Том (А)IX ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ № 4
1967

УДК 678.746:678.01:54

РОЛЬ ПЕРЕКИСЕЙ ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОКИСЛЕНИИ ПОЛИСТИРОЛА

А. Т. Корицкий, А. В. Зубков

Инициирующее действие ионизирующего излучения при развитии окислительных процессов в углеводородах явилось предметом многих исследований. Большинство из них было посвящено изучению механизмов окислительного радиолиза в жидкой фазе [1—5] и проблеме радиационного ускорения цепных процессов при высоких температурах [6]. Имеется, наряду с этим, значительное число работ, авторы которых изучали механизмы окисления, специфические для твердых полимеров. Однако в этих работах облучение образцов являлось лишь средством создания необходимых концентраций радикалов для последующего наблюдения их взаимодействия с кислородом [7—14]. В них не ставилось целью изучение возможных чисто радиационных окислительных реакций, принимающих участие в твердофазном окислении полимеров.

В публикуемой работе делается попытка выяснения радиационно-окислительных механизмов в твердых полимерах. Здесь также ставится задача: выяснить участие примесей в радиационных окислительных реакциях, в частности возможное инициирующее действие некоторых продуктов, образующихся в ходе радиационного окисления твердого углеводорода [15].

С этой целью были использованы методики, позволяющие изучать окислительные процессы непосредственно в ходе радиолиза. Ниже приводятся предварительные результаты, полученные с полистиролом, который был выбран в качестве основного вещества. В качестве добавок были взяты окислители, в частности, гидроперекись кумола (ГПК) и перекись бензоила (ПБ).

В работе изучали закономерности поглощения кислорода и газовыделения во время облучения, а также закономерности накопления радикалов в разных условиях.

Методика. Закономерности окисления полистирола изучали по поглощению кислорода непосредственно во время облучения образцов быстрыми электронами с энергией 1,6 *Мэв*. Для проведения этих исследований была создана вакуумная манометрическая установка по типу, описанному ранее в работах по термическому окислению жидких углеводородов [16].

Установка состоит из реакционной камеры, в которой испытуемый образец подвергается облучению, газовой бюретки, электролитической ячейки (электролит — концентрированный раствор щавелевой кислоты), регулятора давления, заполненного ртутью, и электронного реле — усилителя тока.

Благодаря автоматической регулировке давления радиационное окисление образцов происходило при постоянном давлении кислорода в камере. Количество поглощенного кислорода в ходе окисления определяли по поднятию столба ртути в бюретке. Так как установку располагали в непосредственной близости от электронного пучка ускорителя, изменение высоты столба ртути регистрировали визуально при помощи телевизионной системы.

Параллельно с изучением кинетики окисления изучали кинетику выделения газообразных продуктов из облучаемого полистирола в вакуум, для чего использовали манометр, заполненный парафиновым маслом. Состав выделяющихся газов определяли на масс-спектрометре.

В тех и других опытах образцы облучали в разборных стальных реакционных камерах с никелевым окном толщиной 15 μ, через которое пучок электронов проникал внутрь камеры и попадал на образец. Используемая система вакуумного уплотнения камеры с помощью тефлоновой прокладки позволяла экспериментировать в интервале температур от —196 до +70°.

Реакционную камеру соединяли с установкой через *U*-образную ловушку, при помощи которой вымораживались продукты, образующиеся при радиолизе в вакууме. Ловушку охлаждали либо охлаждающей смесью (—20 — —30°), либо при помощи медного блока с углублением, погруженного на определенную глубину в жидкий азот (—170°).

Камеру в футляре из органического стекла крепили у выхода ускорителя электронов. Через отверстие футляра подавали либо струю испаренного азота заданной температуры, либо струю нагретого воздуха. Температуру стенок камеры контролировали при помощи термопары и поддерживали во время опытов постоянной.

Испытуемые образцы представляли собой таблетки диаметром 15 *мм* и толщиной 10 *мм*, спрессованные из измельченного ножом и растертого в ступке полистирола (размер крупинок ~0,1 *мм*). Для опытов по окислению и газовыделению в вакуум приготовляли одинаковые образцы, которые предварительно высушивали и вакуумировали одновременно.

В опытах использовали полистирол как технический, так и специально приготовленный полимеризацией стирола в отсутствие инициаторов и воздуха*. С разными образцами полистирола были получены аналогичные результаты. Оказалось также, что присутствие в полистироле разных количеств растворителя — толуола (до 5 вес.%), при помощи которого примеси вводили в образец, существенно не изменяло характер наблюдаемых закономерностей.

Образцы готовили растворением полистирола в толуоле и добавлением к раствору ~ 1 вес.% соответствующего вещества. Естественно, что при высушивании раствора вместе с растворителем улетучивалась и значительная часть добавки. Так как в намерения авторов не входило измерение каких-либо количественных характеристик, требующих знания концентраций примесей, содержание примесей в образцах не контролировали.

Воспроизводимость результатов измерения кривых газовыделения оценивали при многократном повторении процедуры снятия кривых с образцами, изготовленными из одной пленки. В опыте с образцом полистирол + ПБ полученные результаты совпадали в пределах нескольких процентов, а в опытах с другими образцами результаты воспроизводились в пределах 5—10%. Наряду с этим, была оценена ошибка, связанная с растворением выделяющихся газов в масле манометра. Расчет, основанный на имеющихся данных о диффузии газов в масле, показал, что эта ошибка мала и не превышает 1%.

В измерениях газовыделения важно было также оценить количество испаренного в объем камеры толуола, который применяли как растворитель при введении добавок. С этой целью сравнивали результаты, полученные с двумя образцами полистирола, один из которых содержал примесь толуола (~ 5—10%), а другой ее не содержал. Разница была относительно небольшой. Количество паров толуола оценивали также вымораживанием испаренных продуктов в ловушке при —20°. В опытах с образцами, содержащими примеси, когда количество накапливающегося в камере газа было велико, малой поправкой на пары толуола пренебрегали.

При постановке экспериментов по окислению учитывали, что в процессе радиолиза наряду с поглощением кислорода происходит и выделение газообразных продуктов (распад примесей, деструкция полимера). Требовалось или полностью удалять газы, или учесть их количество. С этой целью в реакционную камеру в непосредственной близости к образцу помещали поглотители газов — активированный уголь и КОН. Как показал опыт, в присутствии этих поглотителей (в количестве нескольких граммов) поглощались практически нацело CO_2 и пары воды.

Изучение спектров парамагнитного резонанса и закономерностей накопления парамагнитных частиц в процессе облучения образцов при —196° производили при помощи установки ЭПР, установленной под пучком быстрых электронов [17]. Процедура получения и обработки спектров ЭПР и измерения концентраций радикалов была обычной [17].

Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены кривые, характеризующие закономерности выделения газообразных продуктов во время облучения образцов быстрыми электронами в вакууме. Здесь сравниваются скорости газообразования из

* Авторы выражают благодарность Л. Л. Нагорной (ВНИИ монокристаллов и сцинтилляторов) за изготовление чистого полистирола.

чистого полистирола и из полистирола, содержащего небольшие примеси (~1%) ГПК и ПБ. Для сравнения на рис. 1 приведена кривая 5, полученная в опыте с чистой перекисью бензоила. Масс-спектрометрический анализ газов, накапливающихся в камере в процессе облучения образцов, показал, что из образца полистирол + ГПК выделяется главным образом метан, а также вода, количество которой в условиях опыта нельзя было оценить. Облучаемый полистирол без добавок выделяет значительно меньше газа,

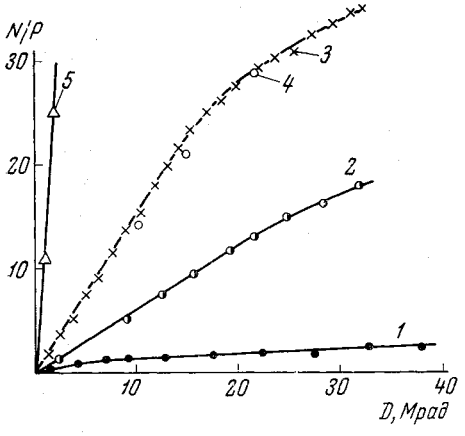


Рис. 1

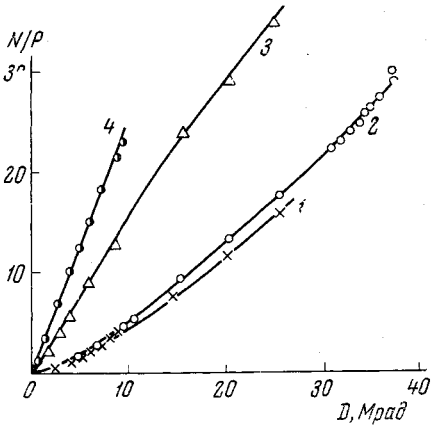


Рис. 2

Рис. 1. Выделение газообразных продуктов в вакуум в процессе облучения образцов быстрыми электронами при 18°:

1 — полистирол без добавок; *2* — полистирол с добавкой ГПК; *3* — полистирол с добавкой ПБ; *4* — то же, образец облучен при —196° и нагрет до +18°; *5* — чистая ПБ
N — число молекул выделившегося газа, *P* — вес образца

Рис. 2. Поглощение кислорода в процессе облучения образцов при 18°:

1 и *2* — полистирол без добавок при давлении кислорода в камере соответственно 245 и 625 *мм* рт. ст.; *3* — полистирол + ПБ (460 *мм* рт. ст.); *4* — полистирол + ГПК (460 *мм* рт. ст.)

состоящего в основном из водорода. С большой скоростью происходит газовыделение из облучаемых образцов ПБ или полистирола с добавкой ПБ (рис. 1). Выделяющийся газ почти целиком состоит из CO_2. Полученный результат свидетельствует о быстром распаде перекиси под действием электронов, причем скорость распада, по-видимому, мало зависит от температуры. Облучение образца при температуре жидкого азота и последующее нагревание до комнатной температуры сопровождается выделением приблизительно такого же количества CO_2, как и в опыте при 18° (рис. 1, кривая *3*). Отсутствовала также зависимость хода кривой от мощности дозы облучения в интервале $5 \cdot 10^3$—$2 \cdot 10^4$ *рад/сек*.

Быстрый распад примесей в облучаемом полистироле сопровождается увеличением общего выхода радикалов, способных присоединять кислород. Так можно объяснить возрастание скорости поглощения кислорода полистиролом в присутствии перекисей (рис. 2). Приведенные здесь кривые получены в условиях, когда выделяющиеся газы адсорбировались поглотителем (КОН и активированный уголь). Естественно, что в отсутствие поглотителя кинетика изменения давления в манометрической системе была другой. Однако применение поглотителя в опыте с чистыми образцами полистирола мало изменяло вид кривой, что объясняется малым выходом газообразных продуктов в этом случае. Важно также подчеркнуть, что все измерения поглощения кислорода (рис. 2) проводили в условиях облучения образцов разной мощностью дозы, но варьирование мощности дозы в интервале $2 \cdot 10^3$—$2 \cdot 10^4$ *рад/сек* не привело к заметному изменению кинетики окислительного процесса. Все результаты измерений ложились на одну кривую. Не было обнаружено также существенной зависимости радиацион-

ного выхода поглощения кислорода от давления кислорода в реакционной камере (рис. 2, кривые *1* и *2*).

Таким образом, было показано, что скорость радиационного окисления полистирола пропорциональна дозе облучения и практически не зависит ни от ее мощности, ни от давления кислорода. Это, по-видимому, означает, что при выбранном режиме скорость процесса не лимитируется диффузией кислорода в исследуемые образцы.

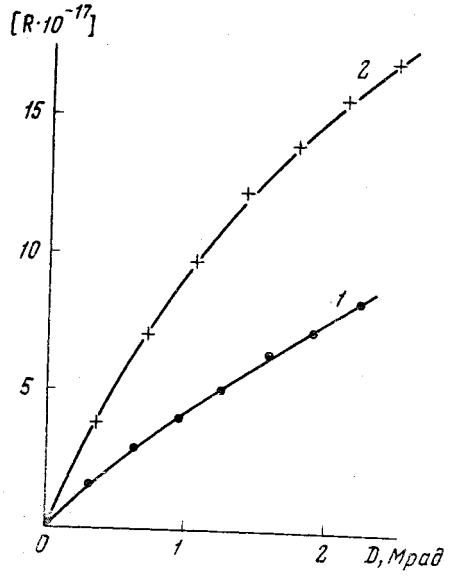


Рис. 3. Накопление парамагнитных частиц (R) в полистироле при —170°

1 — при первом облучении; *2* — при повторном облучении (образец был предварительно окислен облучением в кислороде дозой 70 *Мрад* при 20° и прогрет при 70° до полного исчезновения радикалов)

Обращает на себя внимание нелинейный ход поглощения кислорода с увеличением дозы облучения в образце чистого полистирола (рис. 2, *а*, *б*, кривые *1* и *2*). Радиационный выход поглощения O_2 (G_{O_2}), измеряемый из наклона кривой, возрастает. Так, например, в опыте при комнатной температуре наблюдается увеличение G_{O_2} от $\sim 0{,}6$ в начале облучения, до ~ 2 в конце облучения (при дозе > 50 *Мрад*).

С возросшей скоростью идет окисление полистирола при повторном облучении образца. Увеличение скорости больше в том случае, когда образец предварительно облучался в кислороде, и меньше — когда облучался в вакууме.

Оказалось, что предварительное облучение образца в присутствии кислорода при комнатной температуре приводит и к возрастанию радиационного выхода радикалов R (G_R), измеренного по спектрам ЭПР. Увеличение G_R с дозой можно наблюдать при повторном низкотемпературном облучении окисленного образца (рис. 3). Эти результаты можно объяснить образованием в ходе радиационного окисления продуктов, способных распадаться и давать радикалы с большой вероятностью, чем сам полистирол.

Предварительное окисление образца приводит также к изменению вида и стабильности сигнала ЭПР (рис. 4). Если облучать полистирол в вакууме или нейтральном газе, то при сравнительно малой дозе облучения (~ 1 *Мрад*) и —196° наблюдается узкая линия (рис. 4, *а*), принадлежащая нестабильным парамагнитным частицам, по-видимому, ион-радикалам. Сигнал быстро исчезает под воздействием света (в частности, инфракрасного света), а также при повышении температуры образца на несколько десятков градусов. Если облучать полистирол в вакууме дозой 10 *Мрад* и больше, то наблюдается обычный для ароматических углеводородов спектр ЭПР (рис. 4, *б*), представляющий собой суперпозицию сигналов циклогексадиенильного радикала (триплет с расщеплением ~ 90 *э*) и радикала, образующегося в результате отрыва атома водорода от полимерной цепочки (более узкий сигнал в середине спектра) [18, 19]. Эти радикалы довольно стабильны. Они не исчезают под действием инфракрасного и видимого света. При разогреве облученного образца в вакууме сохраняется значительная концентрация радикалов даже при комнатной температуре. Однако если в ампулу, содержащую облученный в вакууме полистирол, впустить кислород или воздух, то в течение нескольких минут наблюдается гибель почти всех радикалов. При этом происходит изменение вида спектра ЭПР—

появляется анизотропный сигнал, характерный для перекисных радикалов (рис. 4, *в*).

Повторное облучение полистирола в вакууме после предварительного радиационного окисления приводит к появлению интенсивного узкого сигнала ЭПР, наблюдающегося и при комнатной температуре (рис. 4, *г*). Подобного рода сигналы наблюдались ранее в опытах с другими полиме-

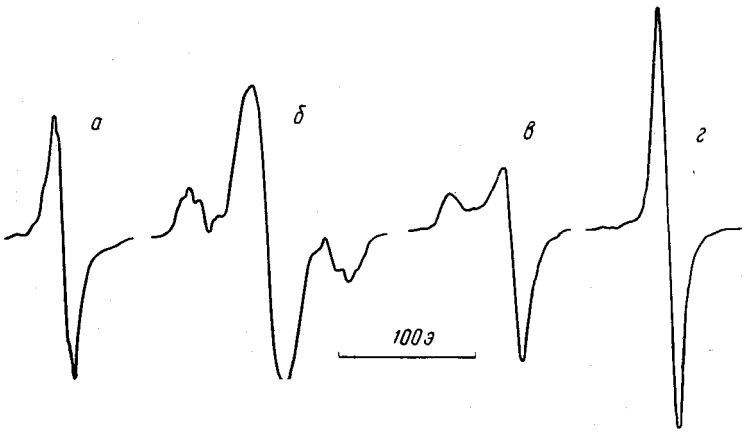


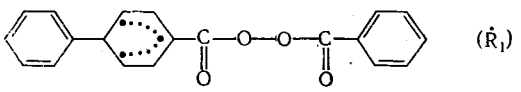
Рис. 4. Спектры ЭПР облученного полистирола:

а — доза 1 *Мрад*, в вакууме при —196°; *б* — доза 10 *Мрад*, в вакууме при —196°; *в* — доза 10 *Мрад* (спектр записан после впуска воздуха в ампулу при 25°); *г* — доза 1 *Мрад* в вакууме при 25° (образец был предварительно облучен дозой 50 *Мрад* в кислороде и прогрет при 70°)

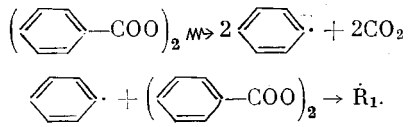
рами [12, 14]. Их относили к радикалам полиенового типа, образующимся в сильно облученных (>1000 *Мрад*) образцах полиэтилена, полипропилена и поливинилхлорида. Однако в случае полистирола узкий сигнал шириной ~ 10 *э* становится заметным уже при сравнительно небольшой дозе (~ 30 *Мрад*), но в условиях, если образец облучается в кислороде.

Если полистиролу, облученному дозой 1 *Мрад*, свойственна узкая синглетная линия ЭПР (рис. 4, *а*), то полистиролу с примесями перекисей свойственны уже другие виды спектров ЭПР, которые, по-видимому, связаны с радикалами, образующимися из примесей. Это видно из сопоставления спектров полистирола с добавками ГПК и ПБ со спектрами чистых ГПК и ПБ (рис. 5). Особенно близки по виду спектры ЭПР для случая ПБ (рис. 5, *б*, *г*). Согласно данным работы [20], такой спектр представляет собой наложение триплета фенильного радикала

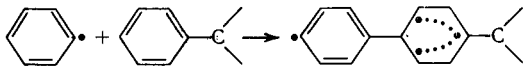
и менее интенсивного дублета, принадлежащего радикалу:



В цитированной работе была предложена следующая схема распада ПБ:



Подобие спектров ЭПР *б* и *г* (рис. 5) позволяет заключить, что аналогичные реакции идут и в облучаемом полистироле с малой добавкой ПБ, но в последнем случае, по-видимому, с большей вероятностью фенил присоединяется к бензольным кольцам полимера:



Образующийся радикал $\dot{R}_1'$ дает такой же спектр (дублет), как и радикал $\dot{R}_1$.

Спектры образцов ГПК и полистирола с ГПК заметно отличаются друг от друга. Это, по-видимому, означает, что распад ГПК в матрице полистирола происходит иначе, чем в чистом веществе гидроперекиси. В чистой гидроперекиси образуются в основ-

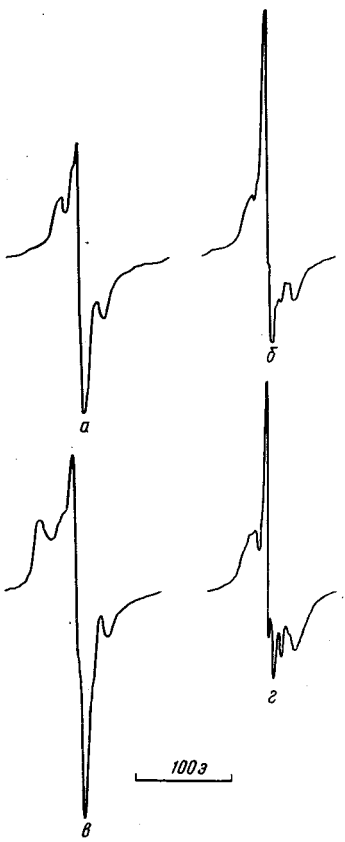


Рис. 5. Спектры ЭПР облученных образцов (доза 1 *Мрад*, —196°):

а — полистирол + ГПК; *б* — полистирол + ПБ; *в* — ГПК; *г* — ПБ

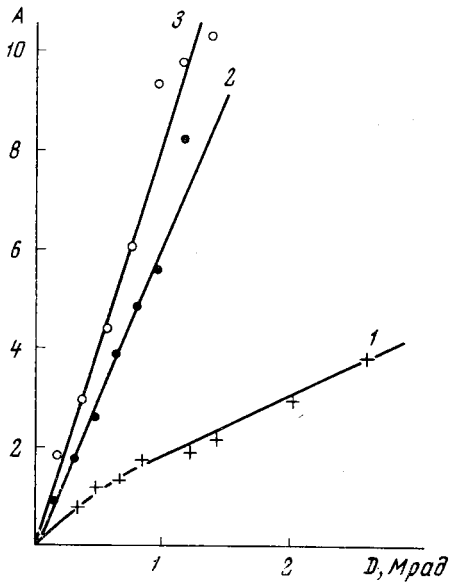
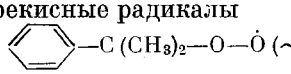


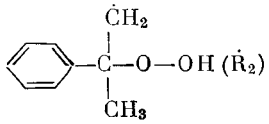
Рис. 6. Накопление парамагнитных частиц с дозой облучения при —196°:

1 — полистирол без добавок; *2* — полистирол + ГПК; *3* — полистирол + ПБ. *А* — концентрация парамагнитных частиц в относительных единицах

ном перекисные радикалы



—C(CH$_3$)$_2$—O—Ȯ (~ 70%) и в меньшем количестве радикалы



(последние дают триплет с расщеплением ~30 *э*). В случае же полистирола с небольшой примесью ГПК основную массу составляют радикалы $\dot{R}_2$ и радикалы, дающие центральную узкую линию. Природа последних пока еще окончательно не выяснена, однако имеется основание считать, что они являются ион-радикалами [21]. В пользу этого свидетельствует быстрое

исчезновение синглета при экспозиции облученного образца полистирол + + ГПК в инфракрасных лучах (при —196°).

Следует заметить, что в рассматриваемом спектре содержится также и более широкий сигнал, который по площади составляет примерно половину общей площади спектра. Он хорошо проявляется после освещения образца желтым светом, разрушающим радикалы $\dot{R}_2$. Этот широкий сигнал (по-видимому, дублет), вероятно, имеет такую же природу, как и дублет от радикалов $\dot{R}_1'$ (см. опыты с добавкой ПБ). Однако согласно данным о газовыделении радиолиз полистирола с ГПК идет с образованием H_2O и CH_4, которые, скорей всего, образуются в результате отрыва OH и CH_3 радикалов. Отсюда можно заключить, что наблюдающийся широкий сигнал, возможно, принадлежит радикалам полистирола, образующимся в результате присоединения этих активных частиц к бензольным кольцам полимера.

На рис. 6 представлены измеренные на установке ЭПР кривые, которые характеризуют закономерности накопления парамагнитных частиц в облучаемых образцах чистого полистирола и полистирола с добавками ПБ и ГПК. Из сравнения наклона начальных участков кривых следует, что примеси значительно увеличивают радиационный выход радикалов, что находится в согласии с данными о газовыделении.

Обсуждение результатов

Полученные в опытах по газовыделению результаты позволяют оценить радиационный выход распада примесей в полимере. Так, например, в случае ПБ, введенной в полистирол в количестве $\sim 1\%$, G_{CO_2} составляет не менее 300 (в расчете на чистое вещество перекиси). Эта величина на порядок превышает значение $G_{O_2} \sim 30$, определенное для чистой ПБ в опыте при комнатной температуре (рис. 1, *г*, кривая *4*). Как следует из данных ЭПР (рис. 6), с большими радиационными выходами распадаются в полистироле ПБ и ГПК. Такие большие скорости реакций можно объяснить переносом энергии на молекулы примесей или протеканием цепного процесса разложения примесей. Однако доказанное в опытах отсутствие зависимости кинетики газовыделения от температуры и мощности дозы исключает предположение о радикальном цепном процессе. Следовательно, остается только первое объяснение распада перекисей с участием механизмов первичного радиационного действия *.

Известно, что подобный вывод делался ранее на основании результатов, полученных с жидкими растворами [22]. В настоящей работе приводятся результаты, которые показывают существование эффективного механизма локализации энергии на примесях в твердом ароматическом углеводороде [15]. Вероятность такого процесса передачи энергии в твердой фазе, как доказывается здесь, практически не зависит от температуры.

Сопоставление результатов по окислению образцов полистирола без добавки и с добавками дает основание заключить, что некоторые виды примесей, быстро распадаясь сами, способны существенно ускорить окисление полимера. Исходя из вида образующихся радикалов, можно предложить такую схему инициирования окисления полистирола перекисью бензоила:

$$RH \rightsquigarrow (RH)^*,$$

$$(RH)^* + (C_6H_5COO)_2 \rightarrow RH + [(C_6H_5COO)_2]^*$$

$$[(C_6H_5COO)_2]^* \rightarrow 2 \bigcirc\!\cdot + 2CO_2,$$

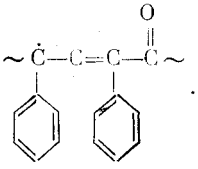
$$\bigcirc\!\cdot + RH \rightarrow \dot{R}'_1$$

$$\dot{R}'_1 + O_2 \rightarrow \dot{R}'_1O_2, \quad \bigcirc\!\cdot + O_2 \rightarrow \bigcirc O_2,$$

* Вывод о нецепном распаде примесей при радиолизе в вакууме естественно нельзя распространять на случай радиолиза в кислороде. Обсуждение возможных цепных процессов радиационного окисления требует дополнительных результатов и выходит за рамки этой статьи.

где RH — молекула полистирола. Аналогичный процесс переноса энергии на примесь с последующим инициированием окисления полимера, по-видимому, имеет место и в случае ГПК, введенной в полистирол. Важно отметить, что наряду с механизмом распада примесей через возбуждение электронных состояний, с большой вероятностью идет и другой процесс, который связан с переносом зарядов на примесь и гетеролитическим разложением молекул примеси. Эти результаты будут обсуждаться в другой статье.

В заключение остановимся на природе узкого сигнала ЭПР (рис. 4, *г*), стабильного при комнатной температуре в отсутствие кислорода. Его можно объяснить образованием парамагнитных центров на системах сопряженных связей, которые возникают при радиационном окислении полистирола. Можно предположить, например, такую структуру радикала



Замеченное в экспериментах увеличение скорости поглощения кислорода с дозой объясняется образованием продуктов (в частности, сопряженных структур), способных окисляться быстрее, чем сам полистирол. В пользу этого предположения говорит факт возрастания G_{O_2} в ходе окисления.

В заключение авторы благодарят Г. К. Воронову, В. С. Пудова, В. Н. Шамшева, В. Ф. Цепалова, А. И. Приступу, В. Л. Глаголева за полезные советы, помощь в создании методики и при постановке опытов, а А. А. Булатову — за масс-спектрометрический анализ газов.

Выводы

1. Радиационное облучение полистирола приводит к избирательному распаду содержащихся в нем примесей с образованием активных частиц, которые в присутствии кислорода в некоторых случаях существенно ускоряют окислительный процесс.

2. Отсутствие заметной зависимости радиационного выхода газообразных продуктов от температуры доказывает, что разложение примесей идет за счет чисто радиационных механизмов локализации энергии на примесях (перенос энергии возбуждения, перенос заряда). Этот вывод подтверждают также данные ЭПР.

3. Наблюдающееся в чистом полимере ускорение окисления с дозой облучения объясняется образованием продуктов, которые принимают активное участие в развивающемся окислительном процессе.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
18 I 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. А. Бах, Сборник работ по радиационной химии, Изд. АН СССР, 1955, стр. 145.
2. Н. А. Бах, В. В. Сараева, Ж. физ. химии, **32**, 209, 1958.
3. М. Дюрю, Ж. Дюрю, Кюффер, Мага, II Международная конференция по мирному использованию атомной энергии, т. 5, 1958, стр. 568.
4. Н. А. Бах, Тун Тянь-чжень, Докл. АН СССР, **129**, 604, 1959.
5. В. В. Сараева, Кинетика и катализ, **6**, 537, 1965.
6. Н. М. Эмануэль, Докл. АН СССР, **111**, 1286, 1956.
7. Ю. Д. Цветков, Н. Н. Бубнов, М. А. Макульский, Ю. С. Лазуркин, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, **122**, 1053, 1958.
8. Я. С. Лебедев, Ю. Д. Цветков, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., **5**, 1500, 1963.
9. М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Губарева, А. Л. Бучаченко, Я. С. Лебедев, Высокомолек. соед., **5**, 1339, 1963.
10. B. R. Loy, J. Phys. Chem., **65**, 58, 1961.
11. H. Fischer, K. H. Hellwege, J. Polymer Sci., **56**, 33, 1962.

12. H. Fischer, K. H. Hellwege, P. Neudörfl, 6 Intern. Simp. on free radicals, HI, Cambrige, 1963.
13. E. I. Lowton, R. S. Powell, I. S. Balwit, J. Polymer Sci., 32, 257, 277, 1958.
14. S. I. Ohnishi, S. I. Sugimoto, I. Nitta, J. Polymer Sci., AI, 605, 625, 1963.
15. А. Т. Корицкий, В. Н. Шамшев, Докл. АН СССР, 153, 111, 1963.
16. В. Ф. Цепалов, В. Я. Шляпинтох, Докл. АН СССР, 124, 883, 1959.
17. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, А. Г. Семенов, Н. Я. Бубен, В. Н. Шамшев, Приборы и техника эксперимента, 1960, № 6, 73.
18. R. B. Ingalls, Z. A. Wall, 6 Intern. Simp. on free radicals, KL. Cambrige, 1963.
19. В. А. Толкачев, Ю. Н. Молин, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Докл. АН СССР, 141, 911, 1961.
20. И. И. Чхеидзе, В. И. Трофимов, А. Т. Корицкий, Кинетика и катализ 8, 2, 1967.
21. В. А. Точин, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 168, 360, 1966.
22. В. А. Кронгауз, Х. С. Багдасарьян, Ж. физ. химии, 32, 1836, 1958; Докл. АН СССР, 132, 1136, 1960.

ROLE OF PEROXIDES AT RADIATION OXIDATION OF POLYSTYRENE

A. T. Koritskii, A. V. Zubkov

Summary

The results on kinetics of oxygen accumulation and gaseous products evolution at irradiation of polystyrene with fast electrons ($E_e = 1{,}6$ Mev) at room temperature are discussed. Comparison of the results with ESR data corresponding to low temperatures enables to propose selective decomposition of admixtures in the samples and of the radiolysis products. Decomposition of the added peroxides in polystyrene increases radiation yield of active particles which accelerates oxidation in presence of oxygen in some cases. The absence of substantial dependence of radiation yield of gaseous products on temperature proves that decomposition proceeds on specific radiation mechanism of energy localization on admixture molecular (transfer of exitation energy, charge transfer). The conclusion is corraborated by ESR data. The acceleration of oxidation of pure polymer with dose is explained by formation of the products actively participated in oxidation process.