

678.742

**ДЕЙСТВИЕ БЫСТРЫХ ЭЛЕКТРОНОВ НА ПОЛИЭТИЛЕН  
ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**II. СОПРЯЖЕННЫЕ ДВОЙНЫЕ СВЯЗИ И АЛЛИЛЬНЫЕ РАДИКАЛЫ  
В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ**

***Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин,  
Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильчева***

Ранее было показано [1], что при облучении полиэтилена быстрыми электронами образование двойных связей *транс*-вениленового и винильного типа происходит в первичном радиационном акте.

Было отмечено также, что закономерности накопления и исчезновения винильных групп указывают на существенную роль миграции энергии или заряда в процессе облучения полиэтилена.

В настоящем сообщении приведены результаты исследования инфракрасных спектров и спектров ЭПР облученного полиэтилена, позволившие получить дополнительные сведения о важности миграции энергии или заряда при радиолизе полимеров.

**Экспериментальная часть**

Методами ЭПР и ИК-спектроскопии было исследовано накопление аллильных радикалов и двойных связей при облучении чистых образцов полиэтилена, а также образцов, содержащих примеси бензола, толуола и гексана. Количество введенной в полиэтилен добавки определялось взвешиванием. Характеристика исследованных образцов полиэтилена, а также методика измерения инфракрасных спектров при различных температурах были приведены в работе [1].

Спектры ЭПР исследуемых образцов регистрировались непосредственно в процессе облучения методом, описанным ранее [2, 3]. Сигналы ЭПР записывались в виде первой производной спектра поглощения. Концентрация радикалов определялась интегрированием площади сигнала и сравнением ее с площадью сигнала от эталона  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Результаты и их обсуждение**

В инфракрасном спектре облученного полиэтилена наблюдается полоса поглощения в области  $985 \text{ cm}^{-1}$  (рис. 1 и 2). При измерении спектров при низких температурах ( $-130^\circ$ ,  $-50^\circ$ ) она наблюдается как узкая полоса с хорошо выраженным максимумом, при измерении же спектров при комнатной температуре контур ее расширяется и эта полоса наблюдается в виде плеча у более интенсивной полосы  $966 \text{ cm}^{-1}$ .

Дол с сотрудниками [4] связывают эту полосу в спектре с появлением пятичленных и шестичленных колец в облученном полиэтилене. Однако характеристичность полос поглощения для пятичленных и шестичленных колец до сих пор твердо не установлена, литературные данные противоречивы [5] и не дают основания относить полосы в области  $985 \text{ cm}^{-1}$  за счет колебания колец. Кроме того, вероятность образования кольцеобразных систем и интенсивность соответствующих им полос в спектре

должна бы увеличиваться при повышении температуры, ибо при этом полимерные цепи становятся более гибкими. Опыт говорит обратное — интенсивность полосы  $985 \text{ cm}^{-1}$  в спектре образцов, облученных в жидком азоте, выше, чем в спектрах образцов, облученных при комнатной температуре.

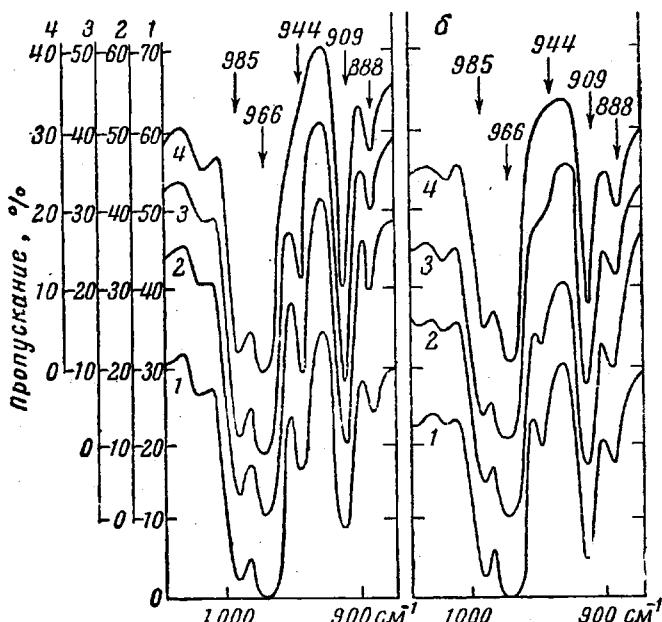


Рис. 1. ИК-спектры образцов полиэтилена низкого (а) и высокого давления (б), облученных дозой 300 Мрад в жидком азоте

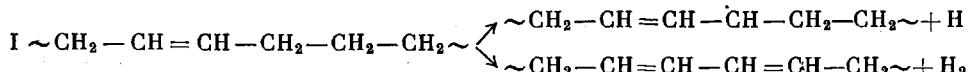
Вид спектров, измеренных непосредственно после облучения (1) и после разогрева образцов в течение 5 мин.: при  $T = 26^\circ$  (2), при  $T = 50^\circ$  (3) и при  $T = 120^\circ$  (4) ( $T$  измерения спектра равна  $130^\circ$ )

С другой стороны, известно, что в области  $985 \text{ cm}^{-1}$  в спектре диенов лежит полоса поглощения, относящаяся к неплоским деформационным колебаниям групп СН у двух двойных связей, находящихся в транс-транс-сопряжении [6].

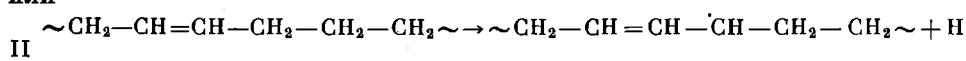
На основании этих данных мы предположили, что полоса  $985 \text{ cm}^{-1}$  появляется в спектре облученного полиэтилена вследствие образования в нем пар сопряженных двойных связей. Доказательством справедливости такого отнесения полосы  $985 \text{ cm}^{-1}$  является тот факт, что бромирование облученного полиэтилена ведет к уменьшению интенсивности, а затем к исчезновению в его спектре полос поглощения в области  $966$  и  $910 \text{ cm}^{-1}$ , соответствующих двойным связям, а также и полосы  $985 \text{ cm}^{-1}$ , причем полоса  $985 \text{ cm}^{-1}$  исчезает раньше, чем полоса  $966 \text{ cm}^{-1}$ . Совершенно очевидно, что бромирование в тех условиях, в которых мы его проводили (выдержка пленок облученного полиэтилена в течение нескольких часов в растворе брома в четыреххлористом углероде), не могло повлиять на шестичленные или пятичленные кольца, если бы они были в облученном полиэтилене.

Полоса  $985 \text{ cm}^{-1}$  становится заметной в спектре, когда количество транс-винилевых двойных связей в облученном полиэтилене (доза 50 Мрад) равно  $\sim 4$  на 1000 атомов углерода в цепи; при увеличении дозы интенсивность ее растет. Этот факт говорит о том, что в силу какого-то механизма передачи энергии с большей вероятностью происходит отрыв одного атома водорода у соседней с уже образавшейся двойной связью

метиленовой группы, или двух атомов водорода у двух соседних метиленовых групп с образованием или аллильного радикала, или двух сопряженных двойных связей. Возможно, что образование второй сопряженной двойной связи является следующим этапом после образования аллильного радикала. Это можно представить следующими схемами;



или



Тот факт, что облучение полиэтилена при комнатной и более высоких температурах ведет к образованию меньшего количества пар сопряженных двойных связей (ибо интенсивность соответствующей полосы меньше), чем облучение при температуре жидкого азота, говорит в пользу второго пути образования сопряженных связей через образование аллильных радикалов. Аллильные радикалы при облучении при повышенных температурах, когда полимерные цепи становятся сравнительно гибкими, могут частично тратиться на образование перекрестных связей

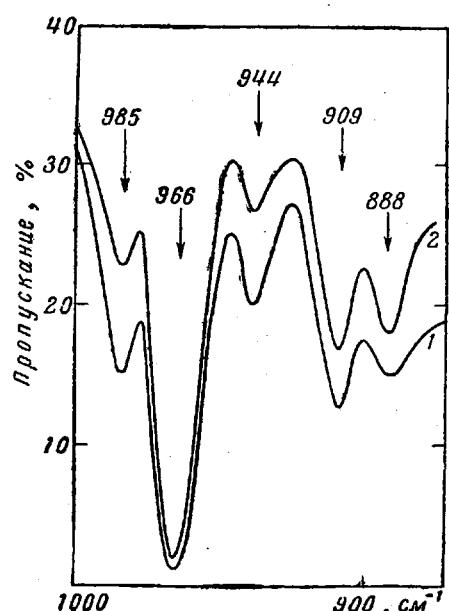


Рис. 2

Рис. 2. ИК-спектр полиэтилена высокого давления, облученного при  $T = -100^\circ$  дозой 206 Мрад

1 — образец без добавки; 2 — образец с добавкой толуола ( $T$  измерения спектра равна  $-100^\circ$ )

Рис. 3. Спектры ЭПР, записанные при температуре  $-160^\circ$ :

*a* — спектр облученного в жидким азоте и затем прогретого полиэтилена высокого давления (доза облучения 100 Мрад); *b* — спектр облученного замороженного в жидким азоте гептилена-3 (доза облучения 100 Мрад)

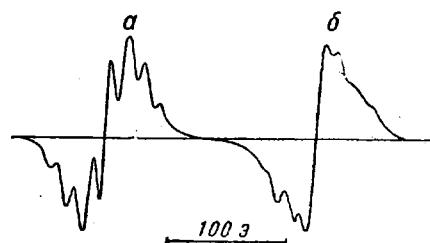


Рис. 3

и поэтому меньшая их доля может участвовать в образовании напряженных связей. Об участии аллильных радикалов в процессе спшивания свидетельствуют данные Сноу и Майера [7], которые показали, что степень ненасыщенности высокомолекулярной части в облученных твердых парафинах гораздо выше, чем степень ненасыщенности низкомолекулярной части.

Образование аллильных радикалов при облучении полиэтилена было показано методом ЭПР [2]. На рис. 3, *a*, приведен спектр ЭПР аллильного радикала. После облучения при температуре  $-160^\circ$  образец был прогрет до  $60^\circ$  до полного исчезновения алкильных радикалов, снова заморожен и был снят его спектр ЭПР. Этот стабильный при положительных температурах спектр приписывается аллильным радикалам [2, 8].

В качестве дополнительного доказательства приводим здесь спектр ЭПР облученного при температуре  $-160^{\circ}$  гептилена-3 (рис. 3, б). Оба спектра (рис. 3, а и б) имеют аналогичную структуру, одинаковое число компонент сверхтонкого расщепления, равное 7, с величиной расщепления, равной  $\sim 14,5$  эрстед. Это доказывает, что как в том, так и в другом случае образуются радикалы около двойной связи, т. е. радикалы аллильного типа.

По инфракрасным спектрам также можно фиксировать образование аллильных радикалов, за счет которых мы относим полосу  $944 \text{ см}^{-1}$ , появляющуюся в спектре полиэтилена, облученного в жидким азоте (рис. 1, 2). Необходимо подчеркнуть, что полоса  $944 \text{ см}^{-1}$  наблюдается в спектре облученного полиэтилена лишь при отрицательной температуре; повышение температуры образца при измерении спектра ведет к размыванию контура этой полосы, к весьма сильному снижению ее диффе-

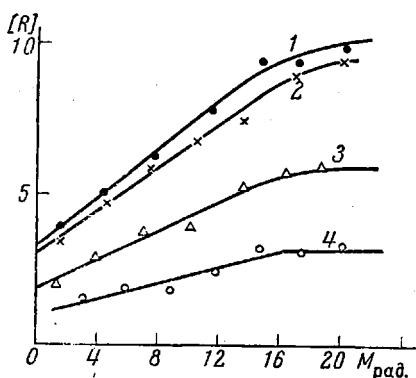


Рис. 4. Кривые накопления аллильных радикалов при облучении полиэтилена высокого давления быстрыми электронами:  
1 — образец чистый, 2, 3, 4 — образцы, содержащие примесь гексана, бензола и толуола (2 вес. %)

ренциальной интенсивности. В дальнейшем, когда будем говорить об изменении интенсивности этой полосы в спектре образца после его прогрева или хранения при комнатной температуре, всегда речь будет идти об интенсивности этой полосы в спектре образца, измеренном при температуре ниже  $-100^{\circ}$ . Сильная температурная зависимость интенсивности этой полосы дала нам основание предположить, что она связана с малоустойчивыми легко возбуждаемыми структурными элементами в облученном полиэтилене, какими являются аллильные радикалы.

Такое отнесение полосы  $944 \text{ см}^{-1}$  к аллильным радикалам подтвердились сопоставлением данных об ее интенсивности с данными, полученными при исследовании аллильных радикалов методом ЭПР [2], а именно:

1. Интенсивность этой полосы в инфракрасном спектре облученного полиэтилена высокого давления быстро снижается при разогреве его до комнатной температуры, а при прогреве полиэтилена при  $50^{\circ}$  в течение нескольких минут эта полоса становится еле заметной (рис. 1, б). Такой же ход изменения сигнала аллильного радикала с температурой наблюдается и в спектре ЭПР полиэтилена высокого давления [2].

2. В спектре полиэтилена низкого давления (рис. 1, а) интенсивность этой полосы мало изменяется при хранении образца при комнатной температуре на воздухе в течение нескольких суток и только после хранения в этих условиях в течение недели интенсивность ее заметно снижается. Исчезает эта полоса лишь при повышении температуры образца выше  $100^{\circ}$ . Такие же наблюдения сделаны и по спектру ЭПР. Большая разница во времени жизни аллильных радикалов в полиэтилене высокого и низкого давления, вероятно, объясняется тем, что вследствие высокой кристалличности полиэтилена низкого давления полимерные цепи и образующиеся полимерные радикалы являются менее подвижными, чем в полиэтилене высокого давления, а потому они рекомбинируют с меньшей скоростью. Кроме того, уничтожение радикалов кислородом воздуха происходит в полиэтилене низкого давления гораздо медленней из-за того,

что вследствие более высокой плотности его диффузия кислорода в нем более затруднена.

3. Введение добавок бензола и толуола в облучаемый полиэтилен заметно снижает интенсивность полосы  $944 \text{ см}^{-1}$  по сравнению с интенсивностью ее в спектре чистого полиэтилена, облученного той же дозой (рис. 2). Эти примеси снижают также радиационный выход аллильных радикалов, измеренный по спектрам ЭПР.

На рис. 4 приведены кривые накопления аллильных радикалов в образцах полиэтилена чистого и с добавками. Скорость накопления радикалов в образцах с бензолом и толуолом значительно меньше, чем в образцах полиэтилена без добавки или с добавкой гексана. Опыт с образцом полиэтилен + гексан является доказательством того, что снижение скорости накопления радикалов не связано с увеличением подвижности полимерных цепей и ускорением, вследствие этого, рекомбинации радикалов в образцах с примесями.

Введение толуола в полиэтилен заметно снижает как выход аллильных радикалов, так и выход сопряженных двойных связей, как это видно по изменению интенсивности полосы  $985 \text{ см}^{-1}$  (рис. 2), но практически почти не изменяет выхода одиночных двойных связей. Этот факт также говорит о взаимозависимости образования аллильных радикалов и сопряженных двойных связей при облучении полиэтилена.

Следует отметить, что ионизационный потенциал для толуола ниже, чем для парафиновых и олеиновых углеводородов. Так, для *n*-гексана  $C_6H_{14}$  он равен  $10,1 - 10,54 \text{ эв}$ , для гексена-3  $C_6H_{12}$  —  $9,12 \text{ эв}$ , а для толуола —  $8,82 \text{ эв}$  [9]. Известно также, что первый возбужденный электронный уровень в гексене-3 и толуоле расположен ниже, чем в нормальном гексане.

На основании этих данных снижение выхода аллильных радикалов и сопряженных двойных связей примесями толуола и бензола можно объяснить защитным действием бензольных колец, к которым передается энергия путем миграции заряда или электронного возбуждения. Эти данные могут служить также основой для объяснения увеличения вероятности разрыва связей СН у атомов углерода, находящихся рядом с двойной связью, что ведет к образованию аллильных радикалов или сопряженных двойных связей.

## Выводы

1. При облучении полиэтилена дозами выше  $50 \text{ Мрад}$  в нем появляются пары сопряженных двойных связей, для которых характерна полоса поглощения в области  $985 \text{ см}^{-1}$  в его ИК-спектре.

2. Появлению аллильных радикалов в облученном полиэтилене соответствует полоса в области  $944 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в ИК-спектре только при низких температурах.

3. Ряд фактов, наблюдавшихся при облучении полиэтилена: образование винильной ненасыщенности по концам полимерной цепи, образование аллильных радикалов и сопряженных двойных связей, а также снижение их выхода добавками бензола и толуола, — свидетельствует о важности процессов передачи энергии при облучении полиэтилена.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
11 X 1961

## ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Словохотова, А. Т. Корицкий, В. А. Каргин, Н. Я. Бубен, З. Ф. Ильичева, Г. В. Рудная, Высокомолек. соед., 5, 568, 1963.
2. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1152, 1959.

3. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, А. Д. Семенов, Н. Я. Бубен, В. Н. Шамшев, Приборы и техника эксперимента, 7, 73, 1960.
4. M. Dole, M. C. Milner, T. F. Williams, J. Amer. Chem. Soc., 79, 4809, 1957.
5. Л. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, Изд. ин. лит. М., 1957.
6. D. Charman, R. J. Taylor, Nature, 174, 1011, 1954
7. A. J. Snow, H. C. Mayer, J. Chem. Phys., 27, 1222, 1957.
8. Н. А. Словокхотова, А. Т. Корицкий, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 129, 1347, 1959.
9. F. H. Field, J. L. Franklin, Electron Impact Phenomena, N. Y., 1957.

---

**THE ACTION OF HIGH ENERGY ELECTRONS ON POLYETHYLENE AT LOW  
TEMPERATURES. II. CONJUGATED DOUBLE BONDS AND ALLYL  
RADICALS IN IRRADIATED POLYETHYLENE**

*N. A. Slovokhotova, A. T. Koritskii, V. A. Kargin, N. Ya. Buben,  
Z. E. Ilicheva*

Summary

The accumulation of conjugated double bonds and allyl radicals in polyethylene irradiated by electrons with energies of 1.6 Mev has been investigated with the aid of infrared spectroscopy and electronic paramagnetic resonance. At doses above 50 Mrad a band in the region of  $985 \text{ cm}^{-1}$  appears in the IR spectra corresponding to the formation of double bonds in polyethylene. A band at  $944 \text{ cm}^{-1}$  is also observed for the same doses but at negative temperatures. From a comparison of the intensities of this band with the signal of the allyl radical in the EPR spectrum the band has been assigned to the allyl radicals. Both methods showed that the addition of benzene and toluene to polyethylene lowers the radiation yield of conjugated double bonds and allyl radicals. Several of the observed facts point out to the importance of energy transfer processes in the irradiation of polyethylene.