

АНИЗОТРОПИЯ СВЕРХТОНКОГО РАСПЩЕПЛЕНИЯ  
В СПЕКТРАХ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА  
ОБЛУЧЕННЫХ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ

А. Г. Киселев, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин

Для выяснения путей радиационно-химических превращений в полимерах при их облучении большое значение имеет установление природы образующихся радикалов, как первичных, так и вторичных. Использование явления электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) позволило в ряде случаев получить ценные сведения о возможной структуре этих радикалов. Большая работа в этом направлении была проделана для полиэтилена группой Воеводского, в Институте химической физики АН СССР [1]. Установлено, что облучение полиэтилена при азотной и комнатной температурах ведет в конечном счете к образованию различных радикалов. Спектр ЭПР облученного при  $77^{\circ}\text{K}$  полиэтилена состоит из шести компонент с расщеплением  $\sim 30 \text{ э}$ , в то время как облучение при комнатной температуре и выше приводит к спектру из семи компонент с расщеплением  $\sim 14 \text{ э}$ . Считается, что шестикомпонентный спектр принадлежит алкильному радикалу [1, 2, 7]. Структура радикала, имеющего семикомпонентный спектр ЭПР, точно не известна. Предположение о возможном образовании аллильного радикала встречается со следующей трудностью. Необходимо предположить, что возможна свободная миграция неспаренного электрона вдоль полимерной цепи [1], связанная с миграцией водорода.

Интерпретация спектров основана, главным образом, на числе компонент сверхтонкой структуры. Из-за конечной ширины линии, обусловленной дипольным взаимодействием неспаренного электрона с протонами, компоненты сверхтонкой структуры часто плохо разрешены. Это создает некоторые трудности в расшифровке спектров. Однако если даже компоненты сверхтонкой структуры разрешены, на основании числа компонент часто нельзя сделать вывод о структуре радикала, так как разные радикалы могут дать одинаковое число компонент, а соотношение интенсивностей из-за частичного перекрытия компонент проверить трудно.

Полезную информацию о строении радикала могут дать дипольные взаимодействия неспаренного электрона с ближайшими протонами, которые в монокристалле не усредняются до нуля и должны приводить к сдвигу компонент сверхтонкой структуры, зависящему от ориентации образца в магнитном поле. Эффект должен быть также заметен и в сильно вытянутых образцах полимеров. С этой целью нами исследовались спектры ЭПР облученных ориентированных полимеров. В полиэтилене и политетрафторэтилене удалось наблюдать сильную зависимость спектров от ориентации образца в магнитном поле<sup>1</sup>. Оказалось, что для полиэтилена, облученного при  $77^{\circ}\text{K}$ , изменения спектра хорошо согласуются с теорией для алкильного радикала. Для полиэтилена, облученного при

<sup>1</sup> Впервые признаки такой анизотропии наблюдались для полиэтилена авторами вместе с группой Воеводского в 1957 г.

~300° К, удалось получить дополнительное дублетное расщепление всех семи компонент спектра, что может являться серьезным аргументом в пользу предположения об образовании аллильного радикала.

### Методика эксперимента

Спектры ЭПР получались при помощи спектрометра на частоте 9000 мгц с высокочастотной модуляцией магнитного поля и записью при помощи самописца. Записывалась первая производная кривой поглощения.

Ориентация полиэтилена достигалась холодной вытяжкой лент сечением 2 × 15 мм<sup>2</sup>. Отношение сечений исходной и растянутой лент (степень вытяжки) равнялось четырем. Остальные материалы растягивались при нагревании (тэфлон до 300°, поливинилхлорид до 72°, полиметилметакрилат до 140°). Из ориентированных лент полиэтилена вырубались круглые шайбы и диски диаметром 5—6 мм, из которых набирался цилиндр, так что оси вытяжки были параллельны. Степень вытяжки тefлона равнялась двум, полиметилметакрилата — тоже двум и поливинилхорида ~2,2.

Радикалы в полимерах создавались облучением в реакторе и β-излучением иглы с радиоактивным золотом Au<sup>198</sup>. Игла активировалась в реакторе. Период полураспада Au<sup>198</sup> составляет 64,6 часа. Средняя энергия электронов 0,331 МэВ. Облучение в реакторе производилось в откаченных до 0,1 мм рт. ст. кварцевых ампулах, электронами — непосредственно в жидким азоте.

Низкая температура при измерениях создавалась струей холодного газообразного азота, вводимой непосредственно в резонатор, что позволяло получить температуру до -100°.

### Теория

В случае сильных полей (эффект Пашена — Бака) спин-гамильтониан  $\hat{H}$  неспаренного электрона, находящегося во внешнем поле  $H_{\text{вн}}$  и в поле соседних протонов, имеет вид:

$$\hat{H} = g_e \beta_B \hat{S}_Z \{ H_{\text{вн}} + \sum_i [A_i + B_i(\theta) \hat{I}_{Z_i}] \}, \quad (1)$$

где

$$A_i = g_N \beta_N \frac{8\pi}{3} |\psi(r_i = 0)|^2, \quad B_i = g_N \beta_N \left\langle \frac{3 \cos^2(\hat{H} r_i) - 1}{r_i^3} \right\rangle,$$

$r_i$  — радиус-вектор между электроном и протоном водорода  $H^{(i)}$ ,  $g_e$  —  $g$ -фактор свободного электрона;  $\beta_B$  и  $\beta_N$  — магнетон Бора и ядерный магнетон;  $\hat{S}$ ,  $\hat{I}_i$  — спины электрона и  $i$ -го протона;  $\theta$  — угол между полем  $H_{\text{вн}}$  и радиусом  $r_i$ . Скобки  $\langle \rangle$  обозначают усреднение по волновой функции неспаренного электрона.

Поскольку в макроскопическом образце цепи полимерных молекул имеют всевозможные направления, зависящую от углов часть гамильтониана полезно усреднить по макроскопическому образцу. Тем самым мы получим центры линий поглощения для отдельных компонент сверхтонкой структуры.

Простое в принципе, но громоздкое усреднение приводит к следующему результату:

$$\left\langle \frac{3 \cos^2(\hat{H} r) - 1}{r^3} \right\rangle = \frac{1}{4} [3 \cos^2(\hat{H} k) - 1] \cdot [3 \cos^2(kn) - 1] \left\langle \frac{3 \cos^2(\hat{n} r) - 1}{r^2} \right\rangle, \quad (2)$$

где  $k$  — вектор вдоль оси вытяжки;  $n$  — вектор вдоль оси полимерной молекулы.

Усреднение проведено в предположении, что распределение осей полимерных цепочек аксиально симметрично относительно оси вытяжки образца.

$\cos(\hat{H}k)$ , косинус угла между направлением поля и направлением оси вытяжки будем обозначать дальше через  $\cos\gamma$ . Тогда

$$B(\theta) = B(3\cos^2\gamma - 1).$$

Если считать, что функция распределения косинуса угла между осью вытяжки и осью полимерной молекулы изображается одноосным эллипсоидом, то

$$\overline{\cos^2(\hat{k}n)} = \frac{\alpha^3}{(\alpha^3 - 1)^{3/2}} \left\{ \sqrt{\alpha^3 - 1} - \arcsin \sqrt{\frac{\alpha^3 - 1}{\alpha^3}} \right\}, \quad (3)$$

где  $\alpha$  — отношение конечной длины растянутого образца к начальной (объем считается неизменным)

$$\text{для } \alpha = 4 \overline{\cos^2(\hat{k}n)} = 0,83; \quad \frac{1}{4} \overline{(3\cos^2(\hat{k}n) - 1)} = 0,37;$$

$$\text{для } \alpha = 2 \overline{\cos^2(\hat{k}n)} = 0,63; \quad \frac{1}{4} \overline{(3\cos^2(\hat{k}n) - 1)} = 0,22,$$

т. е. составляет значительную долю от максимально возможного значения 0,5, когда оси всех молекул ориентированы параллельно.

### Результаты эксперимента и их обсуждение

а) Полиэтилен низкого давления (ПНД), облученный электронами при 77°К. Использовался промышленный ПНД, ориентированный четырехкратной холодной вытяжкой. Образец (цилиндр диаметром 6 мм, на-

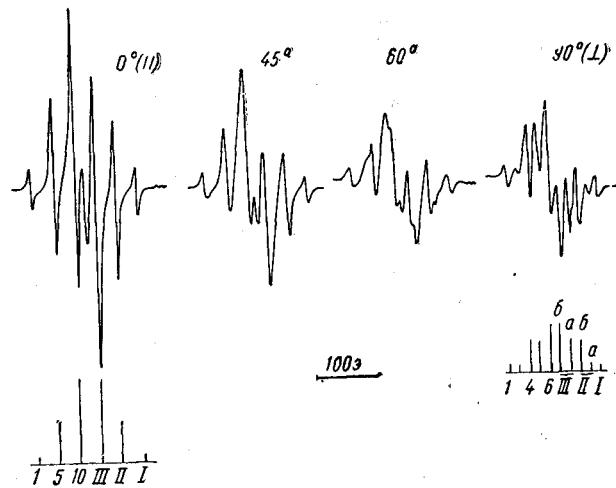


Рис. 1. Спектры ориентированного полиэтилена низкого давления (ПНД), облученного при 77°К.

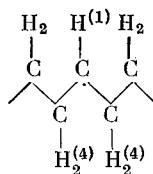
Измерения проводились при температуре —30°. Цифры у верхних графиков обозначают угол  $\gamma$  между направлением магнитного поля и осью ориентации образца. Внизу дана теоретическая схема расположения линий при  $\gamma = 0^\circ$  и  $90^\circ$ , их нумерация (римские цифры) и соотношение интенсивностей

бранный из пяти шайб) имел по оси отверстие диаметром 2 мм для введения иглы с  $\beta$ -активными золотом. Облучение проводилось в жидком азоте, доза

от электронов составляла  $\sim 0,5$  Мград. Во время записи спектров образец обдувался струей газообразного азота при температуре  $-30^\circ$ .

Спектры ЭПР (рис. 1) обнаруживают резкую зависимость от ориентации образца в магнитном поле. Изменяются относительные интенсивности линий и число компонент сверхтонкой структуры. По сравнению с изотропным полиэтиленом удалось получить гораздо более сильное разрешение линий. При  $\gamma = 0^\circ$  (ось вытяжки параллельна магнитному полю) спектр состоит из шести компонент с приблизительно равным расщеплением. В центре спектра присутствует еще одна линия, которая не укладывается в общую схему. По-видимому, это другой радикал, возможно, перекисный. Соотношение интенсивностей компонент близко к  $1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1$ . При повороте образца четыре центральные линии уширяются и затем расщепляются каждая на две. При  $\gamma = 90^\circ$  (ось вытяжки перпендикулярна направлению магнитного поля) спектр состоит из 10 компонент.

В настоящее время считается [1, 7], что облучение полиэтилена при азотной температуре приводит к образованию алкильного радикала



С целью более подробного сравнения спектра с теоретическим рассмотрим схему расположения линий спектра ЭПР алкильного радикала в анизотропном полимере. Число компонент (6 или 10) указывает на то, что в расщеплении участвуют пять протонов. Из симметрии радикала можно заключить, что четыре протона  $\text{H}^{(4)}$  являются эквивалентными.

Усредненный по ориентированному макроскопическому образцу спин-гамильтониан электрона во внешнем поле  $H_{\text{вн}}$  и в поле соседних протонов имеет вид:

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & g_e \beta_B \hat{S}_Z \left\{ H_{\text{вн}} + [A_1 + B_1 (3 \cos^2 \gamma - 1)] \hat{I}_{Z_1} + \right. \\
 & \left. + [A_4 + B_4 (3 \cos^2 \gamma - 1)] \sum_{i=1}^4 \hat{I}_{Z_{4i}} \right\}, \quad (4)
 \end{aligned}$$

где

$$A_i = g_N \beta_N \frac{8\pi}{3} |\psi(\mathbf{r}_i = 0)|^2,$$

$$B_i = g_N \beta_N \left\langle \frac{3 \cos^2(\hat{\mathbf{r}_i} \cdot \hat{\mathbf{n}}) - 1}{r_i^3} \right\rangle^{\frac{1}{4}} [3 \cos^2(\hat{\mathbf{k}} \cdot \hat{\mathbf{n}}) - 1].$$

Индекс  $i = 1$  относится к центральному протону,  $i = 4$  к одному из четырех эквивалентных протонов.

Резонансное поле

$$H_{\text{вн}} = H_0 - \{A_1 + B_1 (3 \cos^2 \gamma - 1)\} m_{I_1} - \{A_4 + B_4 (3 \cos^2 \gamma - 1)\} \sum_{i=1}^4 m_{I_{4i}},$$

где  $H_0 = \hbar\omega / g_e \beta_B$ ,  $m_{I_1}$  и  $m_{I_{4i}}$  — проекции спинов протонов на направление магнитного поля. Обозначим

$$[i] = \{A_i + B_i (3 \cos^2 \gamma - 1)\}.$$

Тогда положения компонент спектра даются следующими выражениями (после каждого выражения для  $H_{\text{вн}}$  указано, какому расположению спинов протонов соответствует это  $H_{\text{вн}}$ ):

- |     |  |  |
|-----|--|--|
| I   | $H_{\text{вн}} = H_0 - \frac{1}{2} \{ [1] + 4[4] \}$     | (1 способ $m_{I_1} + 4m_{I_4}$ )                 |
| II  | a) $H_{\text{вн}} = H_0 - \frac{1}{2} \{ -[1] + 4[4] \}$ | (1 способ: $-m_{I_1} + 4m_{I_4}$ )               |
|     | b) $H_{\text{вн}} = H_0 - \frac{1}{2} \{ [1] + 2[4] \}$  | (4 способа: $m_{I_1} - m_{I_4} + 3m_{I_4}$ ) (5) |
| III | a) $H_{\text{вн}} = H_0 - \frac{1}{2} \{ -[1] + 2[4] \}$ | (4 способа: $-m_{I_1} - m_{I_4} + 3m_{I_4}$ )    |
|     | b) $H_{\text{вн}} = H_0 - \frac{1}{2} [1]$               | (6 способов; $m_{I_1} - 2m_{I_4} + 2m_{I_4}$ )   |

Если все компоненты разделены, число линий в спектре ЭПР должно равняться 10 с соотношением интенсивностей  $1 : 1 : 4 : 4 : 6 : 6 : 4 : 4 : 1 : 1$ . Когда компоненты а) и б) каждой группы сливаются, число линий спектра равняется шести с соотношением интенсивностей  $1 : 5 : 10 : 10 : 5 : 1$ .

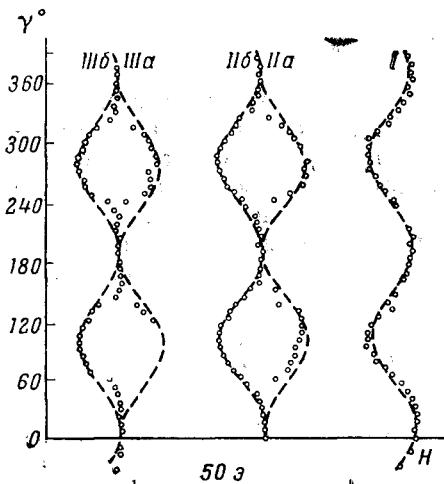


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость положения линий от угла  $\gamma$  для ориентированного ПНД, облученного при  $77^{\circ}\text{K}$ .

Обозначения линий см. на рис. 1

Рис. 3. Зависимость интенсивности линий спектра ориентированного ПНД, облученного при  $77^{\circ}\text{K}$ , от угла  $\gamma$ .

По оси ординат отложено расстояние по вертикали между максимумами (рис. 1) в относительных единицах

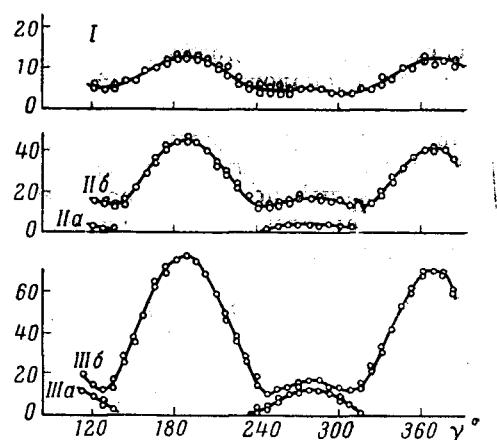


Рис. 3

На рис. 2 приведена экспериментальная зависимость положения линий спектра от ориентации образца в магнитном поле, а на рис. 3 — относительные амплитуды первой производной линии поглощения.

Экспериментальные кривые хорошо согласуются с теоретической схемой. Небольшой сдвиг максимумов кривых по оси  $\gamma$  объясняется неточным закреплением образца в поворотном устройстве, однако это не мешает анализу данных.

Из формулы (5) следует, что расстояние по полю между компонентами а) и б) для обеих групп должно равняться  $[1] - [4]$ , а суммы их расстояний до центра спектра поглощения 3 [4] и [4]. Из того, что эти

суммы практически не зависят от угла  $\gamma$ , в то время как расстояние между ними существенно изменяется, следует, что  $|B_4| \ll |B_1|$ , т. е. четыре протона  $H^{(4)}$  имеют очень слабую дипольную связь с электроном и не вносят вклада в анизотропию сверхтонкого расщепления. Из анализа кривых на рис. 2 следует, что протоны  $H^{(1)}$  и  $H^{(4)}$  неэквивалентны и плотность неспаренного электрона на протоне  $H^{(1)}$  меньше, чем на протонах  $H^{(4)}$ , так что  $A_1/A_4 = 0,68 \pm 0,12$ . На это также указывает положительное значение константы  $B_1 \sim \langle (3 \cos^2(\hat{r}_1 n) - 1) r_1^{-3} \rangle$ , где  $n$  — вектор, перпендикулярный направлению связи  $C-H^{(1)}$  и параллельный оси полимерной молекулы. Тот факт, что даже с весом  $1/r^3$  среднее значение  $\cos^2(n\hat{r})$  больше  $1/3$ , свидетельствует о вытянутой форме распределения плотности неспаренного электрона (вдоль цепи). Численные значения констант взаимодействия получаются следующими:

$$\begin{aligned} A_1 &= (44,7 \pm 5,5) \text{ э}, & A_4 &= (66,2 \pm 0,7) \text{ э}, \\ B_1 &= (12,8 \pm 0,7) \text{ э}, & |B_4| &< 0,9 \text{ э}. \end{aligned}$$

Изотропная часть сверхтонкого расщепления на протонах  $H^{(1)}$  и  $H^{(4)}$  равна соответственно  $(22,4 \pm 2,8)$  и  $(33,1 \pm 0,4)$  э<sup>1</sup>. Из этих данных можно также вычислить

$$\left\langle \frac{3 \cos^2(\hat{n}r_1) - 1}{r_1^3(A_1)} \right\rangle = 0,61 \pm 0,04.$$

Из угловой зависимости интенсивности линий видно, что ширина компонент сверхтонкой структуры зависит от ориентации образца в магнитном поле. Это связано с некоторой упорядоченностью полей, создаваемых протонами у неспаренного электрона в сильно вытянутом образце полимера. Амплитуда первой производной синглетной линии  $I$  меняется при повороте образца в 2 раза, что соответствует изменению ширины линии в  $\sqrt{2}$  раз.

Аналогичные спектры наблюдались и в ориентированном полиэтилене высокого давления, облученном при 77° К. Здесь также удалось выявить все 10 компонент спектра, но разрешение их немного хуже, чем у ПНД, что связано, по-видимому, с различием в степени кристалличности. Кроме того, центральная линия от другого радикала оказалась значительно сильнее.

Все эти данные с убедительностью говорят, что в полиэтилене при облучении при 77° К образуется алкильный радикал.

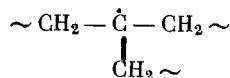
б) Полиэтилен низкого давления, облученный при 40—50°. Образец, вытянутый в четыре раза, получил дозу 25 Мрад в реакторе. Спектры снимались при комнатной температуре.

Вид спектров ЭПР для некоторых углов приведен на рис. 4. При  $\gamma = 0^\circ$  (наилучшее разрешение) спектр состоит из семи компонент с вдвое меньшим расщеплением по сравнению с ПНД, облученным при 77° К. Каждая компонента является дублетом; таким образом, количество надежно разрешенных компонент составляет 14. Такой спектр соответствует приблизительно равному взаимодействию неспаренного электрона с шестью протонами и приблизительно в 3 раза меньшему взаимодействию с другим протоном.

Для объяснения спектра изотропного полиэтилена, содержащего семь линий, было выдвинуто несколько гипотез. Абрагам и Виффен [4] предположили, что при облучении полиэтилена при комнатной темпе-

<sup>1</sup> Эта неэквивалентность протонов  $H^{(1)}$  и  $H^{(4)}$  может быть замечена и при внимательном рассмотрении спектров изотропного полиэтилена.

туре образуется радикал со свободной валентностью у третичного атома углерода



Такой радикал должен давать семикомпонентный спектр. Однако наблюдавшееся нами дублетное расщепление линий не объясняется этим ра-

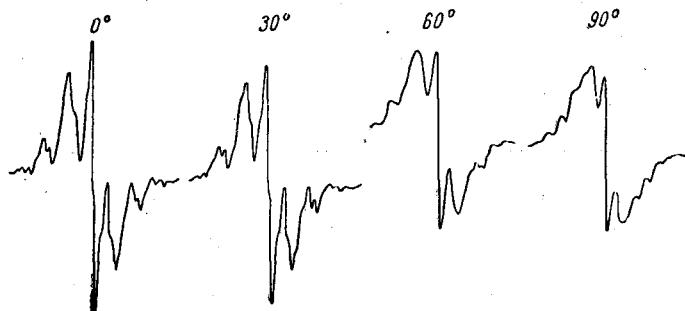
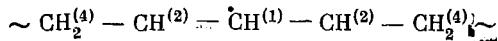


Рис. 4. Спектры ориентированного ПНД, облученного при  $30-40^\circ$ .

Цифры у графиков обозначают угол  $\gamma$

дикалом. Кроме того, такое объяснение не применимо к ПНД, в котором разветвления практически отсутствуют. Лучше всего семикомпонентный спектр согласуется с гипотезой [1] об образовании аллильного радикала



Согласно вычислениям Мак-Коннела [5], в таком радикале плотность неспаренного электрона на центральном атоме углерода должна быть в два раза меньшей, чем на соседних атомах углерода. Если неспаренный электрон взаимодействует с семью протонами, спектр ЭПР должен состоять из семи компонент с дублетным расщеплением каждой компоненты, обусловленным более слабым взаимодействием неспаренного электрона с протоном у центрального атома углерода. Этот вывод хорошо согласуется с описанным выше характером наблюдавшегося спектра. В изотропном полиэтилене вместо 14 линий до сих пор наблюдали лишь семь; дублеты

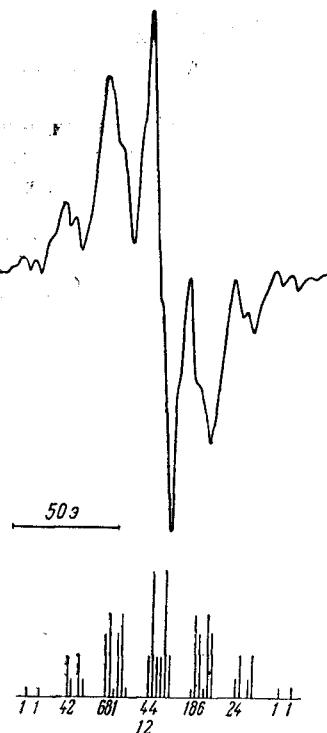


Рис. 5. Спектр ориентированного ПНД, облученного при  $30-40^\circ$ .

Внизу дана теоретическая схема расположения линий и соотношение интенсивностей (угол  $\gamma = 0$ )

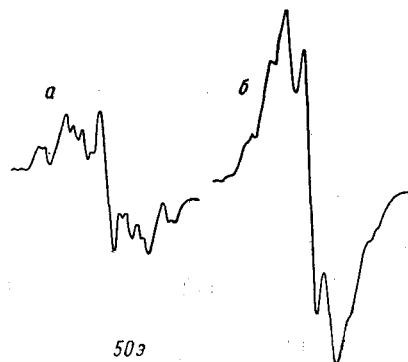
оставались неразрешенными. Однако 14-компонентный спектр отвечает такой структуре, когда взаимодействие неспаренного электрона со всеми шестью боковыми протонами одинаково. Вообще же протоны аллиль-

ного радикала можно разбить на три группы: один центральный (1), два соседних (2) и четыре боковых (4), что должно привести к появлению 30 компонент спектра. Хотя на рис. 4 и 5 не все эти компоненты разрешаются, из спектров видно, что многие компоненты (из 14 четко разрешенных) не являются простыми, так что общее число линий заметно больше 14.

В аллильном радикале должно наблюдаться сильное дипольное взаимодействие электрона с центральным и двумя соседними атомами водорода, аналогичное дипольному взаимодействию с центральным атомом водорода в алкильном радикале. Следовательно, спектр аллильного радикала в ориентированном полиэтилене должен изменяться при изменении

Рис. 6. Спектры изотропного полиэтилена, облученного при комнатной температуре.

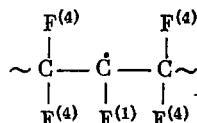
*a* — полиэтилен низкого давления, *b* — полиэтилен высокого давления



угла  $\gamma$ . Спектры, приведенные на рис. 4, подтверждают этот вывод. При повороте образца в магнитном поле от  $\gamma = 0^\circ$  до  $\gamma = 90^\circ$  компоненты дублетов сливаются и спектр заметно сдвигается к центру. Слияние дублетов можно объяснить дипольным взаимодействием неспаренного электрона с центральным протоном, а общее сужение спектра — дипольным взаимодействием в основном с двумя соседними протонами. На рис. 5 произведено сравнение спектра с теоретическим (при условии  $A_2 > A_4$ ). Качественное согласие для наиболее разрешенного спектра ( $\gamma = 0^\circ$ ) получается хорошим.

В полиэтилене высокого давления, облученном при 40–50°, спектр аналогичен спектру ПНД. Разрешение линий значительно хуже, однако дублетное расщепление компонент спектра заметно. Для сравнения на рис. 6 приведены спектры изотропных ПНД и ПВД, облученных в тех же условиях. В ПНД дублетное разрешение наблюдается даже в изотропном образце.

**в) Политетрафторэтилен.** Если облучать политетрафторэтилен на воздухе, то в нем образуется перекисный радикал. Его спектр (в случае ориентированного полимера) зависит от направления оси образца по отношению к магнитному полю. Исследование этого явления было проведено в лаборатории Воеводского. Мы также наблюдали анизотропию спектра перекисного радикала в ориентированном облученном тефлоне и наши данные находятся в согласии с данными работы [6]. Кроме того, мы исследовали анизотропию спектра ориентированного тефлона, облученного в вакууме, когда образующийся радикал имеет структуру



В отличие от полиэтилена в таком радикале тефлона, который мы будем называть фторалкильным, уже в изотропном состоянии разрешены все 10 компонент, что обусловлено более сильным взаимодействием неспаренного электрона с центральным атомом фтора F<sup>(1)</sup>. Поэтому в ориентированном тефлоне число компонент не должно превышать 10 и при некоторых углах может уменьшиться за счет слияния линий. На рис. 7 при-

ведены спектры фторалкильного радикала при разных значениях  $\gamma$ . Действительно, при  $\gamma = 0^\circ$  за счет диполь-дипольного взаимодействия наблюдается совпадение части компонент и уменьшение числа линий. Небольшая асимметрия спектра объясняется присутствием перекисного радикала. Более подробный анализ спектра пока не проводится.

г) Другие полимеры. В ориентированном поливинилхлориде, а также в ориентированной пленке полиамида не удалось наблюдать изменений спектра при повороте в магнитном поле. Это, вероятно, связано с тем, что сверхтонкая структура в спектрах этих полимеров не была разрешена. Не был обнаружен эффект и в ориентированном полиметилметакрилате, в котором наблюдается хорошо разрешенная

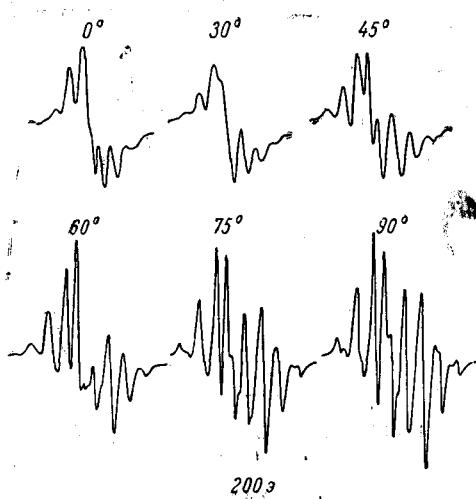
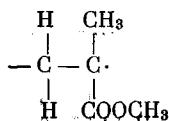


Рис. 7. Спектры фторалкильного радикала в ориентированном политетрафторэтилене.

Цифры у графиков — угол  $\gamma$ . Кривые сняты при комнатной температуре

структура ( $\theta$  компонент). Как известно [3], эта структура приписывается радикалу вида



Можно предположить, что отсутствие анизотропии сверхтонкого расщепления связано с тем, что в непосредственной близости к неспаренному электрону здесь нет протона, который, как это было показано выше, обуславливает анизотропию сверхтонкого расщепления в полизтилене<sup>1</sup>.

### Выводы

1. Обнаружена анизотропия сверхтонкого расщепления спектров ЭПР, облученных (предварительно ориентированных) полимеров (полизтилен, тefлон). Число линий и величина сверхтонкого расщепления у ориентированного образца получаются иными, чем у неориентированного, и изменяются при повороте образца в магнитном поле.

2. Явление анизотропии сверхтонкого расщепления объясняется дипольным взаимодействием неспаренного электрона с магнитными моментами соседних ядер; магнитное поле ядра, действующее на неспаренный электрон, зависит от ориентации полимерной молекулы во внешнем магнитном поле.

3. Подробные расчеты, проведенные для алкильного радикала в полизтилене, и предварительные расчеты для аллильного радикала привели к хорошему согласию теории с опытом. Таким образом, можно считать твердо установленным образование алкильных радикалов при облучении

<sup>1</sup> В стирофлоксе (ориентированный полистирол) анизотропия сверхтонкого расщепления также отсутствует. Это указывает, что радикал имеет структуру  $\sim\text{CH}_2-\sim\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2\sim$  или  $\sim\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{CH}_2\sim$ , не содержащую протона в непосредственной близости от неспаренного электрона.

полиэтилена при низких температурах и весьма вероятным образование аллильных радикалов в результате облучения при более высоких температурах.

4. Анализ спектров ЭПР ориентированных облученных полимеров дает дополнительные аналитические возможности. Он позволяет получать наиболее надежные сведения о структуре радикалов и дополнительные данные о распределении плотности неспаренного электрона и его дипольном взаимодействии с магнитными моментами ядер.

5. Анизотропия спектра алкильного радикала обусловлена практически только центральным протоном. Изотропная часть взаимодействия неспаренного электрона с центральным протоном составляет 0,68 от взаимодействия с каждым из остальных четырех протонов. Отсутствие анизотропии спектров ориентированных полиметилметакрилата и полистирола позволило сделать определенные выводы о структуре радикалов.

Поступила в редакцию  
10 V 1960

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Н. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
2. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубен, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.
3. D. J. I. Ingram, Trans. Faraday Soc., 52, 409, 1958.
4. R. J. A. Graham, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1291, 1958.
5. M. McConnell, D. B. Chesnut, J. Chem. Phys., 28, 107, 1953.
6. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.
7. B. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 28, 1169, 1958.

#### ANISOTROPY OF THE HYPERFINE SPLITTING OF THE ELECTRON SPIN RESONANCE SPECTRA OF IRRADIATED ORIENTED POLYMERS

*A. G. Kiselev, M. A. Mokul'skii, Yu. S. Lazurkin*

#### Summary

Anisotropy of the hyperfine splitting of the electronic spin resonance spectra has been discovered in the case of preliminarily oriented, irradiated polymers (polyethylene, polytetrafluoroethylene). Calculations have been made, in good agreement with experiment, that permit the structure of some radicals formed during the irradiation process (alkyl and allyl radicals in polyethylene) to be determined with a high degree of certainty. This method of investigating the structure of polymer radicals has some advantages over analysis of the ESR spectra of irradiated isotropic polymers.