

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) ХI

# СОЕДИНЕНИЯ

1969

№ 3

УДК 678.41:678.01:(53+54)

## ИССЛЕДОВАНИЕ С ПОМОЩЬЮ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА И РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФОТОЛИТИЧЕСКИХ И ТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ ГИБЕЛИ РЕАКЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ, ВОЗНИКАЮЩИХ ПРИ РАДИОЛИЗЕ НЕКОТОРЫХ КАУЧУКОВ

*В. Т. Козлов, А. Г. Евсеев*

При радиолизе полимеров их молекулярная структура является одним из существенных факторов, влияющих на образование и типы реакционных центров (РЦ) и процессы их взаимодействия [1—4].

Определенные типы РЦ стабилизируются в условиях низкотемпературного радиолиза, что позволяет исследовать их методами электронного парамагнитного резонанса [1—6, 8, 9] и радиотермолюминесценции (РТЛ) [7]. Указанные методы дают возможность изучать парамагнитные (ПМЧ) и ионизированные частицы и таким образом накапливать информацию о реакционной способности полимерных соединений. В связи с изучением роли молекулярного строения в радиационно-химических превращениях полимеров представляет интерес расширить круг исследуемых соединений.

В данной работе с помощью методов ЭПР и РТЛ исследовали инициируемые фотолизом и нагреванием процессы гибели различных РЦ, возникающих при низкотемпературном радиолизе галогенсодержащих и других эластомеров различного строения.

### Экспериментальная часть

Исследовали фторсодержащие алкилгалоиды: 1) сополимер фтористого винилидена с гексафторпропиленом при соотношении мономеров 3 : 1 с содержанием фтора ~ 60% (эластомер типа «Вайтон»); 2) сополимер фтористого винилидена с трифторхлорэтиленом при соотношении мономеров 1 : 2 с содержанием фтора ~ 50% (эластомер типа Kel-F). Эти сополимеры линейны. В первом случае мономерные звенья расположены беспорядочно, однако повторение звеньев гексафторпропилен маловероятно [10]. В случае Kel-F преобладает структура —CF<sub>2</sub>—CClF—CH<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>— [11].

Полностью насыщенный углеводород: 3) сополимер этилена с пропиленом (СКЭП) при соотношении мономеров 1 : 1 сопоставляется с 4) сополимером этилена, пропиленами и дициклогептадиеном (типа ЭПТ) при наличии трех — четырех двойных связей на 100 мономерных звеньев цепи. Полидиметилвинилсиликсан 5) СКТВ-0,5 содержит 5 винильных групп на 1000 мономерных звеньев строения основной цепи. В исследуемых каучуках: 6) наирит А — XK-А и 7) наирит Б — XK-Б хлоропреновые звенья расположены в положении 1,4-транс. В основной цепи хлоропреновых каучуков содержатся полисульфидные (2—6 атомов серы) линейные связи в соотношении 1 атом серы на 100 структурных единиц хлоропрена; в случае XK-Б серы меньше.

При изучении спектров ЭПР облучение образцов производили в вакуумированных до 10<sup>-4</sup> мм кварцевых капиллярах на источнике Co<sup>60</sup> при 77° К.

Мощность дозы составляла 0,9 Мрад/час: исследуемый интервал доз облучения — от 0 до 120 Мрад.

В качестве источников видимого и УФ-света при фотолизе применяли ртутную лампу ДРШ-250, с помощью которой фотолиз производили непосредственно в резонаторе. В некоторых случаях использовали ксеноновую лампу ДКСШ-1000 с большей

интенсивностью свечения, ИК-излучения ламп отфильтровывали кюветой с дистиллированной водой. Соответствующие интервалы светового спектра выделяли с помощью светофильтров из набора цветных оптических стекол (ГОСТ 9411-60). Фотолиз и измерения спектров ЭПР производили при 77° К. Для фотолиза и записи спектров использовали сосуд Дьюара с пальцеобразным отростком, помещаемым в резонатор, куда после темнового радиолиза переносили образец в кварцевом капилляре. При переносе образца помещение затемнили. Для определения температурно-временных интервалов гибели ПМЧ при размораживании облученных образцов последние разогревали до некоторой фиксированной температуры, выдерживали 4 мин., а затем снова охлаждали до 77° К. Измерения спектров ЭПР производили на радиоспектрометре РЭ-1301. Методика измерения концентраций ПМЧ из спектров ЭПР описана в [5, 6].

При исследовании спектров РТЛ источником ионизирующего излучения служил ускоритель электронов с энергией 1,6 МэВ. Радиолиз каучуков производили при однократном и двукратном облучении: в первом случае дозой 2 Мрад при 77° К; во втором — сначала дозой 2 Мрад при температуре на 10—15° выше температуры стеклования ( $T_c$ ), затем, понизив температуру до 77°, вторично дозой 2 Мрад. После облучения каучуков указанными способами образцы размораживали в специальном криостате со скоростью 5—10°/мин. Свечение образца определяли при помощи фотоумножителя ФЭУ-19 и усилителя постоянного тока. Запись спектров РТЛ производили на сатомисце ЭПП-09 \*.

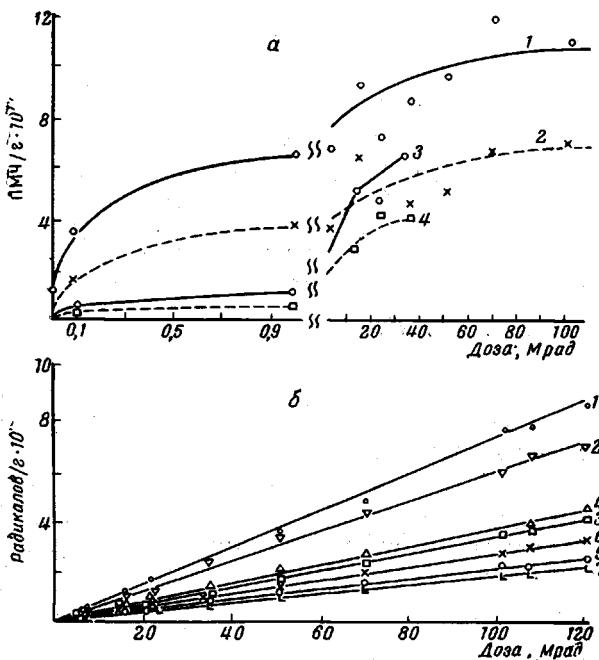


Рис. 1. Накопление ПМЧ при низкотемпературном радиолизе исследуемых каучуков:

а — соответствующих сигналу 1 (1, 3) и сигналу 2 (2, 4); 1, 2 — эластомер типа «Вайтон»; 3, 4 — типа Kel-F; 5 — свободных радикалов в каучуках: 1 — СКТВ-0,5; 2 — СКЭП; 3 — ЭПТ; 4 — типа «Вайтон»; 5 — типа Kel-F; 6 — XK-B; 7 — XK-A

исследуемых эластометров при 77° К. Спектры ЭПР эластомеров типа «Вайтон», Kel-F и XK-B исследовали ранее [12]. Спектр ЭПТ на рис. 2 сопоставляется со спектром СКЭП. Спектр последнего отнесен к алкильному радикалу в работе [5] \*\*. Как видно из рис. 2, при малых дозах радиолиза спектр ЭПТ заметно отличается от спектра СКЭП: в ЭПТ отсутствует центральный перепад, расстояния между компонентами почти в два раза меньше, чем в случае алкильных радикалов СКЭП. При увеличении дозы радиолиза до 35 Мрад спектр ЭПТ становится аналогичным спектру СКЭП (рис. 2, III—IV). Указанные различия в спектрах ЭПТ и СКЭП при малых дозах радиолиза объясняются наличием двойных связей в случае ЭПТ, в котором образование свободных радикалов происходит в непосредственной близости от двойных связей, хотя они разделены насыщенной этиленпропиленовой цепочкой длиной 150—200 Å. По-видимому, алкильные радикалы начинают преобладать, когда их концентрация достигает величины порядка  $> 10^{19} \text{ г}^{-1}$  (при дозе  $\sim 35 \text{ Мрад}$ ), т. е. когда количество

## Результаты и их обсуждение

**Изменения ПМЧ в процессах радиолиза и фотолиза.** На рис. 1 приведены кривые накопления ПМЧ в процессе радиолиза ис-

\* Определение спектров РТЛ производили на установке ИХФ АН СССР. Более подробно устройство этой установки описано в работе [7].

\*\* В работе [5] приведен также спектр XK-A. Спектр СКТВ-0,5 аналогичен спектру СКТ, приведенному в работах [4, 13].

неспаренных электронов в цепи преобладает над количеством имеющихся кратных связей.

Как указывалось в [12], при низкотемпературном радиолизе во фторсодержащих эластомерах возникают устойчивые к действию света свободные радикалы и фоточувствительные ПМЧ двух типов. В настоящей работе проводятся экспериментальные результаты по изменению концентраций фоточувствительных ПМЧ в процессах радиолиза (рис. 1, а) и фотолиза

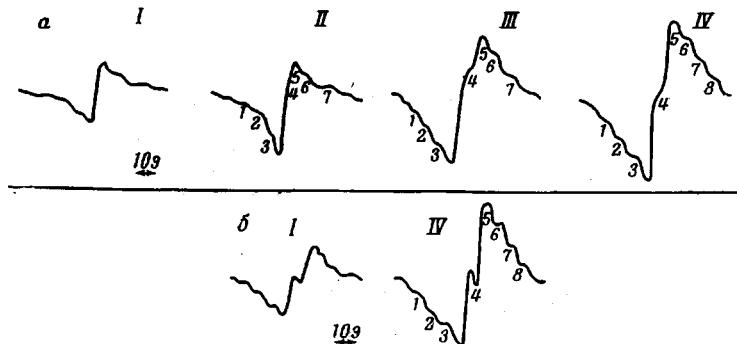


Рис. 2. Изменение спектров ЭПР каучуков ЭПТ (а) и СКЭП (б) в процессе низкотемпературного радиолиза:

а — ЭПТ при дозах: I — 0,09; II — 3,3; III — 14; IV — 35,7 Mrad; б — СКЭП при дозах: I — 0,09; IV — 37,5 Mrad

(рис. 3). Из рис. 1, а видно, что в процессе радиолиза рост концентраций фоточувствительных ПМЧ замедляется при малых дозах и достигает величин, близких к предельным, при дозах  $\sim 0,1$ — $1,0$  Mrad для ПМЧ типа 1 и 1—15 Mrad для ПМЧ типа 2. На рис. 3 показано, что ПМЧ типа 1 и 2 обладают весьма заметной, хотя и различной фоточувствительностью, в отличие от устойчивых к действию света свободных радикалов (рис. 3, б, кривые 3 и 6). Фоточувствительные ПМЧ типа 1 с большой эффективностью реагируют под действием видимого света даже в длинноволновой области  $\lambda \geq 7000$ — $6000$  Å (рис. 3, а). Фоточувствительные ПМЧ типа 2 слабо реагируют под действием видимого света в коротковолновой части

#### Структурные характеристики каучуков, исследуемых с помощью методов РТЛ и ЭПР

Каучуки	$T_i(T_\gamma) \pm 2^\circ\text{K}$	$-T_h$	$T_s(T_\beta) \pm 2^\circ\text{K}$	$T_{cR} \pm 5^\circ\text{K}$
Типа «Вайтон»	119	—	228	225
Типа Kel-F	119	120	238	235
ХК-А	103	100	164 *	225 *
ХК-Б	—	100	—	220
СКТВ-0,5	112	110	155	155
СКЭП	157	160	214	200
ЭПТ	149	100	218	215

\* В случае ХК-А наблюдается существенное различие температурных областей свечения при  $T_i$  и интенсивной гибели ПМЧ при  $T_{cR}$ . Причины столь резкого расхождения пока не ясны.

спектра при  $\lambda \geq 5500$ — $4000$  Å. Более эффективно ПМЧ типа 1 и 2 погибают под действием УФ-света (рис. 3, б). На рис. 3 приведены результаты по исследованию фоточувствительности ПМЧ во фторсодержащих эластомерах, радиолизованных при дозах 15; 14 и 0,09 Mrad. Из рис. 4, а видно, что весьма существенные фотопревращения наблюдаются при малых дозах радиолиза — 0,09 Mrad.

Следует отметить, что во всех исследованных каучуках свободные радикалы, особенно радикалы, возникающие при дозах больше 10  $Mrad$ , весьма устойчивы к действию света. Так, при фотолизе в течение первых 5–10 сек. при  $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$  концентрация радикалов, образованных в интервале доз 10–120  $Mrad$ , уменьшается на  $\sim 10\%$ . После этого картина спектров не меняется даже при 20-минутном освещении.

Указанные выше свойства фоточувствительных ПМЧ типа 1 и 2 позволяют считать их аналогичными ПМЧ, обнаруженными в [14, 15]. Такие

ПМЧ могут быть отнесены к зарядам (электронам), стабилизованным на молекулярных ловушках, которые имелись в системах до радиолиза [16]. В случае углеводородных систем в процессе радиолиза происходит «перекачка» зарядов [17, 18] из бывших в исходной системе мелких ловушек ( $< 2 \text{ эв}$ ) во вновь возникающие более глубокие ловушки — свободные радикалы ( $R^\cdot$ ), потенциал сродства которых к заряду (электрону) —  $I_R \sim 2 \text{ эв}$  [19]. При этом возникают ионы типа  $R^-$  или  $R^+$  [18]. Процесс перекачки зарядов и исчезновение фоточувствительных сигналов практически заканчиваются при дозах 10  $Mrad$  [17, 18]. Наоборот, в случае исследуемых фторуглеводородных соединений ПМЧ типа 1 и 2 после достижения при указанных малых дозах стационарных (пределных) концентраций сохраняют эти концентрации (рис. 1, а) во всем исследуемом интервале доз облучения. В этом же интервале доз накопление

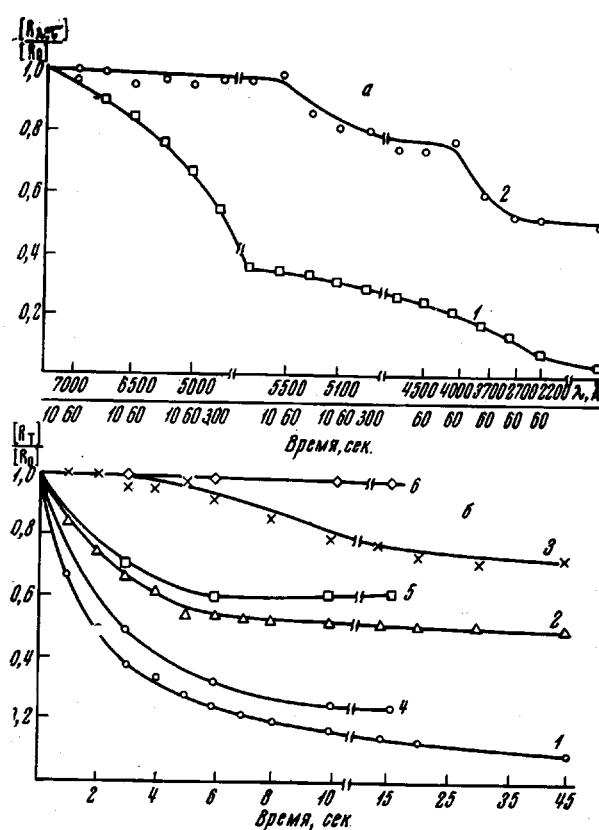


Рис. 3. Фоточувствительность ПМЧ, возникающих при низкотемпературном радиолизе фторсодержащих эластомеров типа «Вайтон» и Kel-F:

а — 1 — ПМЧ типа 1; 2 — ПМЧ типа 2; исходная доза 14  $Mrad$ ; б — фотолиз при  $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ . Исходные дозы радиолиза 0,09 (1—3) и 0,15 (4—6)  $Mrad$ ; ПМЧ типа 1 (1, 4) и 2 (2, 5); 3, 6 — свободные радикалы

свободных радикалов происходит линейно (рис. 1, б). Следовательно, процессы перекачки зарядов от исходных ловушек (ПМЧ типа 1 и 2) к радикалам не вносят заметного вклада. Очевидно, в случае фторуглеводородов имеются еще более глубокие, чем радикалы, исходные ловушки. Учитывая энергию поглощенных фотонов, при которых происходят процессы гибели фоточувствительных ПМЧ, можно оценить нижние границы активационных барьеров для этих процессов или иначе, глубин соответствующих ловушек, составляющих  $\geq 2$  и  $\geq 3 \text{ эв}$  для ПМЧ типа 1 и 2, соответственно. Очевидно, речь может идти только о ловушках со значительной величиной  $I_-$ , каковыми являются имеющиеся в системе галогенсодержащие группы.

По-видимому, возникающим молекулярным анионам  $\text{CF}_2^-$ ;  $\text{CF}^-$  (или  $\text{CCl}^-$ ) следует приписать фоточувствительные сигналы в спектрах ЭПР.

В исследуемых галогенуглеводородных системах локализация наименьшей электронной плотности (положительного заряда) вероятнее всего осуществляется на углеводородных группах  $\text{CH}_2$ , в частности в звеньях винилиденфторида  $-\text{CF}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}_2}-\text{CF}_2-$ , в силу соотношения  $I_{\text{RF}^-} \gg I^*_{\text{RH}^-}$ .

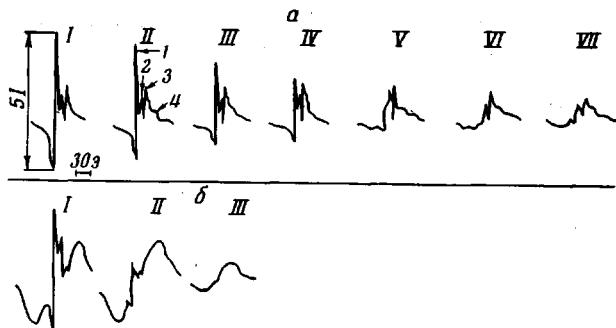


Рис. 4. Изменение спектров ЭПР в процессах фотолиза (a) и разогрева (б) эластомера типа «Вайтон», предварительно радиализованного при 77°К:

a — I — исходный, доза радиолиза 0,09 Мрад; II, IV — последующий фотолиз 10 сек.; III, V—VII — 1 мин. при  $\lambda \geq 7000$  (II—III); 6000 (IV, V); 4000 (VI) и 2200 Å (VII);  
б — исходный при 77°К, доза 15 Мрад (I); 149 (2); 240°К (3)

При действии света происходят процессы интенсивной гибели предполагаемых ионизированных ПМЧ, что, вероятнее всего, обусловлено нейтрализацией разделенных разноименных зарядов.

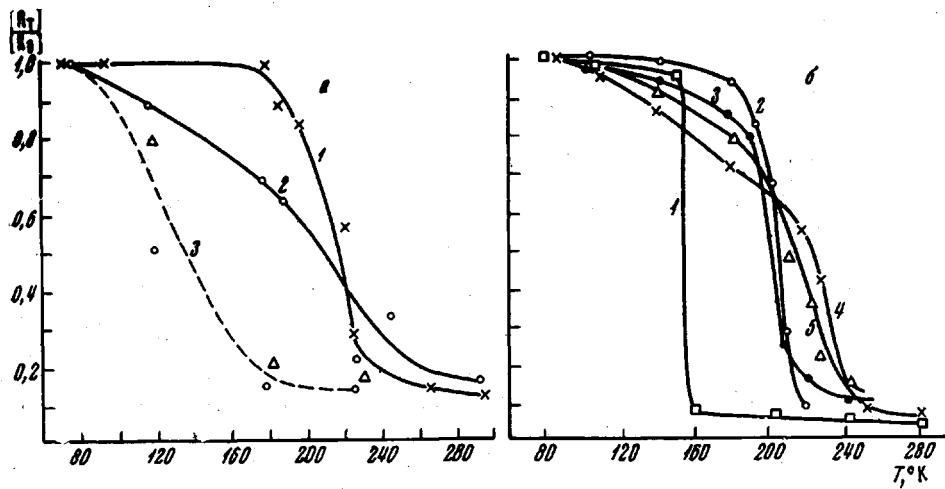


Рис. 5. Температурные кривые гибели ПМЧ, стабилизированных при низкотемпературном радиолизе (15 Мрад) в исследуемых каучуках:

а — эластомеры типа «Вайтон» (1) и Kel-F (2); анионы типа RF<sup>⊕</sup> (3); б — СКТВ-0,5 (1); СКЭП (2); ЭПТ (3); ХК-А (4); ХК-Б (5)

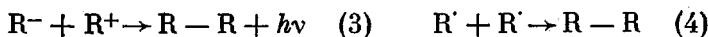
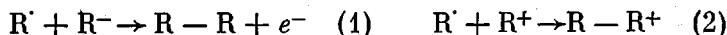
**Температурные процессы гибели РЦ.** На рис. 4, б и 5 представлены результаты по изменению концентраций РЦ и спектров ЭПР (для эласто-

\* Из данных ЭПР настоящей работы не удалось идентифицировать молекулярный положительный ион, хотя последний обладает парамагнитной природой. Можно предполагать, что вследствие большей делокализации положительного заряда его спектр должен представлять собой широкую линию с существенно меньшей, чем в случае молекулярных анионов, интенсивностью. В работе [20] при исследовании низкотемпературного радиолиза тетрафтортилена в спектрах ЭПР положительному иону была отнесена широкая линия с небольшой интенсивностью.

мера типа «Вайтон») при разогреве облученных каучуков. Из этих рисунков видно, что в основном процессы гибели ПМЧ резко интенсифицируются в областях  $T_c$  (в таблице обозначенных  $T_{cR}$ ), в соответствующих температурным областям структурных  $\beta$ -переходов ( $T_2$  или  $T_\beta$ ), определенных с помощью метода РТЛ (спектры РТЛ приведены в [21]). Однако в ряде случаев значительная доля ПМЧ погибает при температурах ниже  $T_c$ . Особенно это характерно для фоточувствительных ПМЧ, которые при разогреве практически исчезают еще задолго до  $T_c$  (рис. 4, б и 5, а, кривая 3).

В работе [5] было показано, что гибель радикалов происходит и в области скачкообразного структурного перехода при  $T_c$  и при постепенном увеличении энергии теплового движения ( $\kappa T$ ), когда монотонно возрастают амплитуды тепловых колебаний. Влияние этих явлений на процессы гибели ПМЧ соответствует их вкладу в процессы размораживания молекулярного движения, а этот вклад, очевидно, зависит от молекулярной структуры полимера. При этом наличие в молекулах каучука боковых групп увеличивает вклад скачкообразной гибели ПМЧ в области структурного перехода  $T_c$  по сравнению с гибелю ПМЧ в результате монотонного роста амплитуды тепловых колебаний. В эластомере типа «Вайтон» (рис. 5, а), в котором имеются боковые группы —  $\text{CF}_3$ , гибель ПМЧ происходит главным образом в области  $T_c$ , в отличие от эластомера типа Kel-F, который боковых групп не имеет и в котором значительная доля ПМЧ гибнет до  $T_c$ . Более пологая кривая 4 (рис. 5, б) в случае ХК-А по сравнению с кривой 5 в случае ХК-Б объясняется исследованным в [22] влиянием серы в процессах гибели ПМЧ. Количество серы в ХК-А несколько больше, чем в ХК-Б. Дициклоопентадиеновые группы в полимере ЭПТ, по-видимому, влияют на кинетику процессов гибели ПМЧ и положение структурных переходов, однако роль этих групп пока не ясна.

Результаты, представленные на рис. 5, позволяют приближенно определить значения  $T_h$  (таблица) — температурные области начала измеряемого уменьшения концентраций радикалов при разогреве, что происходит, как предполагалось в [5, 22], в результате реакции радикалов  $R^\cdot$  и ионов  $R^-$  и  $R^+$ :



Ионы типа  $R^-$  и  $R^+$  имеют весьма незначительный активационный барьер для процессов миграции зарядов по системе, которые осуществляются в виде переходов протонов или гидридных ионов  $H^-$  [20]. Высота активационного барьера для этих процессов, по данным работ [5, 20], в несколько раз меньше, чем для миграции свободной валентности. В системах с замороженным движением миграцию таких ионов можно возбудить светом [20], что может приводить к частичной ( $\sim 10\%$ ) гибели радикалов в результате реакций (1—4) \*. Сопровождающие такие реакции процессы нейтрализации, в том числе и разряд освобожденных из ловушек по реакциям (1) и (2) электронов и дырок с учетом последующей передачи возбуждения на люминесцирующие центры, являются одной из основных причин свечения при РТЛ [6, 12, 23]. Процессы свечения в области  $T_v$ , как и начало процессов гибели ПМЧ ( $T_h$ ), имеют место при температурах, существенно ниже  $T_c$ . Какова связь между этими процессами? Движение, размороженное в области  $\gamma$ -перехода, приводит в действие ряд реакций, в том числе реакции (1) и (2), в результате которых заряды освобождаются из потенциальных ям-ловушек \*\*. Попадая таким образом в зону проводи-

\* Следует иметь в виду, что после рекомбинации зарядов свободные радикалы сами по себе к свету нечувствительны [23].

\*\* Точнее сказать сами потенциальные ямы исчезают или резко уменьшаются их глубина.

ности, электроны или дырки не требуют активации [24] для своего движения в кулоновском поле противоиона, в отличие от частиц  $R^-$ ,  $R^+$ ,  $R$ , для миграции которых требуется преодоление активационных барьеров. Эти обстоятельства, по-видимому, обусловливают разницу температурных процессов гибели РЦ до  $T_c$ : зарядов (вспышка РТЛ в области  $T_g$ ) и радикалов (плавное уменьшение концентраций ПМЧ в области от  $T_h$  до  $T_c$ ). Однако, несмотря на различия, следует помнить, что эти процессы косвенным образом связаны, поскольку свободные радикалы способны эффективно захватывать заряды, а возникающие при этом ионы  $R^-$  и  $R^+$  существенно легче, чем  $R$ , и могут перемещаться по системе и взаимодействовать с последними.

Указанные процессы, по-видимому, в основном характерны для углеводородных соединений в отличие от фторсодержащих соединений, для которых в силу соотношения

$I_{RF^-} > I_{R^-}$  образование ионов  $RF^-$  более вероятно, чем ионов  $R^-$ . Введение атомов галогенов (F и частично Cl) в углеводородные молекулы существенно влияет на кислородные процессы при РТЛ. На рис. 6 сопоставляются спектры РТЛ углеводородного полимера СКЭП (...—[CH<sub>2</sub>—CH—CH<sub>2</sub>—CH<sub>2</sub>]—...) с близким ему по строению галогенсодержащим углеводородным полимером — СКФ типа «Вай-

тон» (...—[—CF<sub>2</sub>—CF—]<sub>1</sub>—...—[—CH<sub>2</sub>—CF<sub>2</sub>—]<sub>3</sub>—...). Образцы для РТЛ облучали без откачки воздуха в одну и две стадии. Как было показано в [21, 23], после однократного радиолиза наблюдаемая в области  $\gamma$ -перехода ( $T_1$ ) мощная вспышка свечения (рис. 6, a) связана с окислением углеводорода. Это свечение обусловлено процессами 5—7, предлагающими в [23]: электрон, стабилизированный на свободном радикале, высвобождается  $R^- + O_2 \rightarrow ROO^+ + e$  (5) и рекомбинирует в дальнейшем со стабилизированной на радикале дыркой  $e + R^+ \rightarrow R^* \rightarrow R + h\nu_1$  (6) или молекулярным ионом  $e + M^+ \rightarrow M^* \rightarrow M + h\nu_2$  (7).

В связи с заметным электронным средством кислорода ( $I_{O_2^-} \approx 0,87$  эв [25]) возможно возникновение молекулярных анионов  $O_2^-$  при исследуемых небольших дозах радиолиза  $\sim 2$  Мрад\*. В частности, может происходить реакция окисления с образованием кванта света  $R^+ + O_2^- \rightarrow ROO^+ \rightarrow ROO^- + h\nu_3$  \*\* (8).

Спектры РТЛ углеводородов после однократного и двукратного облучения (рис. 6, a) резко отличаются друг от друга. В первом случае интенсивность свечения в области  $T_1$  ( $\gamma$ -переход) в 3,3 раза превосходит интен-

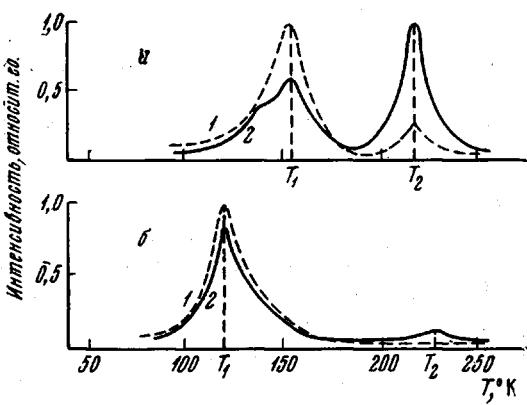


Рис. 6. Сопоставление спектров РТЛ эластомеров СКЭП (a) и типа «Вайтон» (b), радиализованных при 77° К в процессах однократного (1) и двукратного (2) радиолиза с разогревом на 10—15° выше  $T_c$  после первой стадии радиолиза

\* С увеличением дозы радиолиза возрастает концентрация свободных радикалов, электронное средство которых достигает 2—3 эв. В этом случае  $I_{R^-} \approx 2—3$  эв  $> I_{O_2^-} \approx 0,87$  эв, поэтому происходит «перекачка» электронов из более мелких ловушек ( $O_2^-$ ) в более глубокие ( $R^+$ ).

\*\* По аналогии с полимерсульфидными реакционными частицами типа  $RS_8^{2-}$ ,  $RS_8^{2+}$ ,  $RS_8^-$ , изученными в работе [22], в описываемых процессах могут иметь значение взаимодействия частиц типа  $ROO^+$ ,  $ROO^-$ .

сивность свечения в области  $T_2$  ( $\beta$ -переход). Наоборот, после двукратного радиолиза интенсивность свечения при  $T_2$  в 1,6 раза превосходит интенсивность свечения при  $T_1$ . В последнем случае кривые РТЛ по форме аналогичны кривым РТЛ соответствующих образцов, облученных в бескислородных условиях [23]. Из рис. 6 видно, что в случае фторсодержащего эластомера формы кривых высвечивания практически не зависят от способа радиолиза: однократного или двукратного. По-видимому, здесь влияние кислородных процессов на интенсивность РТЛ незначительно, что может объясняться маловероятностью протекания реакции (8) в случае фторсодержащих соединений, в которых  $I_{RF^-} \sim 3 \text{ эв} \gg I_{O_2^-} \sim 0,87 \text{ эв}$ .

Процессы образования  $O_2^-$  не выдерживают конкуренции с процессами образования анионов  $RF^-$ , которым приписываются фоточувствительные ПМЧ типа 1 и 2. При тепловом возбуждении (рис. 4, б и 5, а) анионы  $RF^-$  исчезают задолго до  $T_c$  ( $\beta$ -переход или  $T_2$ ). Мощная вспышка свечения в области  $T_1$  (рис. 6, б), вероятно, каким-то образом связана с нейтрализацией анионов в процессе теплового возбуждения в области  $\gamma$ -перехода. Следует иметь в виду, что энергии нижних (первых) возбужденных уровней (синглетных или триплетных) в насыщенных углеводородах, а также в алкилгалоидах составляют около 8—6 эв. Поэтому флуоресцентный или фосфоресцентный переход в основное состояние для этих соединений могут иметь  $\lambda \sim 1500—2000 \text{ \AA}$ . Используемый в настоящей работе фотоумножитель ФЭУ-19 не позволяет регистрировать это свечение, поскольку фоточувствительность прибора ограничена в интервале  $\lambda \sim 3500—6000 \text{ \AA}$ . Наблюдаемая в опыте люминесценция происходит, по-видимому, с примесных соединений, в частности с кислорода, первый триплетный уровень которого расположен существенно ниже первых уровней возбуждения исследуемых полимеров.

Люминесцентными центрами могут быть также и различные кислородсодержащие группы, возникающие при частичном окислении полимерных молекул, например карбонильные группы, как это было показано [26] в случае полиэтилена, полипропилена и других полимеров. В связи с приведенными соображениями интенсивная вспышка свечения в области  $T_1$  при однократном радиолизе может быть объяснена существенным вкладом предполагаемых реакций типа (8), протекающих с участием молекулярных анионов  $O_2^-$  в процессах низкотемпературного радиационного окисления углеводородных полимеров. Поскольку в этом случае свободный кислород практически весь связывается с полимером, образуя кислородсодержащие группы, то после вторичного облучения углеводородов люминесцируют главным образом эти кислородные группы. В случае фторсодержащих полимеров процессам регистрируемого свечения в области  $T_1$ , по-видимому, предшествуют процессы нейтрализации анионов  $RF^-$  с последующей передачей возбуждения на триплетные уровни кислорода или кислородных групп. Подобный механизм передачи энергии предполагался ранее [27] для ароматических примесей в некоторых полимерных матрицах. В свою очередь, наблюдаемая люминесценция происходит в результате фосфоресцентной дезактивации примесного кислорода или кислородных групп.

## Выходы

1. Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и радиотермolumинесценции (РТЛ) исследовали фотолитические и тепловые превращения реакционных частиц, возникающих при низкотемпературном ( $77^\circ \text{ K}$ ) радиолизе эластомеров типа «Вайтон», Kel-F, наиритов А и Б, СКТБ-0,5, СКЭП и ЭПТ.

2. Показано, что парамагнитные частицы (ПМЧ), возникающие при радиолизе фторсодержащих эластомеров, обладают существенной фоточувствительностью, которая возрастает с уменьшением длины волны света в

исследуемом интервале  $\lambda = 7000-2200$  Å. Фоточувствительные ПМЧ после достижения предельных концентраций при дозах 1–15 Mrad сохраняют эти концентрации во всем исследуемом интервале доз облучения до 120 Mrad.

3. В исследованных эластомерах свободные радикалы, особенно радикалы, возникающие при дозах  $> 10$  Mrad, весьма устойчивы к действию света; в процессе фотолиза при  $\lambda \geq 2200$  Å концентрация радикалов уменьшается лишь на  $\sim 10\%$ .

4. Молекулярная структура каучуков определяет характер процессов размораживания движения и гибели реакционных частиц. В частности, отсутствие боковых групп увеличивает вероятность гибели ПМЧ до  $T_c$ . Вклад этих процессов особенно существен в эластомерах типа Kel-F и наиритов А и Б.

5. Процессы гибели свободных радикалов при разогреве в области до  $T_c$  протекают постепенно, в то время как взаимодействие заряженных частиц происходит с большой интенсивностью с максимумом  $T_v$  на 50–100° ниже  $T_c$ . Наблюдаемая интенсивная вспышка свечения при РТЛ объясняется рекомбинацией заряженных частиц. Кислород и кислородные группы являются центрами люминесценции.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
9 VIII 1967

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1182, 1959.
2. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 194.
3. Б. В. Котов, А. Н. Праведников, Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 218.
4. А. С. Кузьминский, Т. С. Федосеева и др., Высокомолек. соед., 6, 1303, 1964.
5. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Высокомолек. соед., 8, 943, 1966.
6. В. Т. Козлов, Высокомолек. соед., А9, 515, 1967.
7. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960; Высокомолек. соед., 4, 922, 1962; 5, 1388, 1963.
8. Образование и стабилизация свободных радикалов, под ред. А. Басса и Г. Броди. Изд-во иностр. лит., 1962.
9. Л. А. Блюменфельд, В. В. Воеводский, А. Г. Семенов, Применение электронного резонанса в химии, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1962.
10. R. C. Ferguson, J. Ameg, Chem. Soc., 82, 2416, 1960.
11. Т. Г. Дегтева, И. М. Седова, А. С. Кузьминский, Высокомолек. соед., 5, 1485, 1963.
12. В. Т. Козлов, А. Б. Крюкова, М. В. Зуева, Химия высоких энергий, 1, 504, 1967.
13. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1803, 1959.
14. R. S. Alger, T. H. Anderson, L. A. Webb, J. Chem. Phys., 35, 49, 1961.
15. В. Г. Никольский, М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, Ж. физ. химии, 37, 2997, 1963.
16. Е. Л. Франкевич, Успехи химии, 35, 1161, 1966.
17. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 163.
18. Е. Л. Франкевич, Б. С. Яковлев, Элементарные процессы химии высоких энергий, изд-во «Наука», 1965, стр. 167.
19. В. Л. Тальрозе, Е. Л. Франкевич, IV International Symposium on Stabilized Free Radicals, Washington, 1959, p. 22.
20. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967.
21. В. Т. Козлов, С. И. Иванов, Е. Н. Смагин, Химия высоких энергий, 1, 400, 1967.
22. В. Т. Козлов, З. Н. Тарасова, Б. А. Догадкин, Химия высоких энергий, 1, 136, 1967.
23. В. Г. Никольский, И. И. Чхеидзе, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 82, 1964.
24. Х. Иноокути, Х. Акамату, Электропроводность органических полупроводников, Изд-во иностр. лит., 1963.

25. Справочник Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Изд-во АН СССР, 1962.
26. A. Charlesby, R. H. Partridge, Proc. Roy. Soc., A283, 342, 1965.
27. М. В. Алфимов, Ю. Б. Шекк, Химия высоких энергий, 1, 235, 1967.

PHOTOLYTIC AND TEMPERATURE DECAY REACTIONS  
OF SPECIES ARISING AT RADIOLYSIS OF SOME RUBBERS  
AS STUDIED BY ESR AND RADIOTHERMOLUMINESCENCE TECHNIQUES

*V. T. Kozlov, A. G. Evseev*

Summary

By means of ESR and RTL photolytic and chemical transformations of reaction centers arising at low temperature ( $77^{\circ}\text{K}$ ) radiolysis of elastomers «Fhiton», Kel-7, Nairit A and B, SKTB-0,5 SKEP and EPT have been studied. Paramagnetic particles (PP) formed at radiolysis of fluorinated elastomers have photosensitivity increasing at variation of wave length from 7000 to 2200 Å. Photosensitive PP approach their limit concentration 1—15 Mrad and remain it up to 120 Mrad. Free radicals especially the ones appeared at doses  $> 10$  Mrad are light-stable. In course of heating elastomers Kel-F, Nairit A and B noticeable PP decay is observed in the region of  $T_g$ . It proceeds smoothly with gradual acceleration. Intensive flush of RTL is observed 50—100° below  $T_g$  and due to neutralization of charged particles. Oxygen and oxygencontaining groups are centers of luminescence.