

УДК 541.64:547.024:577.391

**КИНЕТИКА НАКОПЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ПОЛИМЕРАХ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ И ПЕРИОДИЧЕСКОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ И СВЕТА**

Г. С. Жданов, В. К. Милинчук

Свободные радикалы, образующиеся в полимерах под действием ионизирующих излучений, при облучении светом переходят в электронно-возбужденное состояние и вступают в реакции, которые в основном состоянии не идут, либо протекают с малой скоростью. Объясняется это тем, что в возбужденном состоянии радикалы обладают избытком энергии, которая способствует преодолению активационного барьера реакции. Фото-возбужденные макрорадикалы могут вступать в реакцию диссоциации, рекомбинации, изомеризации, замещения [1—6]. Возможна также фотоионизация радикалов [7].

В условиях, когда вещество подвергается одновременному облучению ионизирующими излучением и светом, накопление радикалов определяется совокупностью протекающих радиационных и фотохимических реакций. В работе рассмотрены кинетические закономерности накопления радикалов, когда наряду с генерацией свободных радикалов при действии ионизирующего излучения светом инициируется их гибель.

Методика эксперимента

Опыты проводили с образцами полимеров, которые помещали в тонкостенные кварцевые ампулы, вакуумировали до 10^{-5} мм и заполняли гелием высокой чистоты до давления ~ 500 мм. В опытах с перекисными радикалами облучение проводили на воздухе при комнатной температуре. Интенсивность γ -излучения составляла ~ 500 рад/сек. Установка для одновременного облучения образцов γ -излучением и светом лампы ДРИ-250 состояла из кварцевой оптической системы — линза, кювета с дистиллированной водой, сосуд Дьюара.

Образец полимера, облученный только γ -лучами, спустя 10—15 мин., подвергали последующему облучению светом, соблюдая условия одновременного облучения. В остальном методика описана в [8]. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РЭ-1301 при уровне СВЧ-мощности $\sim 0,5$ мвт.

Результаты и их обсуждение

В общем случае скорость накопления радикалов в оптически прозрачном веществе при одновременном действии ионизирующего излучения и света описывается следующим дифференциальным уравнением первого порядка:

$$\frac{d[R]}{dt} = kI - k_{1j_1}[R] - k_{2j_2}[R]^2 + k_{3j_3} - k_4I[R] - k_5[R]^2, \quad (1)$$

где kI — образование радикалов под действием ионизирующего излучения; $k_{1j_1}[R]$ — гибель радикалов под действием света; $k_{2j_2}[R]^2$ — фоторекомбинация радикалов; k_{3j_3} — образование радикалов в процессе фотолиза (ввиду малой величины этим членом можно пренебречь), $k_4I[R]$ — гибель

радикалов за счет γ -излучения; при используемых интенсивностях света этим членом можно также пренебречь по сравнению с $k_1j_1[R]$ и $k_2j_2[R]$. $k_5[R]^2$ — термическая рекомбинация, которая пренебрежимо мала, поскольку речь идет о радикалах, стабильных при температуре облучения. С учетом указанного уравнение (1) принимает вид

$$\frac{d[R]}{dt} = kI - k_1j_1[R] - k_2j_2[R]^2$$

Могут представиться два возможных случая, когда гибель свободных радикалов под действием света будет описываться уравнением второго или первого порядка.

Гибель свободных радикалов под действием света в поле γ -излучения описывается уравнением второго порядка. При одновременном облучении ионизирующим излучением и светом скорость накопления радикалов описывается уравнением

$$\frac{d[R]}{dt} = kI - k_2j_2[R]^2$$

Его решение имеет вид

$$[R]_{\text{од}} = \sqrt{\frac{kI}{k_2j_2} \frac{(e^{2\sqrt{k_2I}j_2 t} - 1)}{(e^{2\sqrt{k_2I}j_2 t} + 1)}}$$

или

$$[R]_{\text{од}} = \sqrt{\frac{kI}{k_2j_2} \cdot \operatorname{th} \sqrt{k_2I} j_2 t} \quad (2)$$

$$\text{При } t \rightarrow \infty \quad R_{\text{од}}^{\infty} = \sqrt{\frac{kI}{k_2j_2}}$$

$$R_{\text{од}} = 0,95R_{\text{од}}^{\infty} \quad \text{при } t_{\text{од}}^{\text{кр}} = \frac{2}{\sqrt{k_2I} j_2} \quad (2)$$

В случае последовательного облучения

$$\frac{d[R]}{dt} = -k_2j_2[R]^2; \quad R_{\text{пос}} = \frac{kI\tau}{1 + kk_2Ij_2\tau^2}$$

Продифференцировав $R_{\text{пос}}$ по $d\tau$ и приравняв нулю $dR_{\text{пос}}/d\tau$, получим $\tau_{\text{пос}}^{\text{кр}} = 1/\sqrt{kk_2I} j_2$. Подставляя $\tau_{\text{пос}}^{\text{кр}}$ в $R_{\text{пос}}$, получим $R_{\text{пос}}^{\text{макс}} = 1/2\sqrt{kI/k_2j_2}$.

Таким образом,

$$R_{\text{пос}}^{\text{макс}} = \frac{1}{2}R_{\text{од}}^{\infty}; \quad t_{\text{пос}}^{\text{кр}} = \frac{1}{2}t_{\text{од}}^{\text{кр}}$$

Для случая гибели радикалов по уравнению второго порядка рассмотрим кинетические закономерности при периодическом воздействии ионизирующего излучения и света. Концентрации радикалов приведены после действия света. Возьмем промежуток облучения, равный $\Delta\tau$, и обозначим $kI\Delta\tau = a$; $k_2j_2\Delta\tau = \beta$. Тогда

$$R_1 = \frac{a}{1 + a\beta}; \quad R_2 = \frac{R_1 + a}{1 + (R_1 + a)\beta}; \quad R_3 = \frac{R_2 + a}{1 + (R_2 + a)\beta}$$

$$\cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots \cdots$$

$$R_n = \frac{R_{n-1} + a}{1 + (R_{n-1} + a)\beta}$$

Делая подстановку, имеем

$$R_1 = \alpha \frac{1}{1 + \alpha\beta}; \quad R_2 = \alpha \frac{2 + \alpha\beta}{1 + 3\alpha\beta + (\alpha\beta)^2}$$

$$R_3 = \alpha \frac{3 + 4\alpha\beta + (\alpha\beta)^2}{1 + 6\alpha\beta + 5(\alpha\beta)^2 + (\alpha\beta)^3}$$

$$R_4 = \alpha \cdot \frac{4 + 10\alpha\beta + 6(\alpha\beta)^2 + (\alpha\beta)^3}{1 + 10\alpha\beta + 15(\alpha\beta)^2 + 7(\alpha\beta)^3 + (\alpha\beta)^4}$$

и т. д.

Коэффициенты при $\alpha\beta$ можно записать через число сочетаний

$$R_1 = \alpha \cdot \frac{C_1^0}{C_1^1 + C_{1+1}^0 \alpha\beta}; \quad R_2 = \alpha \cdot \frac{C_2^1 + C_{2+1}^0 \alpha\beta}{C_2^2 + C_{2+1}^1 \alpha\beta + C_{2+2}^0 (\alpha\beta)^2}$$

$$R_3 = \alpha \cdot \frac{C_3^2 + C_{3+1}^1 \alpha\beta + C_{3+2}^0 (\alpha\beta)^2}{C_3^3 + C_{3+1}^2 \alpha\beta + C_{3+2}^1 (\alpha\beta)^2 + C_{3+3}^0 (\alpha\beta)^3} \dots$$

$$R_n = \alpha \cdot \sum_{i=0}^{i=n-1} C_{n+1}^{n-i} (\alpha\beta)^i / \sum_{i=0}^{i=n} C_{n+i}^{n-i} (\alpha\beta)^i,$$

где C_{n+i}^{n-i} — число сочетаний из $n+i$ по $n-i$; n — номер периода, i — порядковый номер члена в выражении для R_n .

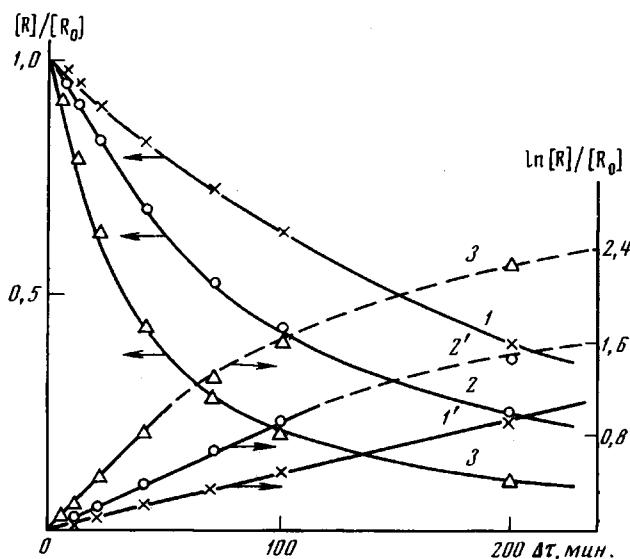


Рис. 1. Теоретические кривые зависимости предельной концентрации свободных радикалов при периодическом облучении от интервала облучения Δt (1—3) и соответствующие им линейные анаморфозы (1'—3'). $kI = 8,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{мин}^{-1}$, константы $k_2 j_2$ равны $1,0 \cdot 10^{-20}$ (1, 1'), $4,5 \cdot 10^{-20}$ (2, 2') и $2,5 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \text{мин}^{-1}$ (3, 3')

Аналогичным образом получено выражение для R_n при периодическом облучении до действия света

$$R_n = \alpha \cdot \frac{\sum_{i=0}^{n-1} C_{n+i}^{n-i-i} (\alpha\beta)^i}{\sum_{i=0}^{n-1} C_{n-1+i}^{n-i-i} (\alpha\beta)^i}$$

Концентрацию радикалов при периодическом воздействии γ -излучения и света при $\Delta t_1 \neq \Delta t_2 \neq \dots \neq \Delta t_n$ можно вычислить по формуле

$$R_n = \frac{R_{n-1} + \alpha_n}{1 + (R_{n-1} + \alpha_n) \beta_n}$$

Эта формула справедлива также для различных α и β

Из выражения $R_n = \alpha \cdot \sum_{i=0}^{n-1} C_{n+i}^{n-i-i} (\alpha\beta)^i / \sum_{i=0}^{n-1} C_{n-1+i}^{n-i-i} (\alpha\beta)^i$ при предель-

ном переходе $n \rightarrow \infty$, $\Delta t \rightarrow 0$ получается уравнение

$$R_{\text{пред}} = \sqrt{\frac{kI}{k_2 j_2}} \cdot \text{th} \sqrt{k k_2 I j_2} t, \text{ которое совпадает с выражением (2) для кон-}$$

центрации радикалов при одновременном облучении. На рис. 1 показана зависимость предельной концентрации радикалов при периодическом облучении после воздействия света от промежутка времени облучения Δt ($\Delta t_1 = \Delta t_2 = \dots = \Delta t_n$) для трех различных $k_2 j_2$.

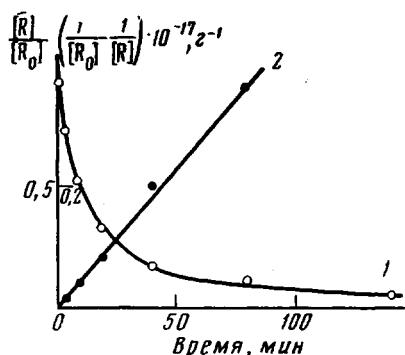


Рис. 2. Кинетика гибели аллильных радикалов в полипропилене под действием света при 300° К (1) и соответствующая линейная анаморфоза кривой гибели (2)

облучении полипропилена. На рис. 2 показана экспериментальная кривая гибели под действием света вне поля γ -излучения аллильных радикалов и ее линейная анаморфоза в координатах $1 / [R] - t$. Эффективная константа гибели аллильных радикалов $k_2 j_2$ оказалась равной $4,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \text{мин}^{-1}$. Видно, что гибель аллильных радикалов под действием света достаточно хорошо описывается уравнением второго порядка. Под действием света наблюдается рекомбинация перекисных радикалов с эффективной константой $1,7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^3 \text{мин}^{-1}$. На рис. 3 приведены экспериментальные кривые накопления аллильных радикалов в полипропилене и расчетные кривые, для построения которых использовали константу гибели радикалов, $k_2 j_2 = 4,5 \cdot 10^{-20} \text{ см}^3 \text{мин}^{-1}$. Константа образования радикалов kI получена на начальном участке кривой накопления радикалов. Для аллильных

Результаты кинетических расчетов были проверены экспериментально при исследовании кинетики накопления аллильных и перекисных радикалов при

радикалов $kI = 8,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \text{мин}^{-1}$. Расчеты проводили по формулам

$$R_{\text{од}} = \sqrt{\frac{kI}{k_2 j_2}} \cdot t h \sqrt{k k_2 I j_2} t; \quad R_{\text{пос}} = \frac{R_{n-1} + a_n}{1 + (R_{n-1} + a_n) \beta_n}$$

$$\text{при } \Delta\tau_1 = \Delta\tau_2 = \frac{1}{2}, \Delta\tau_3 = \frac{1}{4}, \Delta\tau_4.$$

Некоторое различие расчетных и экспериментальных кривых можно объяснить тем, что при выводе формулы не был учтен член, описывающий гибель радикалов под действием γ -излучения. Как видно из рис. 4, при учете накопления радикалов скорость фоторекомбинации аллильных ради-

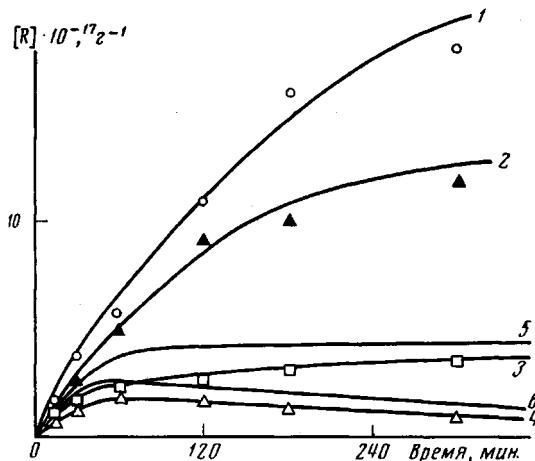


Рис. 3. Кривые накопления аллильных радикалов в полипропилене при γ -облучении (1), при одновременном (3) и периодическом (4) облучении γ -излучением и светом и теоретические кривые, соответствующие одновременному (5) и периодическому облучению (6)

калов в полипропилене в поле γ -излучения не отличается от скорости фоторекомбинации вне поля γ -излучения. Аналогичные результаты получены и для перекисных радикалов. Следовательно, в полипропилене на процессы фоторекомбинации аллильных и перекисных радикалов при 300°K не влияет поле γ -излучения. Таким образом, теоретически полученные кинетические уравнения с достаточной точностью описывают кинетику накопления радикалов в веществах при одновременном и периодическом воздействии ионизирующего излучения и света, когда имеет место фоторекомбинация радикалов.

Гибель свободных радикалов под действием света в поле γ -излучения описывается уравнением первого порядка. Скорость накопления радикалов при одновременном облучении γ -лучами и светом описывается уравнением $d[R]/dt = kI - k_1 j_1 [R]$, решение которого приводит к следующему выражению:

$$R_{\text{од}} = \frac{kI}{k_1 j_1} (1 - e^{-k_1 j_1 t}) \quad (3)$$

$$\text{При } t \rightarrow \infty R_{\text{од}}^{\infty} = kI/k_1 j_1; R_{\text{од}} = 0,95 R_{\text{од}}^{\infty} \text{ при } t_{\text{од}}^{\text{кр}} = \frac{3}{k_1 j_1}$$

В случае последовательного облучения имеем: $d[R]/dt = -k_1 j_1 [R]; R_{\text{пос}} = kI\tau \cdot e^{-k_1 j_1 \tau}$.

Продифференцировав $R_{\text{пос}}$ по $d\tau$ и приравняв производную нулю, получим $\tau_{\text{пос}}^{\text{кр}} = 1/k_1 j_1$.

Подставляя $\tau_{\text{пос}}^{\text{кр}}$ в $R_{\text{пос}}$, получим $R_{\text{пос}}^{\text{макс}} = 1/e \cdot kI / k_1 j_1$.

Таким образом,

$$R_{\text{пос}}^{\max} = \frac{1}{e} R_{\text{од}}^{\infty}; \quad t_{\text{пос}}^{\text{кр}} = \frac{1}{3} t_{\text{од}}^{\text{кр}}$$

Рассмотрим периодическое воздействие γ -излучения и света. По аналогии с предыдущим случаем, обозначим $kI\Delta\tau = a$, $k_j j_1 \Delta\tau = \beta$, $\Delta\tau_1 = \Delta\tau_2 = \dots = \Delta\tau_n$. Тогда

$$R_1 = a \cdot e^{-\beta}, \quad R_2 = (R_1 + a) e^{-\beta}$$

$$R_3 = (R_2 + a) e^{-\beta}, \dots R_n = (R_{n-1} + a) e^{-\beta}$$

Делая подстановку, получим

$$R_1 = a \cdot e^{-\beta}; \quad R_2 = a \cdot (e^{-\beta} + e^{-2\beta})$$

$$\vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots \quad \vdots$$

$$R_n = a(e^{-\beta} + e^{-2\beta} + \dots + e^{-n\beta})$$

Так как член R_n представляет собой убывающую геометрическую прогрессию со знаменателем $e^{-\beta}$, его можно записать через сумму прогрессии в виде

$$R_n = a \cdot \left[\frac{e^{-\beta}(1 - e^{-n\beta})}{1 - e^{-\beta}} \right]$$

$$\text{При } n \rightarrow \infty, \quad R_n = a \cdot \frac{e^{-\beta}}{1 - e^{-\beta}}$$

Умножив и разделив это выражение на β и подставив значения a и β , получим

$$R_{\text{пред}} = \frac{kI\Delta\tau}{k_j j_1 \Delta\tau} \cdot k_j j_1 \Delta\tau \cdot \frac{e^{-k_j j_1 \Delta\tau}}{1 - e^{-k_j j_1 \Delta\tau}}$$

При $k_j j_1 \Delta\tau \ll 1$, разложив $e^{-k_j j_1 \Delta\tau}$ в ряд, ограничиваясь первыми двумя членами и заменив $kI/k_j j_1 = R_{\text{од}}^{\infty}$, получим $R_{\text{пред}} = R_{\text{од}}^{\infty} \cdot e^{-\beta}$ при $\beta \ll 1$ или $0 \leq \Delta\tau \leq t_{\text{од}}^{\text{кр}}$.

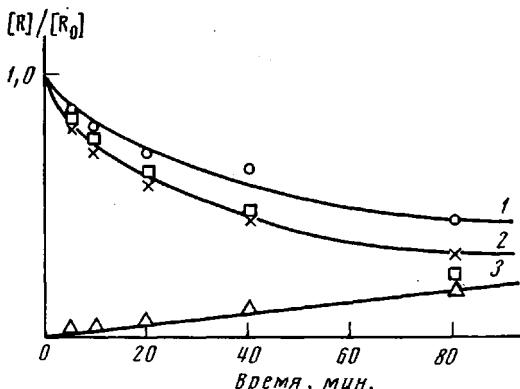


Рис. 4. Кинетические кривые гибели аллильных радикалов под действием света в поле (1) и вне поля γ -излучения (2) и кривая гибели аллильных радикалов под действием света в поле γ -излучения с учетом накопления радикалов (3)

Осуществляя в выражении $R_n = a \cdot [e^{-\beta}(1 - e^{-n\beta}) / (1 - e^{-\beta})]$ предельный переход при $\Delta\tau \rightarrow 0$, $n \rightarrow \infty$ и заменяя $n\Delta\tau = t$, после несложных преобразований получим формулу $R_{\text{пред}} = kI / k_j j_1 | (1 - e^{-k_j j_1 t})$, которая

совпадает с выражением (3) для концентрации радикалов при одновременном облучении образца γ -лучами и светом.

Экспериментальным подтверждением полученных расчетов может служить кинетика гибели парамагнитных центров под действием света в образцах дезоксирибонуклеиновой кислоты (ДНК), подвергнутых при 77°К

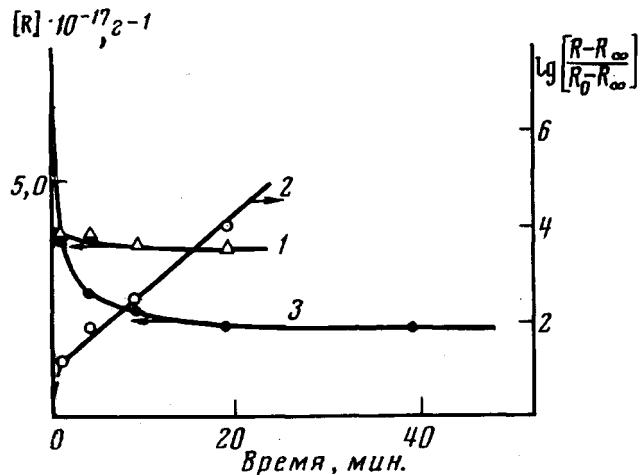


Рис. 5. Кривые гибели парамагнитных центров под действием света в облученных образцах ДНК:

1 — образец, подвергнутый совместному воздействию γ -излучения и света; 3 — γ -облученный образец, 2 — линейная аноморфоза кривой 3

одновременному действию γ -лучей и света (рис. 5, кривая 1). В ДНК образуются фоточувствительные парамагнитные центры, которые под действием света исчезают по уравнению первого порядка (за исключением начального участка) (рис. 5, кривые 2 и 3). Как следует из кинетических расчетов, при одновременном облучении γ -излучением и светом стационарная концентрация фоточувствительных парамагнитных центров равна $R_{\text{од}}^{\infty} = kI / k_{ij_1} = 0,6 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, где $kI = 10^{18} \text{ см}^{-3} \text{мин}^{-1}$ и $k_{ij_1} = 0,16 \text{ мин}^{-1}$ получены экспериментальным путем. Если теперь на этот образец действовать только светом, то концентрация исчезнувших фоточувствительных частиц дает значение $R_{\text{од}}^{\infty}$. В данном случае $R_{\text{од}}^{\infty} = 0,5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ (рис. 5, кривая 1), что можно признать удовлетворительным совпадением экспериментальных данных с расчетными. В работах [8, 9] установлено, что при одновременном облучении γ -излучением и светом при 77°К образуется радикалов больше, чем при действии только ионизирующими излучениями или при последовательном облучении. При температуре жидкого азота свободные радикалы в полимерах под действием света не исчезают. Закономерности накопления радикалов нельзя описать кинетическими уравнениями, полученными в настоящей работе. Обнаруженная неаддитивность в кинетике накопления радикалов в ряде полимеров при 77°К при одновременном и последовательном облучении ионизирующими излучением и светом может быть, в частности, обусловлена участием в процессе образования радикалов при одновременном облучении коротковивущих активных частиц [8, 9].

Авторы выражают благодарность С. Я. Пшежецкому за постоянный интерес к работе и ценные советы.

Выводы

1. Теоретически рассмотрена кинетика накопления свободных радикалов при одновременном, последовательном и периодическом облучении ионизирующими излучением и светом.

2. При одновременном облучении предельная концентрация радикалов ($R_{\text{од}}$) в 2 и 2,7 раза больше по сравнению с последовательным ($R_{\text{пос}}$), если гибель радикалов под действием света описывается уравнением второго или первого порядка соответственно. В обоих случаях отношение $R_{\text{од}} / R_{\text{пос}}$ растет с дозой облучения.

3. При периодическом облучении предельная концентрация радикалов в зависимости от интервалов облучения Δt описывается выражением $R_{\text{пред}} = R_{\text{од}} \cdot e^{-k\Delta t}$.

4. Исследована кинетика накопления аллильных и перекисных радикалов в полипропилене при одновременном и периодическом воздействии γ -излучения и света. Полученные экспериментальные кривые находятся в удовлетворительном согласии с теоретическими. Показано, что константы фоторекомбинации аллильных и перекисных радикалов при 300° К совпадают в поле и вне поля γ -излучения.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
5 IV 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
2. S. Ohnishi, S. Sugimoto, I. Nitta, J. Chem. Phys., 39, 2647, 1963.
3. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Химия высоких энергий, 1, 242, 1967; 3, 74, 1970.
4. Э. Р. Клиншпонт В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б12, 88, 1970; А12, 1505, 1970.
5. S. Siegel, H. Hedgpeth, J. Chem. Phys., 46, 3904, 1967.
6. M. Iwasaki, K. Togiyama, J. Chem. Phys., 47, 559, 1967.
7. Э. Р. Клиншпонт, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 5, 16, 1971.
8. В. К. Милинчук, Г. С. Жданов, С. Я. Пшежецкий, Высокомолек. соед., Б12, 658, 1970.
9. В. Г. Скворцов, Г. С. Жданов, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, 5, 466, 1971.

KINETICS OF FREE RADICALS ACCUMULATION IN POLYMERS UNDER SIMULTANEOUS AND PERIODICAL ACTION OF IONIZING RADIATION AND LIGHT

G. S. Zhdanov, V. K. Milinchuk

Summary

A kinetic calculation has been carried out of the accumulation of free radicals formed in optically transparent polymers under simultaneous and periodical action of penetrating radiation and light. The cases of the radicals disappearance under the action of light according to the first and second order equations have been considered. The kinetics of accumulation of allyl and peroxide radicals in polypropylene under simultaneous and periodical action of γ -radiation and light at 300° K have been studied by the ESR-method. The experimental curves obtained are in satisfactory agreement with the calculated data.
