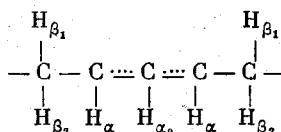


**О ТЕМПЕРАТУРНЫХ ИЗМЕНЕНИЯХ СПЕКТРОВ ЭПР
АЛЛИЛЬНОГО И НЕКОТОРЫХ ДРУГИХ РАДИКАЛОВ
В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

**Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, В. Н. Шамшев,
Н. Я. Бубен**

В работе [1] было отмечено, что спектр ЭПР, наблюдающийся в облученном полиэтилене после рекомбинации алкильных радикалов, обратимо меняется с температурой. При этом предполагалось, что спектр обусловлен радикалами $-\dot{\text{C}}\text{H}_2 - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}\text{H}_2-$, образующимися в результате разрыва основной цепи полиэтилена, и что изменение вида спектра вызвано размораживанием вращения концевой группы радикала с повышением температуры. Однако ранее было показано [2, 3], что в этих условиях в полиэтилене под действием излучения происходит отрыв атома водорода по соседству с двойной связью и образуется аллильный радикал:



Измерения, выполненные нами в широком интервале температур на образцах изотропного и ориентированного полиэтилена низкого давления, показали, что температурные изменения спектра полностью объясняются, исходя из предположения об образовании аллильного радикала, и обусловлены нарушением эквивалентности β_1 - и β_2 -протонов при понижении температуры¹.

Наблюдение спектров производили на установке ЭПР-2 Института химической физики АН СССР [4]. Ориентированные образцы изготавливали путем четырехкратного растяжения изотропного полиэтилена.

После облучения быстрыми электронами (энергия электронов 1,6 МэВ, полная доза 200 Мрад) образцы прогревали в струе азота при +80° до полной рекомбинации алкильных радикалов.

Спектры ЭПР изотропного полиэтилена, а также схемы расположения основных компонент сверхтонкой структуры для предельных случаев высоких и низких температур приведены на рис. 1. Пунктиром на схемах показано положение более широких линий, лежащих за пределами основной структуры.

При интерпретации сверхтонкой структуры приведенных спектров необходимо учитывать, что сверхтонкое взаимодействие с α -протонами имеет большую анизотропию, а взаимодействие с β -протонами является практически изотропным.

¹ Аналогичные изменения мы наблюдали также на образцах полиэтилена высокого давления, однако сверхтонкая структура спектров в этих образцах была разрешена значительно хуже.

Из-за наличия в аллильном радикале двух эквивалентных α -протонов компоненты спектра будут иметь различную ширину в зависимости от взаимной ориентации спинов α -протонов. Линии, отвечающие параллельной ориентации спинов α -протонов ($\Sigma I_\alpha = \pm 1$), будут сильно уширены из-за анизотропии сверхтонкого взаимодействия. Для линий же с антипараллельной ориентацией ($\Sigma I_\alpha = 0$) такое уширение будет отсутствовать.

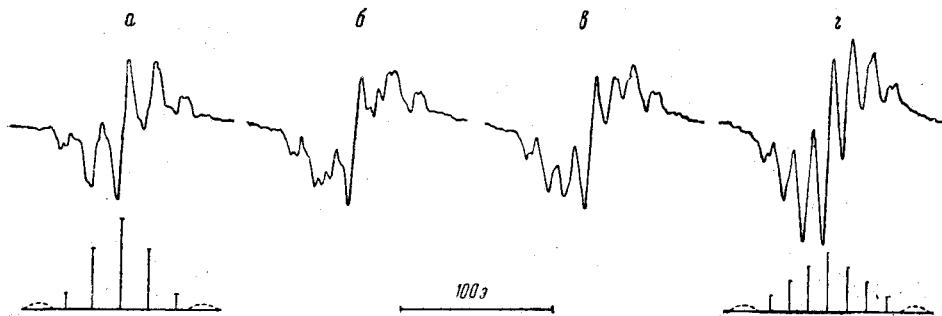


Рис. 1. Изменение вида спектра ЭПР аллильного радикала с температурой в облученном изотропном полиэтилене низкого давления:

$a = -95^\circ$; $b = -20^\circ$; $c = -15^\circ$; $d = -90^\circ$

Поэтому в спектре наиболее отчетливо должны проявляться линии с $\Sigma I_\alpha = 0$, вследствие чего наблюдаемый спектр должен внешне быть сходен со спектром, отвечающим взаимодействию неспаренного электрона лишь с β -протонами.

Принимая во внимание эти соображения, мы объяснили основную структуру спектров, приведенных на рис. 1, взаимодействием неспаренного электрона с β -протонами, а температурные изменения спектра — изменением констант этих взаимодействий. При высокой температуре спектр (a) содержит пять хорошо разрешенных компонент, что отвечает одинаковому взаимодействию неспаренного электрона с четырьмя β -протонами. При низкой температуре спектр (e) содержит семь основных компонент и может быть объяснен в предположении, что β_1 - и β_2 -протоны неэквивалентны, причем $\Delta H_{\beta 2} = 2 \Delta H_{\beta 1}$. Теоретическое соотношение интенсивностей $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ и $1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1$ для спектров (a) и (e) соответственно, не учитывающее вклада более широких компонент ($\Sigma I_\alpha = \pm 1$), удовлетворительно согласуется с наблюдаемой дифференциальной картиной спектра. Более широкие компоненты $\Sigma I_\alpha = \pm 1$ проявляются на краях спектров, за пределами основной структуры (пунктир на схемах рис. 1). Вероятно, наложением этих линий обусловлена также и дополнительная структура основных компонент спектров (a) и (e). Другой причиной дополнительной структуры может быть слабое дублетное расщепление на α_0 -протоне.

В области промежуточных температур спектры имеют более сложную структуру. Спектр (b) содержит, кроме линий, соответствующих спектрам (a) и (e), дополнительные линии. Как показывает анализ, эти линии могут соответствовать радикалам, у которых два β -протона эквивалентны, а два других — неэквивалентны. В литературе обычно приводились именно такие сложные спектры, отвечающие случаю промежуточных температур [1—3], поэтому их детальная расшифровка была затруднена.

В ориентированном полиэтилене мы также наблюдали обратимые изменения вида спектра. На рис. 2 показано изменение вида спектра с температурой, когда ось вытяжки параллельна магнитному полю. На рис. 3 приведены спектры и предполагаемая схема расположения компонент сверхтонкой структуры для крайних случаев высоких и низких температур.

Расшифровка спектра (*a*) полностью совпадает с результатами анализа, выполненного в [3], и предполагает эквивалентность β -протонов. Спектр (*b*), как и в изотропных образцах, расшифрован в предположении, что $\Delta H_{\beta_2} = 2\Delta H_{\beta_1}$. Компоненты обоих спектров имеют дублетное расщепление за счет взаимодействия с α_0 -протоном, что, как было показано

в [3], является дополнительным доводом в пользу гипотезы об аллильном радикале. Как и следовало ожидать, в приведенных спектрах отчетливо проявляются компоненты $\Sigma I_\alpha = \pm 1$, которые при выбранной ориентации образца не претерпевают уширения из-за анизотропии сверхтонкого взаимодействия. Эти компоненты изображены на теоретической схеме пунктирными линиями. Сплошными линиями на схеме показаны дублетные компоненты $\Sigma I_\alpha = 0$, положение центров которых совпадает с положением основных компонент в спектрах изотропного полиэтилена. Точность определения положения компонент в спектрах ориентирован-

Рис. 2. Изменение вида спектра ЭПР аллильного радикала с температурой в облученном ориентированном полиэтилене низкого давления:

a — +80; *b* — +35; *c* — 0; *d* — -12; *e* — -20; *f* — -110°.
Ось вытяжки параллельна магнитному полю

ного полиэтилена ограничивается наложением некоторых компонент друг на друга. Это может привести к ошибкам в величинах сверхтонких расщеплений ΔH_α и ΔH_β около ± 1 эрстед.

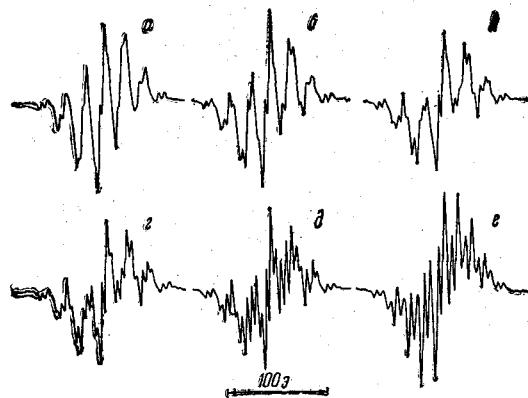
Величины сверхтонких расщеплений, полученные из анализа рассмотренных спектров, приведены в таблице, в которой в ориентированных образцах ось вытяжки параллельна магнитному полю.

Сверхтонкие расщепления ΔH (в эрстедах) на различных атомах водорода в аллильном радикале

Образец	T, °C	ΔH_{β_1}	ΔH_{β_2}	ΔH_α	ΔH_{α_0}
Изотропный	+95	19	19	—	—
Ориентированный	+80	18,5	18,5	20,5	5,5
Изотропный	-90	13	26	—	—
Ориентированный	-110	13,5	27	19	5,5

Отметим, что отношение расщеплений $\Delta H_{\alpha_0}/\Delta H_\alpha$ удовлетворительно согласуется с результатами квантовомеханических расчетов по распределению спиновой плотности в аллильном радикале [5, 6].

Неэквивалентность β -водородов при низких температурах, по всей вероятности, обусловлена искажением геометрической структуры радикала, поскольку в неискаженном аллильном радикале β -водороды должны были бы располагаться симметрично относительно плоскости C—C связей и принимать одинаковое участие в расщеплении. Такое искажение можно объяснить влиянием кристаллической решетки полимера, поскольку геометрия цепи C—C-связей в аллильном радикале значительно отличается от геометрии исходной полиэтиленовой цепи. Вследствие этого при низкой температуре в аллильном радикале возникают напряжения, которые должны привести к искажению валентных углов, что, в частности, может вызвать нарушение sp^3 гибридизации связей у атомов



углерода, несущих β -водороды, и привести к несимметричному расположению этих атомов водорода относительно плоскости C—C-связей. При повышении температуры влияние кристаллической решетки ослабевает.

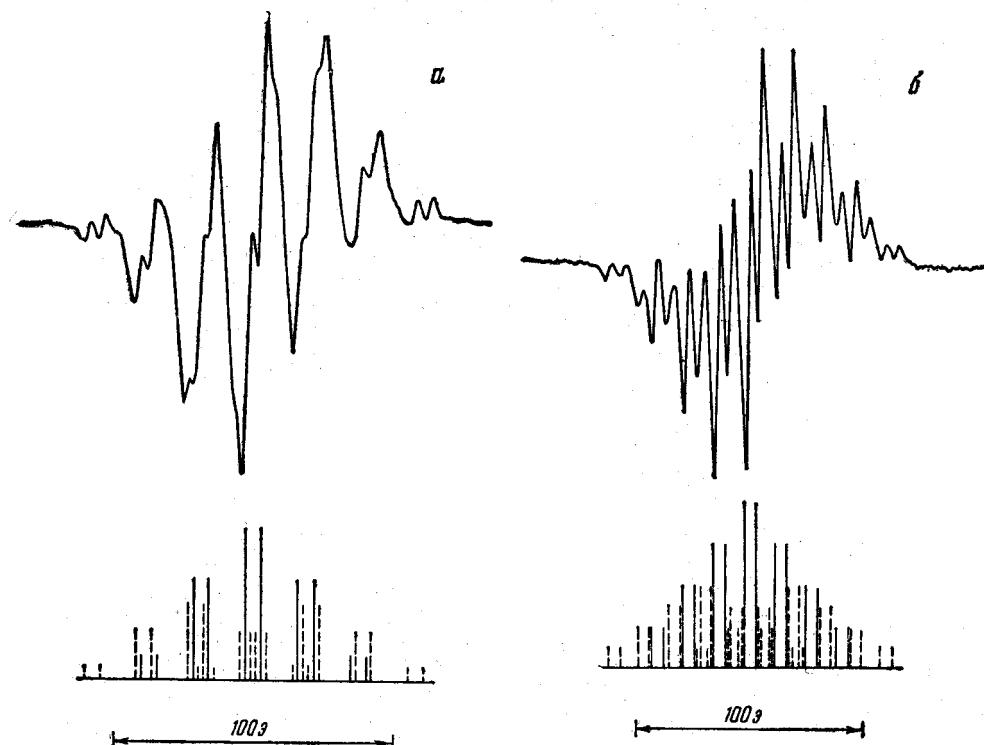


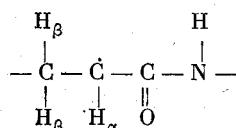
Рис. 3. Спектры ЭПР аллильного радикала в облученном ориентированном полиэтилене низкого давления: *a* — +80; *б* — -110°.

Ось вытяжки параллельна магнитному полю. Сплошными линиями на схеме показаны компоненты, отвечающие расщеплению на β - и α_β -протонах ($\Sigma I_\alpha = 0$), пунктирными — компоненты, обусловленные дополнительным расщеплением на α -протонах ($\Sigma I_\alpha = \pm 1$).

Вероятно, это приводит к восстановлению нормальных валентных углов и к эквивалентности β -водородов. Восстановление эквивалентности можно, однако, объяснить и другой причиной — возникновением колебательных движений метиленовых групп, содержащих β -водороды, относительно плоскости C—C-связей. Интересно отметить, что линия поглощения аллильного радикала в ИК-спектре также испытывает обратимые изменения с температурой [7]. Возможно, что оба явления обусловлены одной и той же причиной.

Обратимые изменения сверхтонкой структуры с температурой мы наблюдали также в спектрах ЭПР кафрана и нейлона, облученных при комнатной температуре (рис. 4). Полученные в таких условиях спектры и их изменения с температурой для обоих веществ практически одинаковы.

При температуре +36° наблюдается спектр из четырех компонент сверхтонкой структуры с расщеплением ~ 25 эрстед и соотношением интенсивностей компонент 1 : 3 : 3 : 1. По-видимому, этот спектр следует приписать радикалу



в котором неспаренный электрон одинаково взаимодействует с одним α - и двумя β -протонами. При понижении температуры число компонент в спектре и сверхтонкие расщепления меняются. Вероятно, как и в случае аллильного радикала, эти изменения в спектре обусловлены изменением геометрической структуры радикала и нарушением эквивалентности протонов, участвующих в сверхтонком расщеплении.

Авторы благодарны Г. М. Жидомирову за полезные обсуждения спектров аллильного радикала и Г. П. Ушакову за предоставление образцов полиэтилена для наших измерений.

Выводы

Анализ обратимых изменений спектра ЭПР, наблюдавшегося в облученном

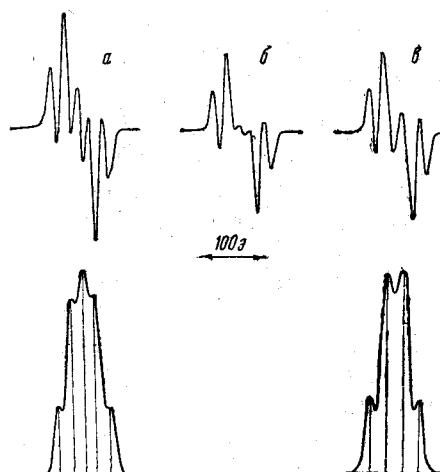


Рис. 4. Изменение с температурой вида спектра ЭПР радикала в облученном капrone:

a — —130; *b* — —30; *c* — +36°

ченном полиэтилене после рекомбинации алкильных радикалов, подтверждает вывод о том, что этот спектр принадлежит аллильному радикалу. Обратимые изменения обусловлены нарушением эквивалентности β -протонов аллильного радикала при понижении температуры.

Институт химической физики АН СССР
Институт химической кинетики и горения
Сибирского отделения АН СССР

Поступила в редакцию
27 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

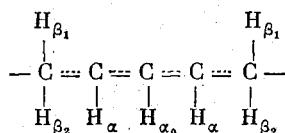
1. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, *J. Chem. Phys.*, **33**, 395, 1960.
2. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., **1**, 1182, 1959.
3. А. Г. Киселев, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, Высокомолек. соед., **2**, 1678, 1960.
4. А. Г. Семенов, Н. Н. Бубнов, Приборы и техника эксперимента, № 1, 92, 1959.
5. H. M. McConnell, *J. Chem. Phys.*, **28**, 1188, 1958; **29**, 244, 1958; **30**, 328, 1959.
6. A. D. McLachlan, *Mol. Phys.*, **3**, 233, 1960.
7. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **129**, 1347, 1959.

**TEMPERATURE CHANGES IN THE EPR SPECTRA OF ALLYL
AND OTHER RADICALS IN IRRADIATED POLYMERS**

***Yu. N. Molin, A. T. Koritskii, V. N. Shamshev,
N. Ya. Buben***

Summary

The reversible temperature dependence of the EPR spectrum of the allyl radical in isotropic and oriented specimens of low pressure polyethylene has been investigated.



In the analysis of the isotropic specimen spectra it has been taken into account that the isotropic broadening of the hyperfine structure components depends upon the mutual spin orientations of the α -protons. The reversible change in the spectra has been explained by a violation of the equivalency of the β -protons in the allyl radical on lowering the temperature. It has been suggested that this violation is due to distortion of the geometric structure of the radical under the influence of the crystal lattice of the polymer. Reversible changes in the EPR spectra have also been discovered in irradiated capron and nylon.