

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

## СОЕДИНЕНИЯ

1965

№ 3

УДК 678.01 : 54 + 678.746

### ДЕЙСТВИЕ $\gamma$ -ИЗЛУЧЕНИЯ $\text{Co}^{60}$ НА ЗАМЕЩЕННЫЕ ПОЛИСТИРОЛЫ

**B. B. Антуфьев, A. Ф. Докукина, M. П. Вотинов,**  
**E. B. Сунцов, A. Г. Болдырев**

Полистирол (ПС) является одним из наиболее радиационностойких высокочастотных диэлектриков. Стойкость ПС к радиации связывают со способностью бензольных колец рассеивать значительную часть энергии излучения, не претерпевая разрыва химических связей [1].

Настоящая работа посвящена изучению воздействия  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на ПС и его производные: поли-2-хлор-5-метилстирол, поли-4-хлор-3-метилстирол, поли-2-фтор-5-метилстирол, поли-2-бром-3-метилстирол, поли-2-хлор-3,5-диметилстирол, поли-2-бром-3,5-диметилстирол, поли-2-хлор-3,4-диметилстирол, поли-4-хлор-2,5-диметилстирол, поли-4-бром-2,5-диметилстирол, поли-2,3-дихлор-4,5-диметилстирол, поли-4-хлорстирол (ПХС), поли-2,5-дихлорстирол, поли-2,3,4-трихлорстирол, поли-2,4,5-трихлорстирол, синтез которых приведен в работе [2].

Порошки полимеров прессовали при комнатной температуре, дробили на крупинки и запаивали в откаченных кварцевых ампулах с давлением остаточных газов  $\sim 10^{-4}$  мм; вакуумирование проводили для того, чтобы свести к минимуму влияние кислорода.

Облучение проводили при комнатной температуре источником  $\text{Co}^{60}$  активностью 1480  $\text{г-экв Ra}$  и интенсивностью 200  $\text{рентген/сек.}$  Дозы варьировались от 0 до 16  $\text{Мрентген.}$  Изучение ЭПР-спектров производили при температуре жидкого азота ( $77^\circ \text{K}$ ) и комнатной ( $300^\circ \text{K}$ ) на спектрометре [3] спустя 2 часа, неделю и месяц после облучения. Интенсивности спектров оценивали по амплитуде первой производной от сигнала поглощения и контролировали одновременно прописью эталонного образца ( $\text{CuCl}_2$ ).

Дефекты, возникающие в кварцевых ампулах в процессе облучения, устранили отжигом свободного конца ампулы в пламени газовой горелки с последующим пересыпанием образца по ампуле. Об изменении состояния полимеров после облучения судили по растворимости образца в бензole.

Спектры ЭПР облученных полимеров при дозе 16  $\text{Мрентген}$  сопоставлены на рис. 1 и 2. Существенной разницы в спектрах, снятых через различные интервалы времени после облучения, не было обнаружено. По-видимому, эти спектры принадлежат совокупности вторичных, наиболее стабильных радикалов, завершающих процессы разрушения и регенерации (частичной) полимеров. Симметричная форма линий поглощения указывает на отсутствие измеримых количеств перекисных радикалов. При вскрытии ампул наблюдалось резкое снижение интенсивности спектра с исчезновением СТС и появлением асимметрии, характерной для спектров перекисных радикалов. Следовательно, откачиванием ампул до  $10^{-4}$  мм содержание кислорода в полимере удавалось сделать достаточно малым. Форма линий поглощения не менялась с изменением дозы облучения. Увеличение

интенсивности спектров с ростом дозы свидетельствовало о прогрессивном накоплении стабильных радикалов.

Для оценки радиационно-химических превращений мы сравнивали спектры полимеров со спектрами ПС, действие  $\gamma$ -облучения на который изучалось многими авторами [1].

Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного ПС (рис. 1, а) представляет собой триплет с расщеплением  $\sim 20$  эрстед и распределением интенсивностей, близким к биноминальному (1 : 2 : 1).

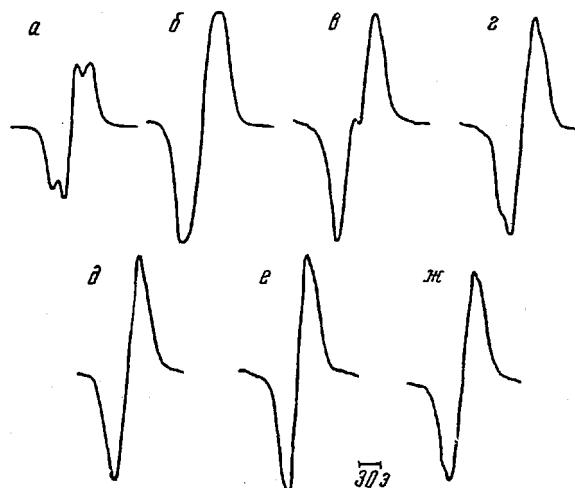
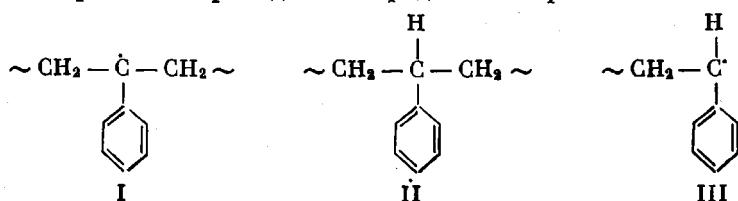


Рис. 1. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных полистиролов при дозе 16 Мренген.

а — полистирол, б — 2,5-диметилстирол, в — 2-хлор-5-метилстирол, г — 3-метил-4-хлорстирол, д — 2-хлор-3,4-диметилстирол, е — 2-хлор-3,5-диметилстирол, ж — 4-хлор-2,5-диметилстирол

Этот спектр может принадлежать радикалам трех типов:



Триплетную структуру спектра у I связывают с взаимодействием неспаренного электрона, либо с орто-протонами кольца [4], либо с двумя симметрично расположенными относительно кольца  $\beta$ -протонами [6], у II — с двумя ближайшими протонами в кольце [5]; у III — с орто-протонами кольца. Однако у радикала II триплет должен иметь расщепление  $\sim 40$  эрстед [6] вместо наблюдаемых 20—25 эрстед.

Кроме того, расчет как методом молекулярных орбит в  $\pi$ -электронном приближении [8], так и методом валентных схем [6] показал, что триплетная структура спектра радикала ПС возникает только за счет сверхсопряжения неспаренного электрона с  $\beta$ -протонами основной цепи. Результаты расчетов позволяют также исключить из рассмотрения радикал III. При больших концентрациях радикалы III не могут быть стабильными еще и потому, что они обладают относительно большой подвижностью в тепловом движении.

Таким образом, наиболее вероятным стабильным продуктом взаимодействия ПС с  $\gamma$ -облучением следует считать радикал I, неспаренный электрон которого в основном взаимодействует с двумя  $\beta$ -протонами.

По характеру спектров ЭПР различные метилзамещенные и метилхлорзамещенные ПС составляют одну группу (рис. 1, б—ж). Интенсивности их спектров почти в 5 раз превосходят спектры ПС при равной дозе облучения. Значительное увеличение интенсивности свидетельствует о большем

выходе радикалов при введении в бензольное кольцо метильной группы. Очевидно, введение метильной группы в сильной степени снижает устойчивость полимера по отношению к  $\gamma$ -излучению, обусловленную защитным действием бензольного кольца. Однако трудно допустить, что она в такой степени может инициировать механизм разрушения, характерный для ПС. Увеличение выхода радикалов, вероятно, связано с воздействием облучения непосредственно на метильную группу. При воздействии облучения происходит либо отщепление группы  $\text{CH}_3$ , как целого, либо отщепление протона от  $\text{CH}_3$ -группы. Первое маловероятно, во-первых, потому, что происходило бы образование значительного количества радикалов II, форма спектра которых для каждого метилзамещенного ПС, как и в случае отщепления водорода или хлора от кольца, должна зависеть от положения атомов хлора. Этого нет, как видно из рис. 1, б—ж. Во-вторых, расщепление в спектрах тогда должно составлять, как указывалось выше, ~40 эрстед, а наблюдается 7—12 эрстед (рис. 1, б—г). В-третьих, возникновение в полимере радикала  $\text{CH}_3$  должно привести к резкому увеличению деструкции полимера с выходом низкомолекулярных продуктов [7], в то время как данные о растворимости облученных полимеров в бензоле, приведенные в таблице, указывают на то, что для метилзамещенных стиролов под действием облучения преобладает процесс образования нерастворимой фракции. Поскольку этот процесс, очевидно, является следствием образо-

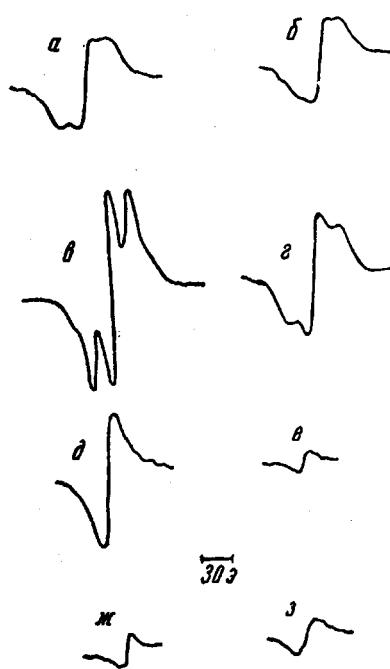


Рис. 2. Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных полистиролов при дозе 16 Мренген:  
а — 2,5-дихлорстирол, б — 2,3,5-трихлорстирол, в — 2,3,4-трихлорстирол, г — ПХС, д — 2-фтор-5-метилстирол, е — 2-четырех-бромстирол, ж — 2-бром-3,5-диметилстирол, з — 4-бром-2,5-диметилстирол

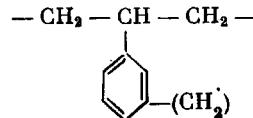
мя как данные о растворимости облученных полимеров в бензоле, приведенные в таблице, указывают на то, что для метилзамещенных стиролов под действием облучения преобладает процесс образования нерастворимой фракции. Поскольку этот процесс, очевидно, является следствием образо-

#### Действие $\gamma$ -излучения на полистирол и замещенные полистиролы

Полимер	Доза, Мренген	Растворимость, %	Полимер	Доза, Мренген	Растворимость, %
Полистирол	0	100	2,5-Диметилстирол	0	100
	0,56	100		0,56	53,9
	6,34	100		6,34	32,6
	11,22	100		11,22	31,8
	15,84	100			
ПХС	0	100	2-Хлор-3,5-диметилстирол	0	100
	15,84	98,4		0,56	100
	50,0	74,9		6,34	27,9
	76,25	0,0		15,84	21,1
2,4,5-Трихлорстирол	0	100	2-3-Дихлор-4,5-диметилстирол	0	100
	0,56	100		0,56	100
	6,34	100		6,34	87,9
	11,22	100		11,22	54,37
	15,84	100			

вания поперечных спивок, то, анализируя результаты, приведенные в таблице, можно сказать, что степень спиности замещенных ПС определяется не только природой заместителя, но и его положением в бензольном кольце. Наибольший выход нерастворимой фракции (30—50%) при дозе 16 *Мрентген* наблюдается у метилзамещенных ПС.

Низкая растворимость, а также триплетный характер спектров большинства метилзамещенных ПС согласуется с предположением о том, что наиболее характерным первичным процессом является возникновение при облучении радикалов вида



и их частичная рекомбинация с образованием поперечных спивок между цепями. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного поли-2-хлор-5-метилстирола представляет собой дублет (рис. 1, в). Здесь, вероятно, конечным продуктом является стабильный радикал, у которого неспаренный электрон в основном локализован у мостикового атома углерода образующейся спивки. Дублетный характер спектра обязан взаимодействию с мостиковым протоном. Размытость сверхтонкой структуры (СТС) спектров (рис. 1, б—ж) свидетельствует о значительной величине области делокализации неспаренного электрона. Это подтверждается также анализом формы спектров ЭПР по методике [9].

С введением атомов хлора в бензольное кольцо выход радикалов увеличивается. Интенсивность спектров ЭПР хлорзамещенных ПС (рис. 2, а—г) в 1,5—2 раза больше, чем у ПС. Спектры ЭПР облученных хлорзамещенных ПС являются триплетами с расщеплением 15—25 эрстед. Естественно предположить, что наиболее вероятным процессом под действием облучения являются отщепление хлора или водорода от бензольного кольца либо отщепление  $\alpha$ -водорода.

При отщеплении атомов водорода или хлора спектр ЭПР для каждого хлорзамещенного ПС должен быть с индивидуальной СТС. Однако видно, что на рис. 2, а—г спектры подобны. Кроме того, при отщеплении хлора от кольца у 2,5-дихлорстирола и ПХС расщепление триплета должно составлять 40 эрстед вместо 20—25 эрстед (рис. 2, а, в). Предположение об отщеплении протона от кольца у 2,3,5-трихлорстирола и 2,3,4-трихлорстирола оказывается несостоятельным, так как оно не объясняет наблюданную СТС.

Поскольку спектры ЭПР облученных хлорзамещенных ПС аналогичны и по форме, и по величине расщепления спектру ПС, естественно предположить, что деструкция идет по пути образования радикала типа I, как в ПС. Однако в присутствии атомов хлора в кольце накопление этих радикалов более интенсивно, что, вероятно, связано со снижением защитного действия бензольного кольца за счет искажения симметрии  $\pi$ -электронного облака при введении атомов хлора.

Сравнивая спектры ЭПР облученных ПС; ПХС; 2,3,4-трихлорстирола (рис. 1, а и рис. 2, в, г), можно отметить, что в последовательности перечисления степень разрешения компонент СТС улучшается, а величина расщепления остается примерно одинаковой и равной 20—25 эрстед. Очевидно, по мере замещения в бензольном кольце атомов водорода на атомы хлора уменьшается степень уширения компонент за счет слабого взаимодействия с протонами кольца.

Поскольку магнитный момент у ядра хлора в 3,5 раза меньше, чем магнитный момент протона, а спин ядра хлора равен  $3/2$  (вместо  $1/2$  у протона), расщепление на атоме хлора должно составлять всего  $1/10$  от расщепления на протоне при той же плотности неспаренного электрона на нем.

Следовательно, по мере замещения протонов атомами хлора разрешение должно улучшаться, что и наблюдается.

Спектры ЭПР  $\gamma$ -облученных фтор- и бромзамещенных ПС приведены на рис. 2, д—з. Они представляют собой синглеты шириной 15—20 эрстед. Особенностью этих спектров является их низкая интенсивность, указывающая на то, что концентрация стабильных свободных радикалов в этих полимерах сравнительно невелика.

Вероятно, фтор- и бромзамещенные ПС обладают повышенной регенерационной способностью.

### Выводы

1. Изучено действие  $\gamma$ -излучения  $\text{Co}^{60}$  на метил-, бром-, хлор- и фторзамещенные стиролы в пределах доз 0—16 Мрентген в отсутствие кислорода.

2. Показано, что выход радикалов у рассмотренных полимеров существенным образом зависит от наличия заместителя, его природы и положения в кольце. Выход радикалов у метилзамещенных стиролов на 0,5 порядка выше, чем в случае полистирола.

3. Предположены наиболее вероятные пути радиационно-химических процессов.

Ленинградский политехнический институт  
им. М. И. Калинина

Поступила в редакцию  
23 III 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Чарльзи, Ядерные излучения. Полимеры, 1962 г.
2. А. Ф. Докукина, Диссертация, 1959.
3. В. В. Антуфьев, М. П. Вотинов, Ю. Н. Толпаров, В. Л. Максимов, А. Г. Савин, А. В. Стafeев, Научн.-техн. информ. бюлл., ЛПИ им. М. И. Калинина, 1961, № 1, 100.
4. E. Horin, L. A. Wall, D. W. Brown, Frans. Faraday Soc., 56, 9, 1960.
5. И. И. Чхеидзе, Ю. Н. Молин, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 130, 1290, 1960.
6. И. С. Милевская, М. В. Волькенштейн, Оптика и спектроскопия, 12, 3, 1962.
7. Н. А. Словоохотова, Тр. I. Всес. совещ. по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1958.
8. Е. В. Сунцов, М. П. Вотинов, Оптика и спектроскопия, 3, 543, 1964.
9. Н. Н. Тихомирова, В. В. Воеводский, Оптика и спектроскопия, 7, 829, 1959.

### THE EFFECT OF $\text{Co}^{60}$ RADIATION ON SUBSTITUTED STYRENES

**V. V. Antufjev, A. F. Dokukina, M.P. Votinov, E. V. Suntsov,  
A. G. Boldyrev**

#### Summary

An EPR study has been made of the radiation-chemical reactions occurring in substituted styrenes (substituents: methyl groups, and chlorine, bromine and fluorine atoms) on  $\gamma$ -irradiation with  $\text{Co}^{60}$ . The effect of the substituent species and the position of the substituents on the nature of the reactions relevant to the radiation dose has been investigated. It has been shown that the radiation resistance of polystyrene is greatly dependent on the type of substituent and on its position in the benzene ring. Postulations have been made regarding the type of the macroradicals formed and the routes of the radiation chemical reactions.