

УДК 547.024+678.744

ДЕЙСТВИЕ СВЕТА НА СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ,  
СТАБИЛИЗИРОВАННЫЕ В  $\gamma$ -ОБЛУЧЕННЫХ  
ПОЛИВИНИЛАЦЕТАТЕ И ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТЕ

*B. K. Милинчук, С. Я. Пшежецкий*

В сообщениях [1, 2] были приведены данные, характеризующие изменения спектров ЭПР  $\gamma$ -облученного полипропилена под действием ультрафиолетового и видимого света. Эти изменения обусловлены фотохимическими превращениями радикалов, образовавшихся в полипропилене в ре-

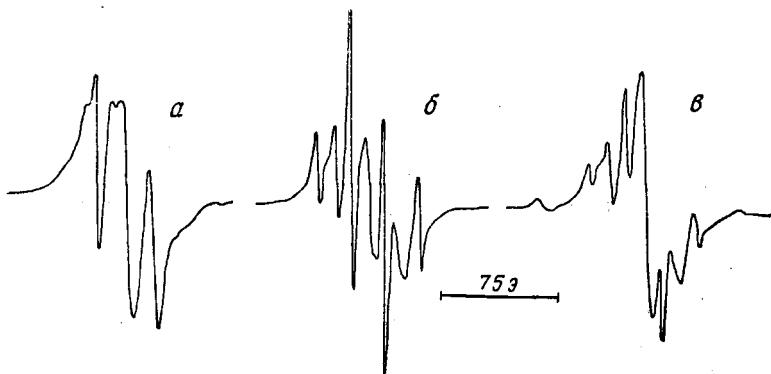


Рис. 1. а — Спектр ЭПР поливинилацетата,  $\gamma$ -облученного при 77° К; б — спектр этого же образца полимера после облучения видимым светом (светофильтр С3С-22); в — УФ-светом (светофильтр УФС-1) при 77° К.

Температура измерения 77° К

зультате предварительного  $\gamma$ -облучения и стабилизированных при температуре жидкого азота.

Для выяснения того, насколько общий характер имеет обнаруженное явление фотохимического превращения радикалов в полимерах, облученных  $\gamma$ -излучением, мы провели аналогичные исследования также на других твердых полимерах. В этом сообщении приводятся данные для поливинилацетата (ПВА) и полиметилметакрилата (ПММК).

**Поливинилацетат.** Абрахам и Виффен [3] в спектре ЭПР  $\gamma$ -облученного ПВА, а Бреслер и др. [10] при фотополимеризации винилацетата обнаружили слабо разрешенный триплет. Структура свободных радикалов в этих работах не рассматривалась. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного ПВА, полученный нами (радиоспектрометр РЭ1301), состоит из трех четко разрешенных компонент СТС (сверхтонкая структура) (рис. 1, а). Однако в спектре дополнительно обнаруживаются плохо разрешенные линии.

При облучении светом различных длин волн этих образцов полимера форма спектров ЭПР изменяется. В то время как красный (светофильтр КС-10) и желтый (светофильтр ЖС-12) свет вызывают гибель радикалов при незначительном изменении формы спектра ЭПР, более коротковолновый свет ( $\lambda_{\min} \leq 3800 \text{ \AA}$ ; светофильтр СЗС-22) вызывает существенное изменение формы спектра ЭПР (рис. 1, б). После облучения УФ-светом (светофильтр УФС-1) соотношение интенсивностей линий СТС иное, чем после облучения видимым светом (рис. 1, в).

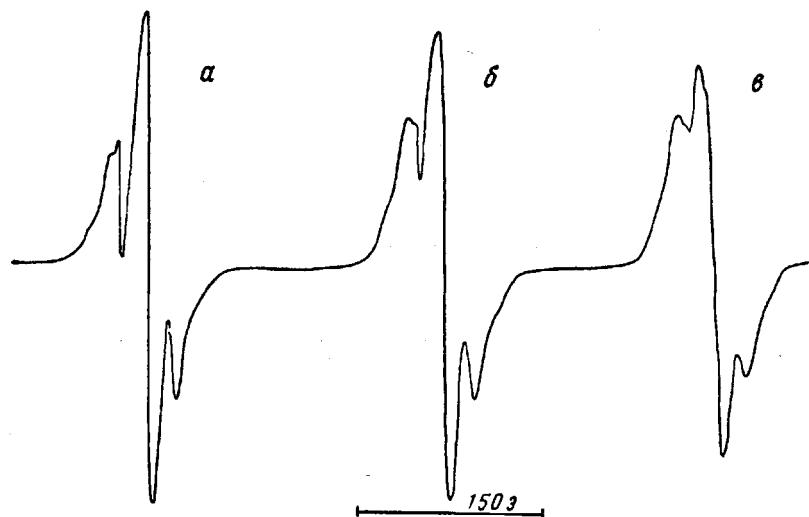


Рис. 2. Зависимость спектра ЭПР поливинилацетата,  $\gamma$ -облученного при 77° К, от температуры:  
а — 178° К; б — 227° К; в — 281° К. Температура измерения 77° К

Изменения формы спектра ЭПР происходят также при нагревании  $\gamma$ -облученных при 77° К образцов и сопровождают происходящую при этом рекомбинацию радикалов. При этом изменяется соотношение интенсивности компонент СТС и ухудшается разрешение линий (рис. 2). Нагревание до комнатной температуры дает спектр, аналогичный полученным в работах [3, 4] (рис. 3, а).

Нагревание освещенных при 77° К образцов до температуры, которую они имели перед освещением, восстанавливает форму сигнала ЭПР, которая была до облучения светом. Таким образом, наблюдается обратимость процессов превращения радикалов, происходящих под действием света и при нагревании, так же, как и в полипропилене [1]. Интересно отметить, что восстановление первоначальной формы спектра ЭПР после облучения светом происходит (хотя и медленно) даже при температуре жидкого азота. Так, в облученном видимым светом (светофильтр СЗС-22) полимере (рис. 1, б) после выдерживания при 77° К в течение 23 час. был зарегистрирован спектр той же формы, что и до освещения (рис. 1, а). Все наблюдаемые изменения формы сигнала ЭПР под действием света происходят только при температуре жидкого азота. При комнатной температуре свет вызывает гибель радикалов, не изменяя при этом спектров ЭПР.

Как было показано ранее [1, 2], обратимые превращения радикалов под действием света, по-видимому, в основном связаны с миграцией неспаренного электрона (по полимерной цепочке). Возбуждение светом облегчает преодоление потенциального барьера процесса миграции. Перемещение неспаренного электрона имеет обратимый характер.

Отметим, что, как и в полипропилене, поглощение света в видимой области, очевидно, происходит самим неспаренным электроном, а не полимером в целом [5]. Однако УФ-свет может поглощаться всем полимером и передаваться к неспаренному электрону по полимерной цепочке.

После облучения видимым и УФ-светом предварительно  $\gamma$ -облученного ПВА спектр ЭПР имеет девять линий СТС, которые можно разделить на три группы из четырех, трех и двух компонент. Расщепление между ком-

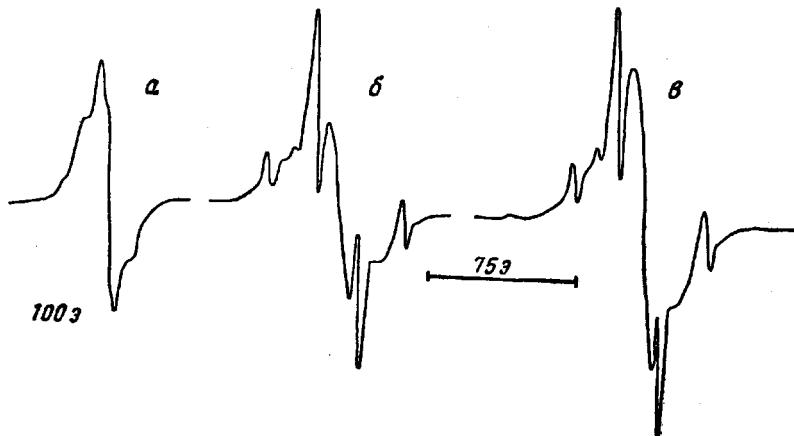


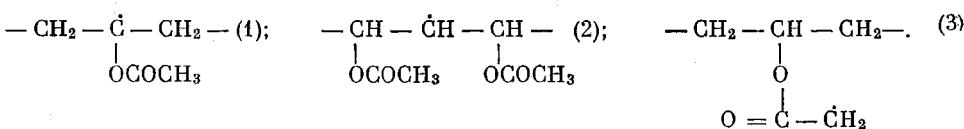
Рис. 3. *a* — Спектр ЭПР поливинилацетата после нагревания при комнатной температуре; *б* — спектр этого же образца после освещения через светофильтр СЗС-22 в течение 17 мин.; *в* — через светофильтр УФС-1 в течение 13 мин.

Температура измерения 77° К.

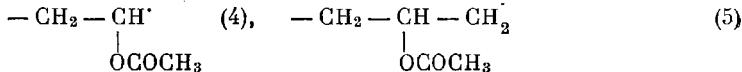
понентами в триплете и квартете составляет  $25 \pm 1$  Г. Расстояние между двумя крайними компонентами спектра составляет  $\sim 139$  Г.

После облучения видимым светом интенсивности линий СТС в квартете относятся как 1 : 2,8 : 2,8 : 1 (после облучения УФ-светом — как 1 : 3 : 3 : 1), соотношение интенсивностей в триплете 1 : 1,8 : 1.

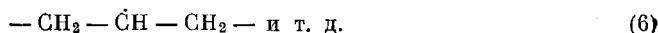
Рассмотрим вероятную структуру радикалов. Образование радикалов при  $\gamma$ -облучении ПВА может происходить в результате отрыва атомов водорода в главной цепи или в боковой группе:



Кроме того, может происходить разрыв цепочки полимера



или отрыв боковой группы целиком



Спектр ЭПР из четырех линий с соотношением 1 : 3 : 3 : 1 характеризует эквивалентное взаимодействие неспаренного электрона с тремя протонами и может быть приписан алкильному радикалу (2). Спектр радикала (1) при эквивалентном взаимодействии с четырьмя протонами метиленовых групп должен иметь пять компонент СТС. Если предположить, что стерические препятствия не позволяют неспаренному электрону

взаимодействовать с двумя протонами из четырех, то спектр радикала (2) будет состоять из трех линий СТС.

В этом случае наложение спектров радикалов (1) и (2) дает спектр из семи линий СТС. Асимметричный дублет с расщеплением  $\sim 139$  э, вероятно, принадлежит радикалу НСО [9], хотя вопрос о его происхождении неясен. Слабая интенсивность дублета указывает на то, что он образуется в малой концентрации.

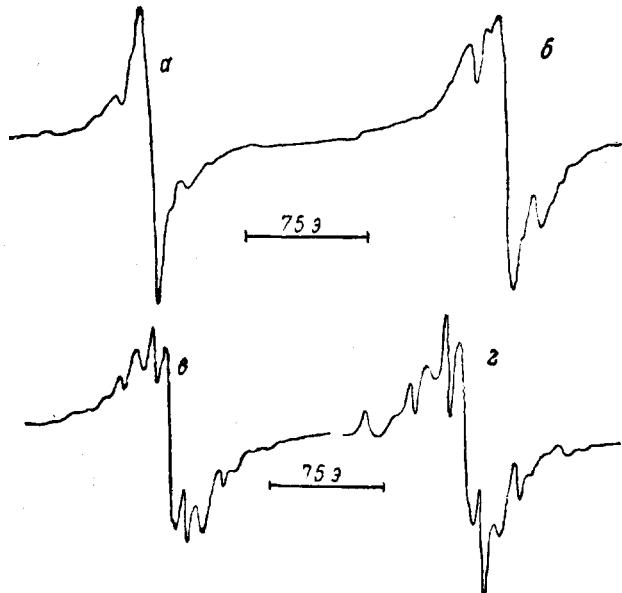


Рис. 4. а — Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного при  $77^{\circ}$  К полиметилметакрилата; б — спектр этого же образца после облучения через светофильтр ЖС-12; в — то же, СЗС-22; г — то же ФС-6.

Измерения проводили в жидком азоте

Под действием света и при последующем выдерживании может происходить обратимое превращение радикал (1)  $\rightleftharpoons$  радикал (2). В зависимости от того, какой из этих переходов преобладает в данных условиях, в суммарном сигнале ЭПР  $\gamma$ -облученного полимера будут преобладать те или иные линии СТС. По-видимому, облучение светом приводит к увеличению концентрации радикалов типа (2). При освещении УФ-светом (который может поглощаться полимером) увеличивается интенсивность триплета, который можно приписать радикалу (1). Увеличение интенсивности линий триплета под действием УФ-света видно на рис. 3, в. Регистрируемый после нагревания полимера до  $178^{\circ}$  К спектр из трех линий с соотношением 1 : 2 : 1 (рис. 2, а), вероятно, принадлежит радикалу (1).

Наблюдаемая обратимость спектра указывает на постепенное установление равновесия между радикалами (1) и (2), которое зависит от температуры. При  $77^{\circ}$  К преобладают радикалы (1); под действием света это равновесие смещается в сторону радикалов (2).

Как указывалось, механизм превращений, по-видимому, заключается в миграции неспаренного электрона по молекулярной цепочке; стабилизация неспаренного электрона у того или иного атома углерода приводит к различной форме спектра ЭПР. При этом форма спектра ЭПР зависит от соотношения между числом радикалов той или иной структуры.

**Полиметилметакрилат.** Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного ПММК при температуре жидкого азота характеризуется плохо разрешенной сверхтонкой структурой. Шнейдер [6] сообщает о сигнале вообще без сверхтонкой структуры. Однако в тщательно записанном спектре можно обнаружить 11 слабо разрешенных линий СТС (рис. 4, а). Последующее облучение в жидком азоте видимым светом с  $\lambda_{\min} \leq 4400 \text{ \AA}$  (светофильтр ЖС-12) превращает первоначальный узкий сигнал в более широкую линию той же интенсивности (рис. 4, б). При облучении светом с  $\lambda_{\min} \leq 3800 \text{ \AA}$  (светофильтр СЗС-22) происходит дальнейшее изменение формы спектра (рис. 4, в); в частности, несколько улучшается разрешение компонент СТС. После освещения через светофильтр ФС-6 (диапазон 3200—4200  $\text{\AA}$ ) четко разрешаются 11 линий СТС (рис. 4, г). Концентрация радикалов при облучении видимым светом практически не уменьшается. УФ-излучение вызывает незначительное уменьшение концентрации радикалов.

Нагревание  $\gamma$ -облученного при  $77^{\circ}\text{K}$  ПММК вызывает изменение формы спектра, а также уменьшение концентрации радикалов. На рис. 5 видно, что в температурном интервале  $77$ — $204^{\circ}\text{K}$  спектр состоит в основном из пяти линий СТС (соотношение интенсивностей линий  $1 : 4 : 6 : 4 : 1$ ). Нагревание до более высоких температур улучшает разрешение линий; при этом в спектре появляются еще четыре линии СТС (рис. 5, г). Спектр, который после освещения (светофильтр ФС-6) имеет вид, представленный на рис. 4, г, при последующем нагревании до  $\sim 230^{\circ}\text{K}$  состоит из двух групп из четырех и пяти компонент с примерно равной интенсивностью. При повышении температуры интенсивность квартета падает; при этом увеличивается интенсивность квинкета (рис. 5, г). Под действием УФ-света растет интенсивность группы из четырех линий (рис. 6, а). Нагревание до комнатной температуры снова дает спектр из девяти линий (рис. 5, г). Концентрация радикалов в этих опытах остается постоянной.

Выдерживание в жидком азоте после освещения в течение полумесяца приводит к уменьшению интенсивности квартета; боковые компоненты также исчезают (рис. 6, б, в). Последующее облучение этого образца полимера нефильтрованным светом ртутной лампы ДРШ-250 снова восстанавливает спектр, наблюдавшийся до выдерживания в жидком азоте (рис. 6, а). Таким образом, как и в других случаях, изменения спектра ЭПР, вызываемые облучением светом при  $77^{\circ}\text{K}$ , полностью обратимы.

По расщеплениям между компонентами спектр ЭПР ПММК после освещения можно разделять на группы из девяти линий СТС и дублет.

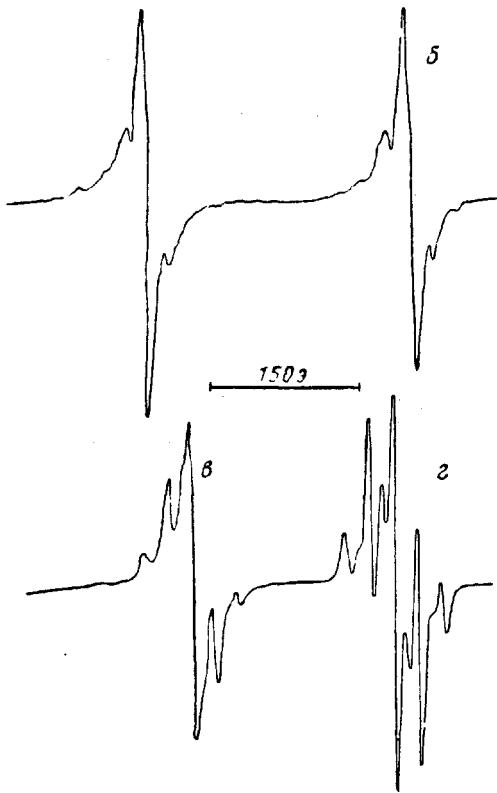


Рис. 5. Зависимость спектра ЭПР полиметилметакрилата,  $\gamma$ -облученного при  $77^{\circ}\text{K}$ , от температуры:  
а —  $77^{\circ}\text{K}$ ; б —  $178^{\circ}\text{K}$ ; в —  $234^{\circ}\text{K}$ ; г —  $290^{\circ}\text{K}$ . Температура измерения  $77^{\circ}\text{K}$ .

В ионете расстояния между компонентами квартета и квинтета составляют  $25 \pm 1$  э. Расщепление в дублете равно  $\sim 139$  э.

Под действием света растет интенсивность группы из четырех линий как непосредственно после  $\gamma$ -облучения при  $77^{\circ}$  К, так и в образцах после нагревания. При нагревании фотооблученных образцов интенсивность квартета падает. Бреслер и др. [4], нагревая от 25 до  $60^{\circ}$  С образцы ПММК, содержащие стабилизированные радикалы, также обнаружили, что при

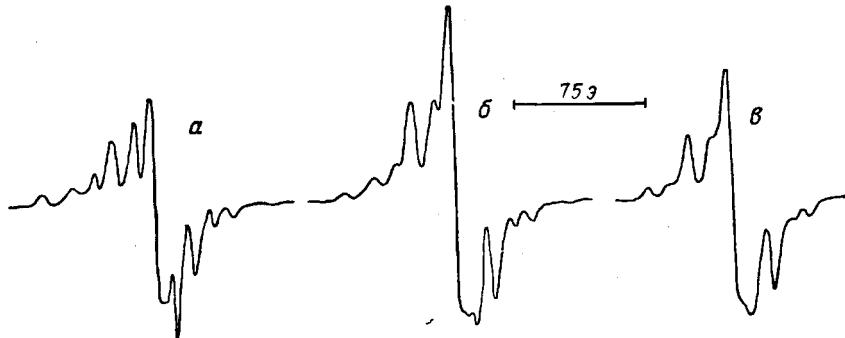


Рис. 6. а — Спектр ЭПР ПММК, предварительно нагретого при  $290^{\circ}$  К, после облучения суммарным светом или УФ-светом; б — спектр ЭПР этого образца после хранения в жидким азоте в течение 12 час.; в — более 15 суток.

Температура измерения  $77^{\circ}$  К

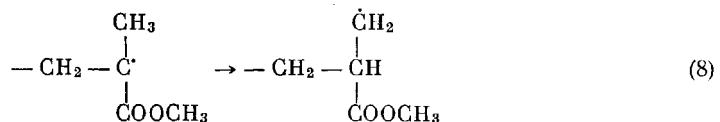
этом увеличивается интенсивность линий квартета и уменьшается интенсивность линий квинтета.

Спектр из девяти линий СТС в ПММК Инграм и др. [7], а также Абрахам и др. [8] объясняют наличием двух конформаций радикала структуры



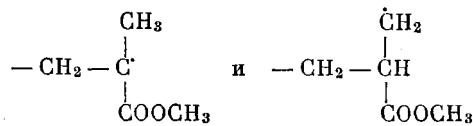
в которой неспаренный электрон часть времени взаимодействует с тремя эквивалентными протонами, а часть времени — с четырьмя. В работах [7] и [8] были рассмотрены различные варианты взаимодействия неспаренного электрона с протонами метильной и метиленовой групп.

Можно было бы думать, что изменения спектров ЭПР в ПММК связаны также с тем, что под действием света происходит раствормаживание вращений метильной и метиленовой групп. Однако времена релаксаций таких процессов должны быть гораздо меньше, чем наблюдалось на опыте. Большая величина времени релаксации указывает на то, что изменения спектров ЭПР связаны с превращениями радикалов типа



В радикале (8) свободная валентность может взаимодействовать только с тремя протонами. Соответствующий спектр ЭПР состоит из четырех компонент, которые вместе с пятью линиями радикала (7) дадут наблюдаемый суммарный спектр из девяти линий СТС.

С увеличением концентрации радикалов (8) будет расти интенсивность квартета. По-видимому, энергетически более выгодным является радикал (7). Поэтому после освещения светом между радикалами



возникает неустойчивое равновесие, которое в системе без подвода энергии в виде световых квантов сдвигается в сторону энергетически устойчивых радикалов (7). При низкой температуре ( $77^{\circ}\text{K}$ ) время такой релаксации будет большим, что позволяет заморозить и зарегистрировать методом ЭПР такое равновесие между радикалами (7) и (8).

Что касается двух крайних асимметричных компонент с расщеплением  $\sim 139$  э, то, по-видимому, как и в случае ПВА, их следует отнести к формальному радикалу  $\text{HCO}^{\cdot}$ .

### Выходы

1. Установлено, что видимый и УФ-свет вызывают изменение СТС спектров ЭПР в  $\gamma$ -облученных поливинилацетате и полиметилметакрилате при  $77^{\circ}\text{K}$ , что обусловлено фотопревращениями свободных радикалов.

2. Установлен обратимый характер превращений стабилизованных радикалов под действием света; при длительном выдерживании при  $77^{\circ}\text{K}$  восстанавливается первоначальная форма спектра ЭПР. Сделан вывод о существовании динамического равновесия между изомерными формами радикалов.

3. Рассмотрены вероятные структуры радикалов и механизм наблюдаемых обратимых превращений.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
17 X 1963

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., 5, 946, 1963.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
3. R. J. Abraham, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1297, 1958.
4. С. Е. Бреслер, Е. И. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 132, 1959.
5. С. Н. Ушаков, Поливиниловый спирт и его производные, т. 2, Изд. АН СССР, 1960.
6. E. E. Schneider, Disc. Faraday Soc., 19, 158, 1955.
7. D. Ingram, M. Symons, M. Townsend, Trans. Faraday Soc., 54, 409, 1958.
8. R. J. Abraham, H. W. Melville, D. W. Ovendall, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 54, 1133, 1958.
9. F. J. Adrian, E. L. Cochran, V. A. Powers, J. Chem. Phys., 36, 1661, 1962.
10. С. Е. Бреслер, Е. И. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомолек. соед., 1, 1374, 1959.
11. А. Чарлзби, Ядерные излучения и полимеры, Изд. ин. лит., 1962.

### THE EFFECT OF LIGHT ON FREE RADICALS STABILIZED IN $\gamma$ -IRRADIATED POLYVINYLCETATE AND POLYMETHYLMETHACRYLATE

V. K. Milinchuk, S. Ya. Pshezhetskii

#### Summary

The effect of visible and u. v. light on free radicals in  $\gamma$ -irradiated polyvinylacetate and polymethylmethacrylate at  $77^{\circ}\text{K}$  has been investigated. It has been found that transformation of the free radicals at the temperature of liquid nitrogen is reversible. It has been suggested that dynamic equilibrium exists between isomeric forms of the radicals.