

УДК 678.76

ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ РАДИАЦИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

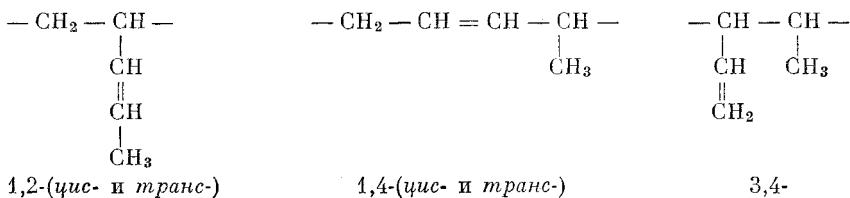
II. РАДИАЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПИПЕРИЛЕНА

*B. С. Иванов, Ю. В. Медведев, В. Ф. Василенко,
A. X. Брегер, B. B. Осипов, B. A. Гольдин*

В предыдущем сообщении [1] были приведены результаты радиационной полимеризации изопрена под действием γ -излучения Co^{60} . Настоящая работа посвящена изучению радиационной полимеризации другого изомера C_5 -диеновых углеводородов — пиперилена с целью выяснения влияния условий облучения на выход, молекулярный вес и микроструктуру полимера.

О воздействии ионизирующих излучений на пиперилен в литературе сведения отсутствуют. Однако по аналогии с другими диеновыми мономерами (изопреном и дивинилом) можно было ожидать сходного поведения исследуемого мономера. Полимеризация пиперилена под действием обычных инициаторов описана в литературе, хотя ей было уделено гораздо меньшее внимание, чем другим диеновым углеводородам с сопряженными связями [2—4]. Пипериленовый каучук (СКП) обладает удовлетворительными физико-механическими показателями и по своим свойствам близок к дивиниловому каучуку СКВ [4].

В зависимости от порядка сочетания мономерных единиц в макромолекуле полипиперилена могут быть следующие структурные звенья:



В работе была предпринята попытка выяснения микроструктуры радиационного полипиперилена.

Известно, что при радиационной полимеризации влияние на скорость процесса могут оказывать сенсибилизирующие добавки. В качестве сенсибилизаторов нами было испытано действие четыреххлористого углерода и благородных газов: аргона и криптона.

Нас интересовали также газообразные продукты, образующиеся в результате воздействия ионизирующего излучения. Анализ состава этих газообразных продуктов, осуществленный хроматографическим методом, позволил высказать некоторые предположения относительно их появления в процессе радиолиза.

Экспериментальная часть

Исходное вещество. Пиперилен-ректификат перегоняли на колонке над металлическим натрием в токе азота, очищенном от кислорода и влаги.

Т. кип. 42—42,5°/758 мм; d_4^{20} 0,6840, d_{20}^{20} 0,6852, n_D^{20} 1,4325. По литературным данным [5]: для транс-пиперилена т. кип. 41,7°; d_{20}^{20} 0,6771, n_D^{20} 1,4300; для цис-пиперилена т. кип. 43,8°; d_{20}^{20} 0,6916, n_D^{20} 1,4360.

Таким образом, исходный пиперилен представляет смесь обеих форм геометрических изомеров. Анализ проводили методом маленирования, и содержание пиперилена в веществе оказалось равным 98,4 вес. %.

Аргон и криптон перед употреблением были пропущены через системы для очистки от примесей кислорода и влаги.

Источник излучения и режим облучения. Облучение проводили на установке для радиационно-химических исследований с источником γ -излучения Co^{60} «К-20 000» [6] при комнатной температуре в запаянных стеклянных ампулах. Заполнение ампул проводили на гребенке перегонкой мономера в условиях, обеспечивающих полное удаление влаги и воздуха (откачивание в вакууме с последующим прокаливанием ампул газовой горелкой). Навеску образцов мономера (10—18 г) помещали в ампулы в атмосфере азота, аргона или криктона. В случае двух последних на 1 объем мономера приходилось (путем растворения при охлаждении) ~5 объемов благородных газов. Были запаяны также контрольные ампулы, которые не подвергали облучению и вскрывали одновременно с проведением анализа соответствующих облученных ампул. Исследовали влияние поглощенной дозы от 1 до 160 Mr при практически постоянной мощности дозы 0,53—0,59 Mr/час. Условия облучения и полученные результаты приведены в таблице.

Радиационная полимеризация пиперилена γ -излучением Co^{60}

Опыт, №	Доза, Mr	Мощность дозы, Mr/час	Газ, в атмосфере которого проводился опыт	Выход полимера, вес. %	Радиационно-химический выход G , молекул/100 эз	Характеристическая вязкость, $[\eta]$
1	1	0,53	Азот	0,45	5,0	—
2	12	0,53	То же	2,2	20,9	0,23
3	30	0,53	»	5,7	21,7	0,24
4	30	0,53	Крикто	7,6	28,9	—
5	80	0,59	Азот	14,2	20,3	0,14
6	80	0,59	Аргон	15,5	22,1	—
7	80	0,59	Крикто	16,1	23,0	—
8	80	0,53	Азот	14,0	20,0	—
9*	80	0,53	То же	22,8	32,6	—
10	160	0,53	»	29,9	21,4	0,10

* К пиперилену было добавлено 5 мол. % CCl_4 .

Анализ газообразных продуктов радиолиза. При вскрытии облученных ампул газообразные продукты радиолиза собирали в газометр над ртутью и затем подвергали анализу на хроматографе ХТ-2М. Газ-носитель — воздух (давление 0,8 кГ/см², расход 0,5 л/мин). Колонка: длина 2 м; набивка — активная окись алюминия, обработанная 3%-ным NaOH . Объем пробы газа — 1—6 мл.

Выделение полимера проводили из облученных образцов, представлявших собой раствор полимера в мономере, путем отгонки пиперилена в вакууме водоструйного насоса (15 мм). Остаток мономера и, возможно, низкомолекулярные летучие продукты затем удаляли в вакууме масляного насоса (0,15 мм) в течение 3—4 суток при комнатной температуре до постоянного веса образца.

Помимо весового выхода полимера проводили расчет радиационно-химического выхода по формуле:

$$G = \frac{m \cdot d \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 100}{P \cdot D \cdot M \cdot 5,3 \cdot 10^{13} \cdot 10^6},$$

где G — радиационно-химический выход (число молекул мономера превратившихся в полимер на 100 эз поглощенной энергии); m — выход полимера, г; d — плотность мономера, $\text{г}/\text{см}^3$; P — вес облученного мономера, г; D — доза облучения, Mr; M — молекулярный вес мономера; $5,3 \cdot 10^{13}$ — энергетический эквивалент 1 р, эз/г [7].

Полимер, полученный в опыте 10, был пересажен из раствора в бензоле равным объемом этилового спирта.

Характеристика полимера. Полимер пиперилена был охарактеризован по характеристической вязкости, непредельности и содержанию некоторых элементов микроструктуры.

а) характеристическую вязкость определяли вискозиметрически в вискозиметре Уббелоде, усовершенствованном Рафиевым для малых количеств растворов [8]. В качестве растворителя был использован бензол. Определения проводили при $20 \pm 0,2^\circ$.

б) Непредельность полимера определяли действием раствора хлористого йода в CCl_4 с последующим титрованием через 10, 30, 60, 120 и 240 мин. при 0° , что позволяло раздельно определять количество НJ, образующегося в результате реакций замещения и отщепления [9]. Метод, описанный в литературе, был видоизменен применительно к меньшим количествам полимера, обладающего более низким молекулярным весом.

в) Микроструктуру полимера характеризовали методом ИК-спектроскопии. Этот метод в применении к полимерам пиперилена для количественного определения элементов его микроструктуры не разработан. В литературе имеется ИК-спектр 1,4-транс-полипиперилена, полученный Натта [10], но не приводятся данные по учету других звеньев. В настоящей работе характеристику полипиперилена по ИК-спектрам производили на основании полос поглощения $909 - 911 \text{ см}^{-1}$ и $975 - 976 \text{ см}^{-1}$, которые отвечают звеньям 3,4- и сумме (1,4-транс-+1,2-транс-) соответственно. Раздельно определить 1,4-транс- и 1,2-транс-структуры методом ИКС пока не представлялось возможным. Сумму звеньев (1,4-цис-+1,2-цис-) определяли по разности между общей непредельностью, найденной химическим методом, и определенными ИКС-методом значениями для других структур (при условии отсутствия циклизации).

Коэффициенты поглощения для звеньев 3,4- и для суммы звеньев (1,4-транс-+1,2-транс-) были взяты из работы [11], проведенной на том же спектрометре.

Съемку полного спектра в области $460 - 5960 \text{ см}^{-1}$ проводили на двулучевом ИК-спектрометре ИКС-14 на призмах из KBr , NaCl и LiF в жидкостных кюветах, заполненных вязкотекучим полипипериленом. Количественное определение элементов микроструктуры проводили с призмой из NaCl в области $880 - 1010 \text{ см}^{-1}$ в жидкостных кюветах с растворителем сероуглеродом.

Результаты опытов

В таблице приведены условия облучения, выходы и характеристическая вязкость полипипериленов, полученных при радиационной полимеризации.

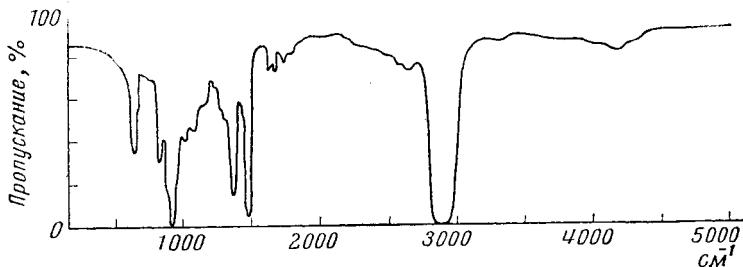


Рис. 1. ИК-спектр радиационного полипиперилена

Полимер пиперилена во всех случаях был растворим в мономере. Полимер, выделенный после отгонки мономера, представлял собой бесцветное, прозрачное вязкотекущее вещество. Непрореагировавший мономер, выделенный в результате отгонки под разрежением, был охарактеризован: т. кип. $43 - 44^\circ$, $d_4^{20} 0,6909$, $d_{20}^{20} 0,6897$, $n_D^{20} 1,4350$. Судя по константам, этот продукт состоит преимущественно из цис-пиперилена. Непредельность полимеров, определенная для опытов 4 и 10, составляла 84 и 87 % соответственно.

Полный спектр радиационного полипиперилена (образец опыта 10) приведен на рис. 1. Спектры, полученные для образцов опытов 5 и 6, были аналогичны.

Данные ИК-спектроскопии показывают, что в спектрах полипипериленов присутствует полоса при 976 см^{-1} значительной интенсивности, характерная для суммы звеньев (1,4-транс-+1,2-транс-). Полосы при 909 и 703 см^{-1} , характерные для звеньев 3,4- и суммы звеньев (1,4-цис-+1,2-цис-) соответственно, имеют гораздо меньшую интенсивность. В спектрах имеются также полосы поглощения 1378 , 1465 и 2959 см^{-1} значительной интенсивности. Полосы 1378 и 2959 см^{-1} связаны с наличием в полимере метильных групп, полоса при 1465 см^{-1} связана с наличием

в полимере метиленовых групп. Количественное определение элементов микроструктуры полипирилена методом ИК-спектроскопии, проведенное в опытах 2—8,10, показало примерно одинаковое содержание одних и тех же определяемых величин. В качестве примера приводятся результаты, полученные для опыта 10 (перебосажденный полимер с характеристической вязкостью 0,15): содержание звеньев 3,4- 3% и суммы звеньев (1,4-*транс*- + 1,2-*транс*-) 64%.

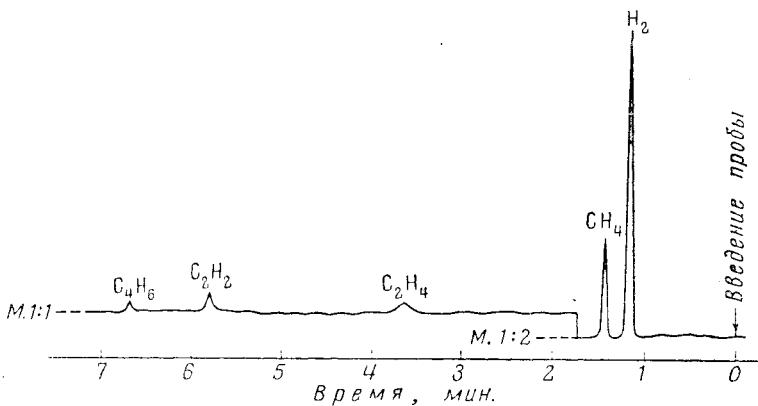


Рис. 2. Хроматограмма газообразных продуктов радиолиза

Рассчитанное содержание суммы звеньев (1,4-*цик*- + 1,2-*цик*-) по разнице между общей непредельностью полимера, определенной химическим методом, и приведенными значениями для звеньев 3,4- и (1,4-*транс*- + 1,2-*транс*-) составило 20%.

Анализ газообразных продуктов радиолиза, проведенный на хроматографе ХТ-2М (рис. 2), показал наличие водорода, метана, этилена, ацетилена, дивинила и пирилена. Содержание последнего в анализируемом газе 98,5%.

Обсуждение результатов

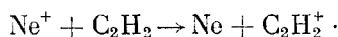
Как следует из данных, приведенных в таблице, выход полипирилена растет пропорционально дозе облучения. При сопоставлении скоростей радиационной полимеризации пирилена и изопрена [1] в сопоставимых условиях во всех случаях отмечается несколько пониженная способность к полимеризации у пирилена по сравнению с изопрепом, что согласуется с представлениями о поляризующем влиянии метильных заместителей на двойную связь в зависимости от их положения в молекуле мономера.

В опытах 3 и 4 и 5—7 выяснялось влияние благородных газов: аргона и криптона как сенсибилизаторов радиационной полимеризации. Полученные результаты по выходам полимера показывают тенденцию к увеличению выхода в ряду азот — аргон — криpton.

Сенсибилизирующее влияние благородных газов отмечено в литературе при радиационной полимеризации из газовой фазы: ацетилена — α -излучением радона [12—17] и рентгеновскими лучами [18—20]; дициана — α -излучением радона [13], рентгеновскими лучами [20] и электронами [21]; цианистого водорода — α -излучением радона [13] и рентгеновскими лучами [20], этилена — рентгеновским излучением [18, 20]; бутадиена-1,3 — рентгеновским излучением [19, 20]. Например, при облучении рентгеновскими лучами ускорение полимеризации ацетилена в купрен при подмешивании благородных газов возрастает в ряду неон — аргон — криpton — ксенон [19].

О механизме этого явления высказаны различные точки зрения. Авторы [19] считают, что 1 моль ксенона, например, поглощает такую же энергию излучения, как 150 молей ацетилена. Эта энергия, поглощаемая благородными газами, выполняющими роль эффективных промежуточных агентов, расходуется на полимеризацию соответствующих мономеров.

По предположению Комптона [12] ионизованный благородный газ, имеющий более высокий потенциал ионизации, чем мономер, будет ионизировать последний путем передачи заряда. Например, для неона * и ацетилена:



C_2H_2^+ ведет себя так же, как если бы он был образован путем первичной ионизации. Этот дополнительный ресурс полимеризации и проявляется в сенсибилизирующем влиянии благородных газов. Следует отметить, что замена благородных газов на бензол, имеющий потенциал ионизации более низкий (9,2 эв), чем у ацетилена (11,4 эв), вызывает замедление полимеризации ацетилена [22].

Согласно другому взгляду [12, 14, 23] ион благородного газа, окруженный нейтральными молекулами мономера, образует облако (рой). Разрушение последнего, за которым следует полимеризация, происходит при нейтрализации его электроном, ионом или при встрече с роем противоположного заряда.

Случай, когда сенсибилизация имеет место при потенциале ионизации благородного газа более низком, чем у мономера (например ксенон 12,1 эв и дициан 13,6 эв), т. е. когда передача заряда от иона благородного газа мономеру энергетически невозможна, вызвали появление третьего мнения [21]. В этом случае сенсибилизацию объясняют образованием реактивного комплекса (например $[\text{Xe}(\text{CN})_2]^+$, в случае сенсибилизации ксеноном дициана при облучении электронами) и увеличением интенсивности отрицательного иона полимера.

В настоящей работе пипериден, подвергавшийся радиационной полимеризации, находился в ампулах в атмосфере азота, потенциал ионизации которого (15,6 эв) выше потенциала ионизации пиперидена (8,68 эв) [24]. Азот, как уже отмечалось [25], также сенсибилизирует радиационную полимеризацию. Возможно, данные опытов в атмосфере азота, принимавшиеся за стандартные, так же как и в случае аргона и криктона, представляются повышенными за счет сенсибилизирующего действия азота.

Хотя вышеупомянутые литературные данные о сенсибилизации радиационной полимеризации благородными газами относятся к опытам, проведенным в газовой фазе, наблюдавшееся у нас повышение выходов полимеров может происходить также за счет процессов, протекающих не только в газовой фазе (над поверхностью жидкого мономера в запаянной ампуле), но и в объеме жидкого мономера с растворенным газом-сенсибилизатором. В связи с этим следует отметить замечание Линда [14], который считает, что для углеводородов в жидким состоянии эти процессы являются теми же самыми, что и для газов.

Можно предполагать, что усиление эффекта сенсибилизации с ростом атомного веса благородного газа связано с увеличением атомных радиусов, что увеличивает сечение поглощения ионизирующего излучения. Сам же механизм действия благородных газов еще требует дальнейшего изучения. Сенсибилизация четыреххлористым углеродом, приводящая к существенному повышению выхода полимера (опыт 9), дала примерно такие же результаты, как и при полимеризации изопрена [1].

* $\text{Ne} \xrightarrow{\text{ион}} \text{Ne}^+ + e^-$.

В проведенных опытах во всех случаях полученный радиационный полипирилен был растворим в мономере и, таким образом, процесс не осложнялся сшиванием даже при значительных дозах облучения (до 160 Mr).

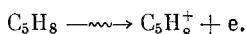
Несколько пониженнная непредельность радиационного полипирилена может быть объяснена возможной циклизацией. Прямых экспериментальных доказательств наличия циклов пока не получено, но мы предполагаем вернуться к этому вопросу в дальнейшем.

Данные ИК-спектроскопии полимеров говорят о том, что структура радиационного полипирилена состоит преимущественно из звеньев либо 1,4-транс-, либо 1,2-транс-, либо из их суммы. Ограниченностю применяемых методов пока не позволила выяснить этот вопрос более детально. Содержание соответствующих звеньев цис-конфигурации втрое меньше. Можно предположить, что преобладающими являются звенья 1,4-транс-аналогично тому, как это имело место в случае радиационной полимеризации дивинила [26] и изопрена [27].

Характеристическая вязкость полипирилена колеблется в пределах 0,10—0,24. Повышение характеристической вязкости при переосаждении полимера (опыт 10) с 0,10 до 0,15 показывает наличие в полимере низкомолекулярных форм.

Данные анализа газообразных продуктов радиолиза позволяют высказать некоторые предположения относительно возникновения обнаруженных веществ: водорода, метана, этилена, ацетилена и дивинила. Ниже рассматривается образование этих продуктов только из мономерного пирилена, поскольку его концентрация в исследуемых опытах значительно превышала концентрацию полимера. Это не исключает возможность образования некоторых рассматриваемых продуктов также и из полимерных молекул.

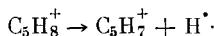
Под действием γ -излучения на пирилен происходит образование соответствующего первичного иона:



Первичный ион, взаимодействуя с исходным пириленом, образует ион C_5H_7^+ , радикал $\text{C}_5\text{H}_7^\cdot$ и водород



Возможно также и иное превращение иона C_5H_8^+ :

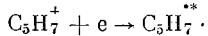


Рекомбинация H^\cdot приводит к образованию водорода



Наиболее вероятный участок молекулы пирилена для указанного отрыва водорода — метильная группа [28].

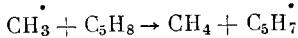
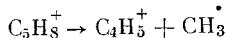
Ион C_5H_7^+ при захвате электрона дает далее так называемый активированный радикал $\text{C}_5\text{H}_7^{**}$ который, как и радикал $\text{C}_5\text{H}_7^\cdot$, способен инициировать полимеризацию



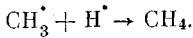
Аналогичные превращения для углеводородов в жидкой фазе описаны в литературе [29].

Вероятное образование метана также происходит при радиолизе

пиперилена за счет его метильной группы.

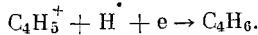


или

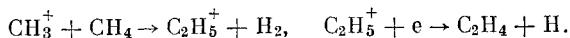
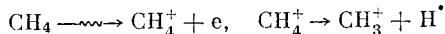


Радикал $\text{C}_5\text{H}_7^\cdot$, равно как и другие радикалы, образующиеся в ходе радиолиза, могут рассматриваться как инициаторы полимеризации, протекающей по радикальному механизму.

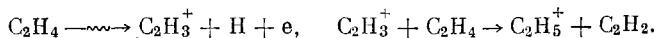
Ион C_4H_5^+ может быть источником обнаруженного дивинила



Дальнейшее превращение метана может вести к этилену и водороду [30]:



Образование ацетилена можно представить себе, как результат радиолиза этилена [31].



Таким образом, основным направлением распада молекулы пиперилена при радиолизе является разрыв одинарной связи между четвертым и пятым углеродными атомами. Отсутствие C_3 продуктов в газах радиолиза является экспериментальным указанием на то, что распад пиперилена по углеродной связи между вторым и третьим углеродными атомами не происходит.

Удельный вес этих побочных процессов, приводящих к газообразным продуктам радиолиза, невелик.

Авторы глубоко благодарны Н. И. Леоповой за помощь при исследовании полимеров ИКС-методом.

Выводы

1. При радиационной полимеризации пиперилена под действием γ -излучения Co^{60} образуется вязкотекущий полимер, выход которого растет с дозой облучения и может быть повышен сенсибилизирующими добавками четыреххлористого углерода и благородных газов (аргона и криптона).

2. Микроструктура радиационного полипиперилена, определенная методом ИК-спектроскопии, не зависит от дозы облучения и сенсибилизирующих добавок благородных газов.

3. Наряду с полимеризацией в незначительной степени происходит процесс радиолиза. Газообразные продукты радиолиза содержат водород, метан, этилен, ацетилен и дивинил. Высказаны предположения о механизме возникновения продуктов радиолиза.

Ленинградский государственный университет
Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
12 II 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. В. С. Иванов, М. А. Соколова, С. В. Аверьянов, В. Ф. Евдокимов, И. С. Гурлянд, Высокомолек. соед., 2, 35, 1960.
2. А. А. Петров, М. Л. Генусов, Успехи химии, 24, 220, 1955.
3. Г. С. Уитби, Синтетический каучук, Госхимиздат, Л., 1957, стр. 668.

4. И. А. Лившиц, С. И. Ильина, В. Н. Рейх, Хим. пром-сть, 1957, № 6, 22 (342).
5. D. J. Greig, J. Amer. Chem. Soc., 65, 1006, 1943.
6. А. Х. Брегер, В. А. Белынский, В. Л. Карпов, С. Д. Прокудин, В. Б. Осипов, Труды Всесоюзной научно-технической конференции по применению радиоактивных и стабильных изотопов и излучений в народном хозяйстве и науке (Москва, апрель 1957 г.). Получение изотопов. Мощные гамма-установки. Радиометрия и дозиметрия, Изд. АН СССР, М., 1958, стр. 182.
7. Н. Г. Гусев, Справочник по радиоактивным излучениям и защите, Медгиз, 1956, стр. 11.
8. C. P. Radzikow, Высокомолек. соед., 1, 1558, 1959.
9. T. S. Lee, I. M. Kolthoff, M. A. Mairis, J. Polymer Sci., 3, 66, 1948
10. G. Natta, L. Porrati, P. Corradini, D. Moretto, Chimica e Industria, 10, 362, 1958.
11. Н. И. Леонова, Б. И. Тихомиров, А. И. Якубчик, Высокомолек. соед., 5, 305, 1963.
12. S. C. Lind, D. C. Bardwell, Science, 62, 593, 1925.
13. S. C. Lind, D. C. Bardwell, J. Amer. Chem. Soc., 48, 1575, 1926.
14. S. C. Lind, J. Chem. Phys., 7, 790, 1939.
15. S. C. Lind, J. Phys. Coll. Chem., 52, 437, 1948.
16. S. C. Lind, J. Phys. Chem., 56, 920, 1952.
17. S. C. Lind, J. Phys. Chem., 58, 800, 1954.
18. R. C. Palmer, D. C. Bardwell, M. D. Peterson, J. Chem. Phys., 28, 167, 1958.
19. Chem. and Engng. News., 36, № 38, 55, 1958 (О сообщении D. C. Bardwell, R.C. Palmer, M. D. Peterson на 134 Конгрессе Американского химического общества).
20. D. C. Bardwell, D. K. Naylo, Radiation Res., 11, 432, 1959.
21. C. E. Melton, P. S. Rudolph, J. Chem. Phys., 33, 1594, 1960.
22. S. C. Lind, P. S. Rudolph, J. Chem. Phys., 26, 1768, 1957.
23. S. C. Lind, Trans. Amer. Electrochem. Soc., 44, 63, 1923.
24. J. Collin, F. P. Lossing, J. Amer. Chem. Soc., 81, 2064, 1959.
25. S. C. Lind, D. C. Bardwell, Science, 62, 422, 1925.
26. W. S. Anderson, J. Phys. Chem., 63, 766, 1959.
27. Y. Tabata, R. Shimozawa, H. Sobue, J. Polymer Sci., 54, 201, 1961.
28. E. Collinson, F. S. Dainton, H. A. Gillis, J. Phys. Chem., 63, 909, 1959.
29. W. H. T. Davison, Chemistry and Industry, 662, 1957.
30. A. J. Swallow, Radiation Chemistry of organic compounds., p. 63, Pergamon Press, Oxford—L.—N. Y.—P. 1960.
31. C. E. Melton, P. S. Rudolph, J. Chem. Phys., 32, 1128, 1960.

STUDIES IN RADIATION POLYMERIZATION. II. THE RADIATION POLYMERIZATION OF PIPERYLENE

*V. S. Ivanov, Yu. V. Medvedev, V. F. Vasilenko, A. Kh. Breger,
V. B. Osipov, V. A. Goldin*

S u m m a r y

The Co^{60} γ -ray initiated radiation polymerization of piperylene leads to the formation of a viscous polymer whose yield grows with the radiation dose and can be augmented by sensitizing addition agents such as carbon tetrachloride and noble gases (argon and krypton). The microstructure of radiation polypiperylene as determined by IR spectroscopy is characterized by the presence of 64% 1,4-trans + 1,2-trans, 20% 1,4-cis + 1,2-cis and 3% 3,4 units, independent of the radiation dose. Radiolysis occurring (to a very small extent) simultaneously with the polymerization process leads to the formation of the gaseous products hydrogen, methane, ethylene, acetylene and divinyl, which were determined chromatographically. The possible mechanism of formation of the radiolysis products has been discussed.