

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ  
1966

Том VII

№ 11

УДК 678.01 : 54 + 678.743

КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ  
В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДЕ

Л. А. Тихомиров, Н. Я. Бубен

Метод электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в настоящее время широко применяется при изучении свободных радикалов, образующихся при радиолизе твердых органических веществ. Как правило, при этом исследователи ограничиваются измерением начального радиационного выхода радикалов и идентификацией их. Однако дополнительную информацию о специфике радиационно-химических процессов можно получить также на основании анализа кинетики накопления радикалов в широком интервале изменения дозы, включающем область установления «предельной» концентрации радикалов [1—3]. В этой связи значительный интерес представляет изучение накопления радикалов в полимерных веществах, для которых температурная область стабилизации радикалов обычно достаточно широка. В настоящей работе в качестве объекта такого рода исследования выбран поливинилхлорид (ПВХ), поскольку радиационной химии этого полимера и изучению радикалов, образующихся в нем при облучении, посвящено значительное число работ [4—8].

Методика измерений

Перед облучением образцы порошкообразного ПВХ, не содержащего примесей катализаторов, откачивали в ампулах из стекла «Луч» до давления  $10^{-4}$  мм рт. ст. в течение 3—4 час. После этого ампулы заполняли газообразным аргоном, для улучшения теплообмена вещества во время облучения, и отшливали. Облучение производили непосредственно в резонаторе спектрометра электронного парамагнитного резонанса, установленного под пучком быстрых электронов с энергией 1,6 МэВ, что значительно ускоряло измерение кинетики образования свободных радикалов и позволяло повысить точность этих измерений. Методика определения концентрации радикалов и дозы описана в работе [9]. Терmostатирование образца осуществляли обдувом его струей газообразного азота заданной температуры; для измерения последней внутрь ампулы, в толщу облучаемого вещества вводили спай термопары медь — константан.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые накопления свободных радикалов в ПВХ при различных температурах. Как видно из этого рисунка, при достаточно больших дозах облучения концентрация радикалов достигает предельного значения  $N_{\text{пр}}$  и при дальнейшем увеличении дозы остается постоянной. Варьирование мощности дозы в пределах  $j = 2—16$  Мрад/мин не изменяет величину  $N_{\text{пр}}$  во всем исследованном интервале температур (100—300° К). Предельная концентрация радикалов медленно уменьшается с повышением температуры и, как видно из рис. 2, удовлетворительно описывается уравнением  $N_{\text{пр}}(T) = N_{\text{пр}}(T_0) \cdot 10^{-\alpha(T-T_0)}$ , где  $\alpha = 4,5$ .

$\cdot 10^{-3}$  град $^{-1}$ ,  $N_{\text{пр}}(T_0) = 6,5 \cdot 10^{19}$  1/г при  $T_0 = 100^\circ$  К. После прекращения облучения концентрация радикалов в ПВХ остается постоянной в течение 20 мин. при температурах до  $300^\circ$  К в соответствии с результатами работы [7]. Радиационно-химический выход радикалов составляет  $G = 2,1 \pm 0,3$  1/100 эв, в согласии с [4], и не зависит от температуры.

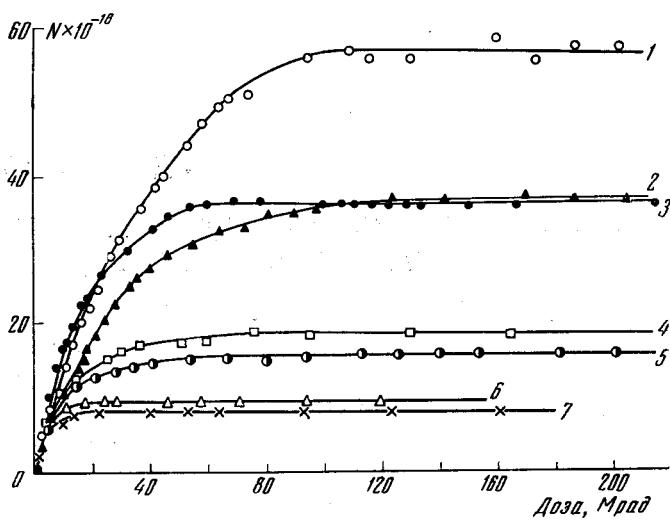


Рис. 1. Кривые накопления свободных радикалов в ПВХ при различных температурах:

1 — 138, 2 — 173, 3 — 213, 4 — 243, 5 — 273, 6 — 300, 7 — 318° К

Из рис. 3 видно, что накопление радикалов при облучении ПВХ происходит по закону  $N = N_{\text{пр}} \cdot (1 - e^{k_1 D})$ , т. е. одновременно с образованием радикалов имеет место и гибель их по реакции первого порядка с эффективной константой скорости, пропорциональной мощности дозы,  $k = k_{1j}$  [1—3]. Значения  $k_1$ , определенные с точностью 20%, изменяются от

0,02 Мрад $^{-1}$  при  $103^\circ$  К до 0,23 Мрад $^{-1}$  при  $318^\circ$  К. Температурная зависимость  $k_1$  (рис. 4) показывает, что эффективная энергия активации процесса гибели радикалов под облучением изменяется от  $\sim 0,3$  ккал/моль при низких температурах ( $100$ — $210^\circ$  К) до  $\sim 2$  ккал/моль в интервале  $210$ — $320^\circ$  К.

Спектр ЭПР облученного ПВХ, в согласии с работами [4, 6, 10] при низких температурах представляет широкую линию со слабо разрешенной сверхтонкой структурой, при нагревании до комнатной температуры наблюдается более узкая одиночная линия.

Рис. 2. Зависимость предельной концентрации радикалов в ПВХ от температуры облучения

Из приведенных результатов следует, что при радиолизе ПВХ, так же как и в случае спиртовых кристаллосольватов [2], белков и полипептидов [1], в процессе облучения одновременно с образованием радикалов происходит и разрушение их излучением. При этом скорость гибели радикалов описывается реакцией первого порядка с константой скорости, пропорциональной мощности дозы облучения.

Зависимость  $k = k_1 j$  сохраняется при изменении мощности дозы в несколько тысяч раз. Это можно видеть из сопоставления значения  $k_1 = 0,02 \text{ Mrad}^{-1}$  ( $T = 100^\circ \text{K}$ ,  $j = 2-16 \text{ Mrad/min}$ ), полученного в настоящей работе, с величиной  $k_1 = 0,023 \text{ Mrad}^{-1}$  ( $T = 77^\circ \text{K}$ ,  $j = 0,004 \text{ Mrad/min}$ ), приведенной для поливинилхлорида в работе [11].

При облучении ПВХ  $\gamma$ -лучами при комнатной температуре было установлено [11, 12], что в процессе накопления гибель радикалов происходит по реакции второго порядка, тогда как в настоящей работе скорость уничтожения радикалов под облучением оказалась пропорциональной первой степени их концентрации до  $320^\circ \text{K}$ . Различие обусловлено тем, что при малых мощностях дозы в этих условиях существенную роль играет обычная «темновая» квадратичная рекомбинация радикалов, скорость которой, по-видимому, слабо зависит от мощности дозы. Иными словами, при малых  $j$  скорость образования радикалов сравнима со скоростью их обычной рекомбинации по второму порядку.

При переходе к электронному облучению (большие мощности дозы) основным процессом гибели радикалов становится процесс уничтожения их излучением. Количественные оценки скорости рекомбинации радикалов в облученном ПВХ, сделанные нами на основании результатов работы [7], подтверждают высказанное предположение.

Что касается механизма разрушения радикалов излучением, то о нем можно высказать лишь некоторые предположения. К сожалению, спектр ЭПР радикалов в облученном поливинилхлориде при низких температурах имеет очень плохо разрешенную сверхтонкую структуру. Поэтому до настоящего времени остается открытым вопрос об идентификации образующихся радикалов. В некоторых работах [6, 10] утверждается, что главным образом происходит разрыв C—H-связи, а атомы хлора практически не отрываются, однако ряд исследователей [4, 5] высказывает противоположное мнение, ссылаясь на значительное различие в прочности C—H- и C—Cl-связей и также на данные ИК-спектров, снятых при низкой температуре [13]. По-видимому, более однозначной является трактовка высокотемпературного спектра ЭПР, который представляет собой, как сказано выше, узкую одиночную линию. Такой спектр приписывается [4, 6] делокализации неспаренного электрона радикала по системе сопряженных двойных связей, образованных в результате цепной реакции дегидрохлорирования.

Уничтожение радикалов по реакции первого порядка при низких температурах связано, по нашему мнению, с быстрой передачей энергии по полимерной цепи к уже образовавшемуся радикалу, в результате чего происходит отрыв соседнего с радикалом атома и замыкается двойная связь. Возможность подобного механизма гибели радикалов под облучением обсуждалась в работе [14]. Это предположение согласуется с изменениями Словохотовой и др. [13], показавших, что при низкой температуре в облученном ПВХ происходит накопление изолированных двойных связей с радиационным выходом  $\sim 2 \text{--} 1/100 \text{ эв}$ . При этом концентрация двойных связей продолжает линейно возрастать с дозой до  $400\text{--}800 \text{ Mrad}$ ,

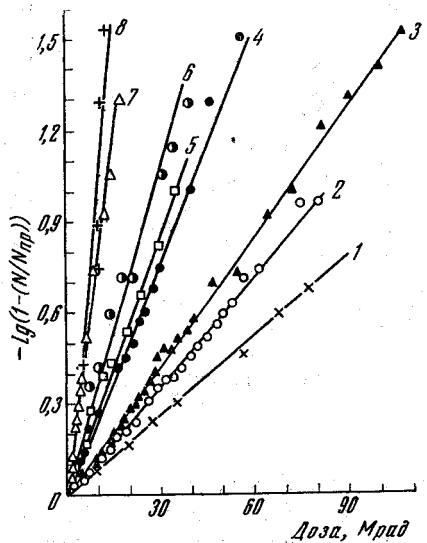


Рис. 3. Линейные анаморфозы кривых накопления радикалов в ПВХ при различных температурах:  
1 — 103, 2 — 138, 3 — 173, 4 — 213, 5 — 243, 6 — 273, 7 — 300, 8 — 318 °K

тогда как предельная концентрация радикалов устанавливается при  $D = 70-100 \text{ Mrad}$ . Поскольку  $G(R) \approx G$  (двойных связей), можно заключить, что указанный механизм гибели радикалов является основным при низкой температуре. Разрушение свободных радикалов по этому механизму идет с эффективной энергией активации  $E_{\text{эфф}} = 0,3 \text{ ккал/моль}$ .

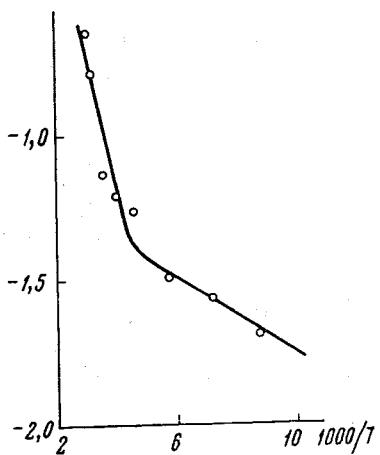


Рис. 4. Изменение константы  $k_1$  с температурой

зей (спивок) в полимере в результате рекомбинации радикалов, образовавшихся «парами» на соседних полимерных цепях [4, 5, 8]. Известно, что выход поперечного спшивания возрастает с повышением температуры [5, 15].

То обстоятельство, что основным молекулярным продуктом радиолиза ПВХ является  $\text{HCl}$ , а не  $\text{H}_2$  и  $\text{Cl}_2$  [4, 5], может указывать на сравнительно малую роль вторичных реакций атомов  $\text{H}^{\cdot}$  и  $\text{Cl}^{\cdot}$  с соседними полимерными молекулами. Вероятно, что в первичном химическом акте отрывается атом  $\text{Cl}^{\cdot}$ , который остается вблизи материнской цепочки и рекомбинирует с атомом  $\text{H}^{\cdot}$ , отрывающимся от соседнего атома углерода при передаче энергии к радикалу по полимерной цепи.

При повышении температуры, как видно из рис. 4, начинают играть роль другие реакции радикалов, требующие большей энергии активации (до 2 ккал/моль при  $300^{\circ}\text{K}$ ). Таким процессом, по-видимому, может быть образование поперечных связей.

### Выводы

- Изучена кинетика накопления свободных радикалов в ПВХ в интервале температур  $100-320^{\circ}\text{K}$ .
- Установлено, что под облучением радикалы гибнут по реакции первого порядка с константой скорости, пропорциональной мощности дозы.
- Высказано предположение о том, что при низких температурах основным механизмом гибели радикалов является разрушение их с замыканием двойных связей. При более высоких температурах существенную роль начинает играть процесс образования поперечных связей.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
12 VIII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

- А. Ф. Усатый, Ю. С. Лазуркин, Элементарные процессы химии высоких энергий, М., 1965, стр. 209.
- Л. А. Тихомиров, В. А. Беляева, Н. Я. Бубен. Изв. АН СССР, серия химич., 1965, 594.
- Л. А. Тихомиров, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 163, 414, 1965.
- L. J. Lawton, J. S. Balwit, J. Phys. Chem., 65, 815, 1961.
- A. A. Miller, J. Phys. Chem., 63, 1775, 1959.
- A. Charlesby, M. G. Ormerod, The fifth internat. simpos. on free radicals, Sweden, Uppsala, 1961.
- Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, J. Chem. Phys., 32, 371, 1960.
- Ин Жэн-кай, А. И. Праведников, С. С. Медведев, Докл. АН СССР, 122, 254, 1958.
- Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий и др., Приборы и техника эксперимента, 1960, № 6, 73.
- Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Мокульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 122, 1053, 1958.

11. M. M. R. Gautron, J. Roch, M. Ptack, C. Wippler, J. Chim. Phys. et Phys.-Chim. biol., 58, 649, 1961.
12. S. Ohnishi, M. Kashiwagi, I. Ikeda, J. Mitta, Proc. of confer. on the applic. of large radiation Sources in industry and especially to chemical processes., Warshawa, 1959, str. 293.
13. Н. А. Словохотова, Г. К. Садовская, Л. А. Васильев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 7, 1306, 1965.
14. Г. К. Васильев, В. Л. Тальрозе, Кинетика и катализ, 4, 497, 1963.
15. А. И. Праведников, С. С. Медведев, Тр. I Всес. совещ. по радиационной химии. Изд. АН СССР, 1958, стр. 269.

---

## KINETICS OF ACCUMULATION OF FREE RADICALS IN IRRADIATED POLYVINYLCHLORIDE

*L. A. Tikhomirov, N. Ya. Buben*

### Summary

Kinetics of accumulation of free radicals at polyvinylchloride irradiation with fast electrons with energy of 1.6 m. e. v in temperature range 100  $\div$  318° K has been studied by means of ESR method. The limit radical concentrations in irradiated PVC does not depend on the dose rate and slowly decreases with temperature growth. Under irradiation radicals decay on the first order reaction with constant  $k$  proportional to dose rate  $j$ ,  $k = k_{ij}$ . Temperature dependence of  $k_i$  corresponds to the change of effective activation energy from 0,3 kcal/mol at 100  $\div$  200° K to 2 kcal/mol at 200  $\div$  318° K. The different mechanisms of radicals decay in the irradiation field are discussed.