радикалов при этой температуре заметно не падает в течение десятков минут.

Кривые накопления радикалов при других температурах имеют качественно такой же характер, как и кривая, приведенная на рис. 3, однако при более высоких температурах накапливаются меньшие концентрации радикалов. Так, при дозе 640 Мрад концентрация радикалов, достигнутая при -16° , оказалась примерно втрое меньше, чем при -95° .

Варьирование мощности дозы излучения в пределах от 0,1 до 0,5 Мрад/сек показало, что при температурах около -100° ход кривой накопления практически не зависит от мощности дозы.

На рис. 4 показан начальный участок кривой накопления радикала (I), снятый при температуре -81° и мощности дозы около $1,5 \cdot 10^4$ Мрад/сек.

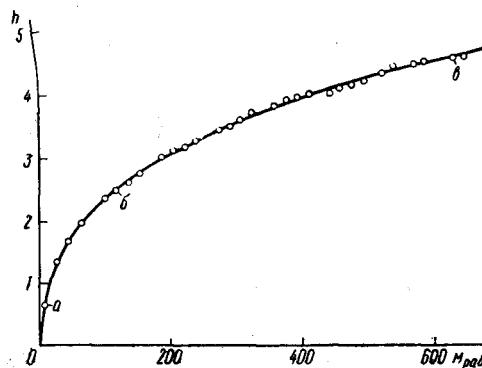


Рис. 3. Рост амплитуды h первой производной сигнала ЭПР в процессе облучения при -95°

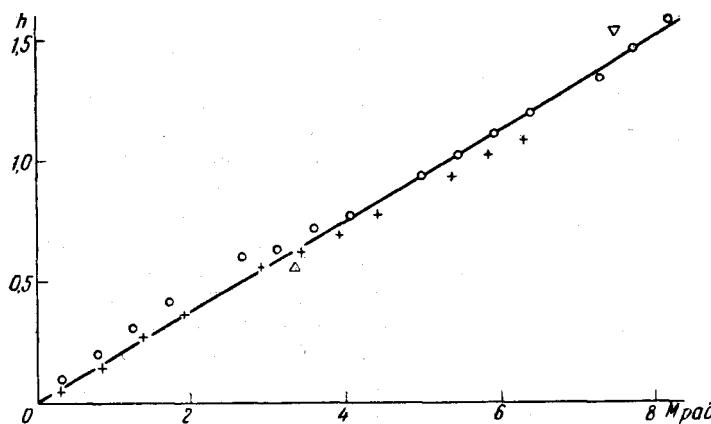


Рис. 4. Начальный участок кривой накопления радикалов при -81°

Точки, обозначенные на рисунке различными знаками, получены в различных опытах. Из этих данных был найден радиационный выход радикала (I) $G_1 = 2,9 \pm 0,6$ радикалов на 100 эв.

Накопление радикалов при высоких температурах. На рис. 5 приведена кривая накопления радикалов в полиэтилене, обдуваемом воздухом, при температуре $+50^\circ$ и мощности дозы 0,25 Мрад/сек. При дозах примерно до 100 Мрад в этих условиях наблюдается характерный спектр радикалов (II) (рис. 2, б), однако при больших

дозах структура спектра начинает заметно смазываться. Несмотря на некоторые изменения формы сигнала ЭПР, измерения амплитуды сигнала h , как и в случае низких температур, позволяют изучить ход накопления радикалов.

Кинетика накопления радикалов носит качественно такой же характер, как и при низких температурах, однако в случае высоких температур образуется значительно меньшее количество радикалов. При дозе 550 Мрад

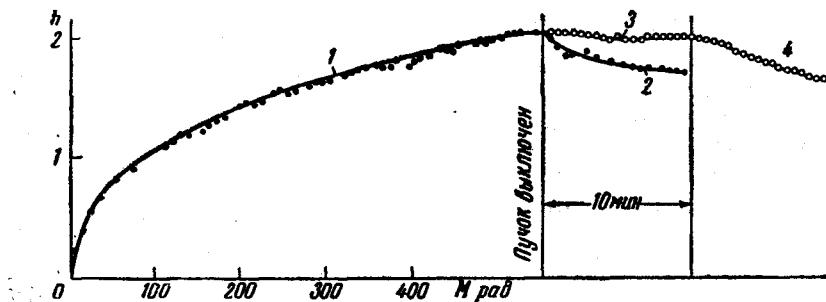


Рис. 5. Поведение радикалов в полиэтилене при +50°:

1 и 2—накопление и спад радикалов при облучении на воздухе, 3 и 4—поведение радикалов после облучения в вакууме при хранении образца в вакууме (3) и на воздухе (4)

и температуре +50° накапливается около 10^{19} радикалов в грамме полиэтилена. Радиационный выход радикалов (II), определенный при температуре +50° и мощности дозы 0,1 Мрад/сек из начального участка кривой накопления, составляет $G_{II} = 0,16$ радикалов на 100 эв.

На рис. 5 показано, что на воздухе после прекращения облучения происходит уменьшение концентрации радикалов (кривая 2). Контрольный опыт с образцом, облученным в вакууме дозой 450 Мрад, показал, что после прекращения облучения концентрация радикалов практически не падает, если образец находится в вакууме (кривая 3, начальные концентрации радикалов в образцах, облученных на воздухе и в вакууме, условно приняты одинаковыми). Если открыть доступ воздуха к образцу, происходит падение концентрации радикалов (кривая 4).

Поведение радикалов в предварительно облученных образцах. В опытах, которые описываются в настоящем разделе, использовались образцы, предварительно облученные некоторой дозой D_0 и затем прогретые при температуре около +120° до полного исчезновения радикалов. Вид спектров ЭПР, полученных после облучения таких образцов дозой $D \ll D_0$, существенно зависит от величины дозы предварительного облучения D_0 . При $D_0 \leq 100$ Мрад наблюдается характерный спектр радикала (I) при низких температурах и радикала (II) при высоких. При больших D_0 сверхтонкая структура спектров смазывается и почти полностью исчезает при $D_0 \approx 500$ Мрад.

Опыты показали, что предварительное облучение слабо влияет на кинетику накопления радикалов при низких температурах. Наоборот, при высоких температурах кинетика накопления меняется существенно. На рис. 6 приведены кривые накопления радикалов в исходном необлученном и предварительно облученном образцах. Как видно из рисунка, предварительное облучение сильно увеличивает радиационный выход радикалов на начальной стадии облучения. Следующим контрольным опытом было показано, что предварительный прогрев образца до расплавления не влияет на кинетику накопления радикалов при высоких температурах. Таким образом, изменение кинетики накопления целиком обусловлено влиянием предварительного облучения.

Для того чтобы количественно охарактеризовать влияние предварительного облучения на кинетику образования радикалов при высоких

температурах, были поставлены две серии опытов. В первой серии опытов определялась зависимость радиационного выхода радикалов при температуре $+50^\circ$ от дозы предварительного облучения D_0 , которая сообщалась образцу при $T = +50^\circ$ (кривая G на рис. 7). Радиационный выход определялся из начального линейного участка кривой накопления, которая снималась до дозы $D \ll D_0$. Как видно из рис. 7, радиационный выход G

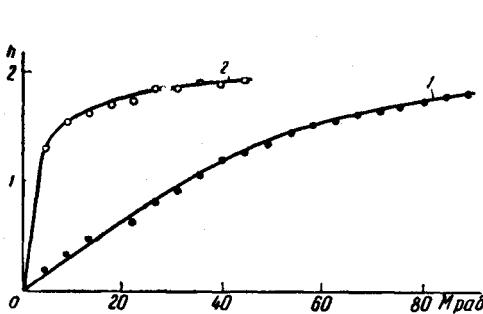


Рис. 6

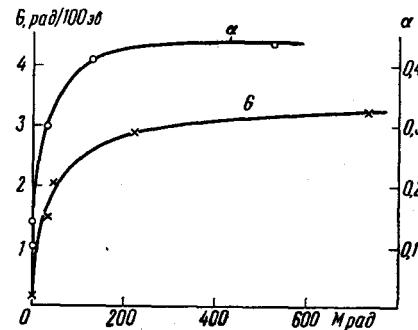


Рис. 7

Рис. 6. Накопление радикалов при $+80^\circ$:1 — в исходном образце; 2 — в образце, предварительно облученном дозой 100 мрад и прогретом при $+120^\circ$.Рис. 7. Зависимость радиационного выхода радикалов G при $+50^\circ$ и величины α от дозы предварительного облучения

растет с D_0 , приближаясь к $G = 3,2$ радикала на 100 зв. Во второй серии опытов предварительное облучение проводилось при -40° . После прогрева до $+120^\circ$ эти образцы облучались при -40° дозой 3 Мрад и затем нагревались до $+40^\circ$. При этом часть накопленных при -40° радикалов рекомбинировала, и оставался лишь устойчивый радикал (II).

В опыте измерялось отношение α числа радикалов, стабильных при высокой температуре, к числу радикалов, образованных при низкой температуре. Результаты опытов, приведенные на рис. 7 (кривая а), показывают, что α растет с D_0 примерно так же, как G , асимптотически приближаясь к постоянной величине. Интересно отметить, что α стремится к величине 0,4, а не к 1, т. е. при самых больших D_0 часть радикалов при размораживании образца рекомбинирует.

Наблюдение рекомбинации радикалов при высоких температурах показало, что стабильность радикалов (II) сильно возрастает с ростом дозы предварительного облучения. В опытах, выполненных в вакууме, было найдено, что в образцах, облученных небольшой дозой при комнатной температуре, прогрев при температуре $+95^\circ$ в течение нескольких минут приводит к полному исчезновению радикалов, тогда как в образце, получившем дозу около 1000 Мрад, радикалы не рекомбинируют полностью даже при нагреве до $+160^\circ$. В то же время опыты показали, что предварительное облучение существенно не влияет на устойчивость радикала (I).

Опыты с разными образцами полиэтилена. Во всех опытах с разными образцами полиэтилена мы наблюдали качественно одинаковую картину: облучение при низкой температуре приводит к появлению радикала (I); при нагреве образца в некотором интервале температур спектр радикала (I) исчезает и наблюдается спектр радикала (II). В то же время в этих опытах было обнаружено, что стабильность радикала (I) в различных образцах различна. Для качественного сопоставления стабильности радикала (I) в различных образцах полиэтилена мы проводили регистрацию спектров ЭПР после облучения образцов на воздухе

дозой около 3 Mrad при температуре +25°. Критерием стабильности радикала (I) служила возможность наблюдать его спектр в этих условиях.

В образцах, имеющих низкую степень кристалличности (полиэтилен высокого давления), в этих условиях наблюдается спектр радикала (II) с небольшой примесью спектра (I), которая быстро исчезает. В высоко-кристаллических образцах (полиэтилен низкого давления и полиметилен) наблюдается спектр радикала (I), интенсивность которого во времени не падает или падает незначительно. Быстрая рекомбинация радикалов (I) происходит в полиэтилене низкого давления при температурах +40—60°, а в полиметилене при +70°.

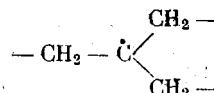
Поскольку все исследованные нами образцы представляли собой порошки, а низкокристаллические образцы — гранулы, мы поставили дополнительные опыты, имеющие целью установить, не влияет ли степень дисперсности образца на стабильность радикалов. Оказалось, что сплавление порошка в вакууме и перевод гранул в порошок путем растворения в гептане с последующим осаждением метиловым спиртом и тщательной просушкой в вакууме не влияет существенным образом на стабильность радикалов (I). В то же время при использовании в качестве растворителя бензола было обнаружено, что остатки бензола в полиэтилене высокого давления значительно повышают стабильность радикала (I). В связи с этим интересно отметить, что в образце полиэтилена высокого давления с добавкой технического стабилизатора радикалы также оказались весьма устойчивыми. При исследовании радиационного полиэтилена мы обнаружили, что на стабильность радикала (I) влияло давление, под которым прессовались применившиеся в опыте таблетки. В исходном, неспрессованном полиэтилене, который имел вид творожистой массы, радикалы (I) оказались более стабильными (при +25° наблюдался спектр (I)), чем в образце, спрессованном под давлением около 30 атм, и имевшем вид полупрозрачной пластмассы (при +25° наблюдается только спектр (II)).

Обсуждение результатов

Природа радикалов. В настоящее время можно считать установленным [8, 9], что радикал (I) является алкильным радикалом — $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$. Природа радикала (II), однако, продолжает оставаться предметом обсуждений [8, 10].

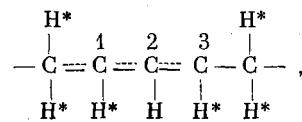
Обнаруженное нами резкое увеличение радиационного выхода радикала (II) после предварительного облучения, очевидно, означает, что радикал (II) локализуется у тех изменений идеальной цепочки полиэтилена, которые накапливаются по мере облучения и обладают способностью стабилизировать свободную валентность. Это заключение позволяет рассмотреть вопрос о природе радикала (II) более детально. Структура радикала (II) должна объяснить следующие его особенности: 1) изменение четности и уменьшение величины сверхтонкого расщепления спектра ЭПР примерно вдвое по сравнению с радикалом (I); 2) более высокую, по сравнению с радикалом (I), стабильность; 3) влияние предварительного облучения на скорость накопления радикала (II).

Высказанная в работе [8] гипотеза об образовании водородного мостика между соседними цепочками полиэтилена позволяет объяснить особенности спектра ЭПР радикала (II), но не может объяснить влияния предварительного облучения на кинетику накопления. В работе [10] сделано предположение, что радикал типа (II) образуется при стабилизации свободной валентности на третичном атоме С и имеет структуру



Спектр этого радикала должен иметь нечетное число компонентов, однако уменьшение величины сверхтонкого расщепления вдвое по сравнению с радикалом (I) вряд ли поддается объяснению. Против этого предположения о стабилизации свободной валентности на третичных атомах С можно выдвинуть также следующее возражение. Известно [14], что в полиэтилене высокого давления уже до облучения имеется значительная (2–3%) концентрация третичных атомов С. Поэтому дополнительные третичные атомы С, возникающие вследствие спшивания в процессе облучения, не должны были бы так существенно повлиять на кинетику накопления радикала (II).

Основные свойства радикала (II) можно, как нам кажется, удовлетворительно объяснить, приписав ему структуру радикала аллильного типа — $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2$. Образование такого радикала требует наличия трансваниленовых двойных связей, концентрация которых, как известно [1, 2, 4], возрастает при облучении полиэтилена. Это обстоятельство позволяет объяснить увеличение радиационного выхода радикала (II) после предварительного облучения образца. С другой стороны, предположение об образовании радикала аллильного типа дает возможность объяснить особенности спектра ЭПР радикала (II). Из экспериментальных и теоретических работ по спектрам ЭПР радикалов аллильного типа [9, 15] известно, что в аллильном радикале, которому в полиэтилене следует приписать структуру:



неспаренный электрон распределен симметрично между атомами углерода 1 и 3, а его плотность на атоме 2 мала. Атом Н, связанный с атомом углерода 2, практически не участвует в сверхтонком расщеплении спектра. С неспаренным электроном взаимодействуют шесть атомов Н, отмеченных звездочками, что приводит к нечетному характеру спектра (7 компонентов сверхтонкой структуры, если все атомы Н эквивалентны). В то же время распределение неспаренного электрона между атомами 1 и 3 приводит к уменьшению величины сверхтонкого расщепления примерно вдвое по сравнению с расщеплением в радикалах алкильного типа. В дальнейшем при обсуждении результатов мы будем принимать, что радикал (II) является радикалом аллильного типа.

Как отмечалось выше, при достаточно больших дозах излучения, со общенных образцу, сверхтонкая структура спектров радикалов (I) и (II) начинает смазываться. Это искажение спектров вряд ли связано с увеличением спин-спинового уширения за счет увеличения концентрации радикалов, поскольку такая же смазанная сверхтонкая структура наблюдается в предварительно облученных образцах при достаточно низких концентрациях радикалов. По-видимому, главной причиной искажения спектров является изменение по мере облучения структуры полиэтилена (спшивание, образование двойных связей, деструкция), в результате чего наряду с радикалом типа (I) или (II) возникает значительное количество радикалов других типов. С другой стороны, искажение решетки (например, изменение валентных углов) также может привести к смазыванию сверхтонкой структуры.

Механизм образования и кинетика накопления радикалов. Наблюдение устойчивого радикала (I) при низких температурах, а также возможность зарегистрировать его спектр в процессе облучения при комнатной температуре показывает, что разрыв С—Н-связи с образованием радикала (I) является первичным радиационно-химическим актом. Образование этого радикала происходит, по-види-

мому, и при температурах выше комнатной, однако из-за малого времени жизни стационарные концентрации радикалов (I) при облучении в этих условиях оказываются недостаточными для регистрации их спектра.

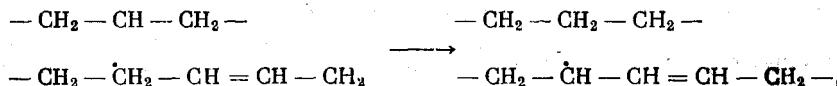
Возникающие при разрыве С—Н-связи атомы водорода обладают, очевидно, очень малыми временами жизни, поскольку даже при облучении вблизи температуры жидкого азота нам не удалось зарегистрировать линий атомарного водорода. Исчезновение атомов Н происходит, по-видимому, главным образом вследствие взаимодействия атома Н с молекулой полизтилена с образованием радикала (I) и молекулы Н₂. Роль реакций рекомбинации атома Н с радикалами и взаимодействие с двойными связями, вероятно, несущественная на начальных стадиях облучения, должна возрастать по мере накопления радикалов и двойных связей.

Интересной особенностью кинетики накопления радикалов при низких температурах является сильное замедление скорости накопления при не очень высоких концентрациях радикалов. Это замедление, очевидно, не связано с рекомбинацией уже образованных радикалов, поскольку после прекращения облучения не уменьшается их концентрация.

В то же время если предположить, что рекомбинировать могут лишь два радикала, расположенные в непосредственном соседстве, можно было бы ожидать линейного хода накопления радикалов до более высоких концентраций.

Причиной замедления скорости накопления может служить реакция рекомбинации атома Н с радикалом, вероятность которой возрастает по мере накопления радикалов. С другой стороны, не исключено, что наличие радикалов существенным образом влияет на механизм радиационно-химических процессов, делая более вероятным отщепление атома водорода рядом с уже существующим радикалом с последующей рекомбинацией двух расположенных по соседству радикалов. На возможность такого рода процессов впервые указано в работе [16].

Предварительным условием образования радикала аллильного типа является наличие двойной связи. Нам представляется, что радикал аллильного типа образуется при взаимодействии полученного в первичном акте алкильного радикала с двойной связью по реакции:



которая протекает при достаточно высоких температурах, когда радикал (I) приобретает подвижность. Параллельно с этой реакцией протекают также реакции рекомбинации радикалов, поэтому радиационный выход радикалов (II) оказывается небольшим. Предварительное облучение образца, создавая повышенные концентрации двойных связей, увеличивает вероятность реакции алкильного радикала с двойной связью и приводит к росту величин G и a. При достаточно больших дозах предварительного облучения практически все радикалы, образующиеся в первичном акте, «захватываются» при высокой температуре двойными связями, не успевая рекомбинировать, и радиационный выход радикалов оказывается близким к радиационному выходу при —80°.

Все сказанное не исключает возможности образования аллильного радикала в первичном акте в результате отщепления атома водорода рядом с двойной связью. Для того чтобы такой процесс мог играть существенную роль, необходимо, однако, чтобы вероятность отрыва атома Н рядом с двойной связью значительно превышала вероятность отрыва в метиленовой группе, так как концентрация этих групп даже в сильно облученных (несколько сотен Мрад) образцах примерно на два порядка больше концентрации двойных связей.

Замедление скорости накопления аллильных радикалов происходит при концентрациях примерно на порядок меньших, чем при накоплении алкильных радикалов. Падение концентрации радикалов (II) после прекращения облучения на воздухе и отсутствие спада в вакууме указывают, что радикалы (II) гибнут в этих условиях за счет взаимодействия с кислородом. Этот процесс, по крайней мере частично, может объяснить сильное замедление скорости накопления радикалов. Другой, по-видимому, более существенной причиной замедления является намечающаяся при достаточно больших дозах облучения тенденция к насыщению концентраций двойных связей [2, 4, 20].

Механизм рекомбинации и роль радикалов в процессе сшивания. Процесс рекомбинации происходит при встрече двух радикалов и предполагает возможность перемещения свободной валентности. Перемещение свободной валентности в твердом веществе может осуществляться двумя путями: 1) вследствие перемещения молекул или частей молекул, содержащих свободную валентность друг относительно друга; 2) через миграцию свободной валентности по веществу. В случае полиэтилена миграцию можно представить себе как «перескок» атома Н к свободной валентности от ближайших CH_2 -групп.

Быстрая рекомбинация радикалов (II) происходит при температурах, близких к температуре плавления полиэтилена и, по-видимому, осуществляется благодаря перемещениям полимерных цепочек. Факт увеличения стабильности радикала (II) в предварительно облученных образцах хорошо согласуется с этим предположением: облучение приводит к спиванию полимерных молекул и ограничивает свободу их относительного перемещения, уменьшая тем самым возможность рекомбинации радикалов.

Для объяснения значительно меньшей устойчивости радикала (I) естественно предположить возможность сравнительно легкой миграции валентности в случае радикалов алкильного типа. Такое предположение высказывалось во многих работах [1, 2, 4, 5] при обсуждении механизма радиационно-химических процессов в полиэтилене. Оно позволяет понять, почему аллильный радикал более устойчив. Рекомбинация аллильного радикала через миграцию валентности должна быть сильно затруднена, так как этот процесс предполагает в качестве первого акта превращение аллильного радикала в алкильный, что сопряжено с затратой значительной энергии ($\sim 15\text{--}20$ ккал/моль).

Предположение о решающей роли миграции в процессе рекомбинации алкильного радикала подтверждается тем обстоятельством, что в предварительно облученных образцах полиэтилена этот радикал так же неустойчив, как и в исходных образцах. Предварительное облучение приводит к ограничению возможности относительного перемещения полимерных цепей, но, по-видимому, существенно не влияет на возможность миграции валентности.

Приведенные соображения о двух различных механизмах рекомбинации радикалов не учитывают всего многообразия свойств полиэтилена и не могут считаться однозначно доказанными. Согласно данным по ядерному резонансу [17–19], в аморфной фазе полиэтилена имеется значительно большая свобода молекулярного движения, чем в кристаллической. Это означает, что устойчивость радикала может существенно зависеть от того, в какой фазе он образовался. С другой стороны, из тех же данных известно, что при температурах, близких к комнатной, аморфная фаза полиэтилена высокого давления обладает свойствами вязкой жидкости, а решетка кристаллитов тоже не является идеально жесткой. Поэтому уже при комнатной температуре не исключена возможность рекомбинации радикалов за счет относительного перемещения полимерных цепей, особенно в аморфной части полиэтилена.

Полученные нами данные о зависимости устойчивости радикала (I) от степени кристалличности полиэтилена находятся в качественном со-

гласии с результатами работ [20, 21], в которых получены экспериментальные данные, показывающие, что время жизни радикалов зависит от физического состояния полиэтилена. Увеличение стабильности радикалов при повышении кристалличности полиэтилена естественно связать с уменьшением свободы движения сегментов молекул в высококристаллическом полиэтилене. Ограничение свободы этого движения должно, как нам кажется, существенно повлиять не только на механизм рекомбинации, связанной с перемещением полимерных цепочек друг относительно друга, но и на возможность миграции свободной валентности. Возможность движения сегментов молекул должна создавать более благоприятные условия для атаки свободной валентностью окружающих С—Н-связей и облегчить переход тетраэдрической конфигурации связей молекулы в плоскую конфигурацию связей алкильного радикала. Нам представляется, что детальное исследование влияния различных физико-химических факторов (степень кристалличности, степень спирности, наличие примесей, давление прессования образцов и т. д.) на время жизни радикалов с параллельным наблюдением протонного резонанса могло бы дать более однозначные сведения о механизмах рекомбинации радикалов в полиэтилене.

Можно было бы предположить, что рекомбинация радикалов в полиэтилене будет приводить главным образом к спшиванию молекул полимера и к образованию двойных связей. Однако в литературе имеются указания, что двойные связи образуются в основном в результате отщепления молекулярного водорода в первичном радиационно-химическом акте и что лишь спшивание происходит за счет рекомбинации накопленных радикалов [20]. Поскольку для образования одной поперечной связи требуются два радикала, можно ожидать, что радиационный выход радикалов будет равен удвоенному выходу поперечных связей или будет несколько превышать эту величину, так как радикалы могут частично расходоваться на образование связей внутри одной молекулы (циклизация) или на образование двойных связей.

Как известно [6, 20, 22, 23], эффективность процесса спшивания зависит от температуры, при которой производится облучение полиэтилена. Согласно данным, приведенным в работе [23], радиационный выход поперечных связей при температуре -80° несколько превышает $G = 1$, а из данных работы [20] при той же температуре $G = 1,5$. Эти результаты находятся в хорошем согласии с найденным нами значением $G(R) = 2,9$ при температуре -80° . Было бы, однако, мало обоснованным пытаться делать более детальные выводы на основе сопоставления этих величин. Существующие методы определения числа поперечных связей содержат большие неопределенности, о чем свидетельствует, в частности, значительный разброс экспериментальных данных [24]. Однако из одного лишь факта, что радиационный выход радикалов соизмерим с радиационным выходом поперечных связей, с несомненностью следует, что последующая рекомбинация этих накопленных радикалов должна играть весьма существенную, если не решающую, роль в процессе спшивания полиэтилена под действием ионизирующего излучения.

В заключение авторы считают своим приятным долгом поблагодарить И. И. Чхеидзе за изготовление эталонов для измерений на спектрометре ЭПР. Авторы признательны В. А. Сергееву и В. Л. Карпову, любезно предоставившим для наших опытов полиметилен и образцы полиэтилена.

Выводы

1. При облучении полиэтилена наблюдаются радикалы двух типов — алкильного (I) и аллильного (II).
2. Различие устойчивости радикалов (I) и (II) свидетельствует о различии механизмов их рекомбинации и может служить указанием на возможность легкой миграции валентности в случае алкильного радикала (I).

3. Устойчивость радикала (I) увеличивается с ростом степени кристалличности полиэтилена, что можно связать с уменьшением свободы молекулярных движений в высококристаллических образцах.

4. Рекомбинация накопленных при облучении радикалов должна играть существенную роль в спивании полиэтилена.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 V 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. M. Dole, C. D. Keeling, D. G. Rose, J. Amer. Chem. Soc., **76**, 4304, 1954.
2. Н. А. Словохотова, В. Л. Карпов, Сб. работ по радиационной химии АН СССР, 1955, стр. 196.
3. A. Chapigo, J. Chim. Phys., **52**, 246, 1955.
4. A. A. Miller, E. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem. **60**, 599, 1956.
5. R. W. Pearson, J. Polymer Sci. **25**, 189, 1957.
6. И. Н. Шэн-Кан, А. Н. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, **122**, 254, 1958.
7. J. Weiss, J. Polymer Sci., **29**, 425, 1958.
8. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов и др., Докл. АН СССР, **122**, 1053, 1958.
9. B. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., **28**, 1169, 1958.
10. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., **54**, 1291, 1958.
11. Ю. Н. Молин, А. Т. Коритский и др., Докл. АН СССР, **123**, 882, 1958.
12. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, № 1, 92, 1959.
13. Радиационная дозиметрия, под ред. Дж. Хайна и Г. Браунелла, Изд. ин. лит., 1958, стр. 92.
14. R. A. V. Raff, J. B. Alison, Polyethylene, New York, London, 1956.
15. H. Mc Connell, D. B. Chesnut, J. Chem. Phys., **28**, 107, 1958.
16. В. Л. Тальрозе, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 369.
17. C. W. Wilson, G. E. Raké, J. Chem. Phys., **27**, 115, 1957.
18. R. C. Rempe, H. E. Weaver, R. H. Sands, R. L. Miller, J. Appl. Phys., **28**, 1082, 1957.
19. W. P. Slichter, D. W. Mc Call, J. Polymer Sci. **25**, 230, 1957.
20. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, J. Polymer Sci., **32**, 257, 1958.
21. E. J. Lawton, R. S. Powell, J. S. Balwit, J. Polymer Sci., **32**, 277, 1958.
22. R. M. Black, Nature, **178**, 305, 1956.
23. A. Charlesby, W. H. T. Davison, Chem. and Ind., № 8, 232, 1957.
24. W. F. Busse, G. H. Bowers, J. Polymer Sci., **31**, 252, 1958.

ELECTRONIC RESONANCE STUDY OF THE RADICALS FORMED IN THE FAST ELECTRON IRRADIATION OF POLYETHYLENE

A.T. Koritskiy, Yu. N. Molin, V.N. Shamshev, N.Ya. Buben, V.V. Voevodskii

Summary

The EPR method has been employed to study the processes of formation and conversion of radicals in polyethylene under the action of fast electrons. Two types of radicals of different stabilities are observed during the irradiation. The kinetics of radical accumulation have been studied at various temperatures. Preliminary irradiation has been found to influence the accumulation rate and stability of one of the radicals. The radiation yield of the radicals has been determined from the initial portion of the accumulation curve. The radicals have been found to possess different stabilities in polyethylene specimens of differing physico-chemical properties. On the basis of the results obtained the problem has been examined of the nature of the radicals and of the ways of their formation. The mechanism of radical recombination and the part played by the radicals in the cross linkage of polyethylene have been discussed.