

УДК 541.64:543.422

**ЭЛЕКТРОННОЕ СПИНОВОЕ ЭХО СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ
В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ**

**Э. Р. Клинишонк, В. К. Милинчук, В. И. Пашенко,
Д. Г. Гильязитдинов**

Для исследования свободных радикалов в облученных полимерах применен метод электронного спинового эха (ЭСЭ). Во всех изученных полимерах (полиэтилен, дейтерополиэтилен, полипропилен, дейтерополипропилен, полиэтиленгликоль) обнаружена зависимость формы спектров ЭСЭ от различных параметров (времени между первым и вторым импульсами, амплитуды СВЧ поля, концентрации радикалов, положения возбуждающего импульса на линии поглощения, температуры, структуры радикалов), что связано с различиями во временах фазовой памяти на разных участках линии поглощения. При малых концентрациях радикалов (10^{17} – 10^{18} см $^{-3}$) спад сигналов ЭСЭ определяется электронно-ядерным взаимодействием.

Исследования методом электронного спинового эха (ЭСЭ) парамагнитных ионных кристаллов [1, 2] и свободных радикалов в облученных низкомолекулярных веществах [3, 4] показали перспективность метода ЭСЭ для изучения процессов электронной релаксации в жидкой и твердой фазах.

Применение метода ЭСЭ к изучению радикалов в полимерах представляет интерес в двух аспектах. В полимерах невозможно избавиться от неоднородного уширения спектров ЭПР, обусловленного анизотропией сверхтонкого взаимодействия и g -фактора. Так как метод ЭСЭ свободен от маскирующего влияния неоднородного уширения, то с его помощью можно наблюдать некоторые детали взаимодействия радикалов с окружающими магнитными ядрами, которые невозможно обнаружить методом ЭПР. Кроме того, с помощью метода ЭСЭ можно исследовать процессы релаксации, обусловленные взаимодействием радикалов и зависящие от их пространственного распределения. Для изучения взаимодействия радикалов с окружением нами были взяты полимеры, содержащие различные магнитные ядра (Н и D). На радикалах алкильного, аллильного, полиенового и перекисного типов исследовали зависимость электронной релаксации от структуры радикалов. Для того, чтобы получить более полную информацию о релаксационных свойствах макрорадикалов, проводили анализ модуляционных эффектов, кривых спадов сигналов ЭСЭ, исследовали форму спектров ЭСЭ в зависимости от концентрации радикалов, амплитуды СВЧ поля H_1 и температуры.

Методика эксперимента

Исследования проводили на образцах промышленного полиэтилена высокой плотности (ПЭ) и изотактического полипропилена (ПП), дейтерированных полиэтилена (ДПЭ) и полипропилена (ДПП) со степенью замещения водорода дейтерием 98 и 95%. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) фирмы «Шухардт» (ФРГ) имел молекулярный вес $4 \cdot 10^4$. Приготовление образцов, а также их облучение γ -лучами проводили по методике, описанной в [5].

Сигналы ЭСЭ по двухимпульсной методике регистрировали на релаксометре ЭПР, разработанном и изготовленном в институте химической кинетики и горения

СО АН СССР [6]. Амплитуду сигналов ЭСЭ в зависимости от времени задержки между возбуждающими импульсами (кривая спада) и величины внешнего магнитного поля H_0 (спектр ЭСЭ) регистрировали на двухкоординатном самописце. Чувствительность релаксометра 10^{14} спин. Концентрацию свободных радикалов измеряли на модернизированном радиоспектрометре РЭ-1301 при $H_1=0,03$ э. Регистрацию спектров ЭПР и сигналов ЭСЭ проводили при 77° К.

Результаты и их обсуждение

Модуляционные эффекты в ЭСЭ свободных радикалов. Кривые спадов сигналов ЭСЭ (зависимость амплитуды сигнала эха от задержки между первым и вторым импульсом) радикалов в различных полимерах характеризуются модуляцией. Из рис. 1 видно, что частоты модуляции для радикалов одной природы изменяются в зависимости от изотопного состава полимера.

Таблица 1

Частоты модуляций кривых спадов ЭСЭ (v_1), средние расстояния от неспаренного электрона до окружающих ядер (r_{cp}) и среднее число ядер (N), окружающих неспаренный электрон для свободных радикалов в облученных полимерах

Полимер	Тип радикалов	$v_1, M\text{g}\mu$	$r_{cp}, \text{\AA}$	N
ПЭ	Алкильные	$13,5 \pm 0,5$	2,15	10 ± 2
ПП	»	$13,6 \pm 0,5$	2,35	18 ± 4
ПП	Перекисные	$12,5 \pm 0,5$	2,32	18 ± 4
ДПЭ	Алкильные	$2,15 \pm 0,2$	2,40	—
ДПП	»	$2,2 \pm 0,3$	2,40	—
ДПП	Перекисные	$2,28 \pm 0,2$	2,40	—
ПЭГ	Алкильные	$13,2 \pm 0,5$	2,15	—

Результаты измерений частот модуляции кривых спада ЭСЭ для различных радикалов приведены в табл. 1. Частоты модуляций в водородсодержащих полимерах близки между собой, но меньше частоты ларморовой прецессии протонов в постоянном магнитном поле $H_0=3300$ э ($v_L=-14 M\text{g}\mu$). Наибольшее отклонение (1,5 $M\text{g}\mu$) наблюдается для перекисных радикалов. В дейтерированных полимерах лармрова частота дейтонов ($v_L=2,15 M\text{g}\mu$), наоборот, несколько ниже частот модуляции кривых спадов ЭСЭ. Близость частот модуляций и лармровой прецессии ядер показывает, что модуляция обусловлена слабым анизотропным взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами окружения [7].

Таблица 2
Времена фазовой памяти τ_{b_0}
свободных радикалов
в γ -облученных полимерах

Полимер	Тип радикалов	$\tau_{b_0}, \text{мксек}$
ПЭ	Алкильные	1,66
ДПЭ	»	3,33
ПП	»	0,83
ПП	Перекисные	0,38
ДПП	»	1,23
ПЭГ	Алкильные	0,67

и их число N , вычисленные по методу [8]. Видно, что эти параметры в ПП совпадают для радикалов различной структуры. В общем случае r_{cp} и N зависят от химического строения полимера. Так, в ПП N в 1,8 раза больше, чем в ПЭ, т. е. близко к отношению числа атомов водорода в мономерных звеньях ПП и ПЭ. В настоящее время трудно оценить теоретически r_{cp} , поскольку неизвестны положения атомов Н в элементарной ячейке исследованных нами полимеров. Однако величина r_{cp} для ПП и ПЭ коррелирует с плотностями этих полимеров, уменьшаясь с увеличением плотности.

В табл. 1 приведены средние расстояния r_{cp} от неспаренного электрона до окружающих магнитных ядер

Закономерности спада сигналов ЭСЭ. Кривые спада сигналов ЭСЭ для радикалов различной структуры в исследуемых полимерах спрямляли в координатах $\ln A - \tau$, $\ln A - \tau^2$, $\ln A - \tau^3$, где A — амплитуда сигнала, τ — время задержки между первым и вторым импульсом. На рис. 2 приведены анаморфозы кривой спада сигнала ЭСЭ радикалов в ПЭГ, облученном при 77°K дозой 5 Mrad . Видно, что кривая спада лучше всего спрямляется в координатах $\ln A - \tau^2$ (кривая 2). Начальный участок кривой удовлетворительно спрямляется в координатах $\ln A - \tau$ (кривая 1). Согласно теории, развитой Клаудером и Андерсоном [9], характеристическое

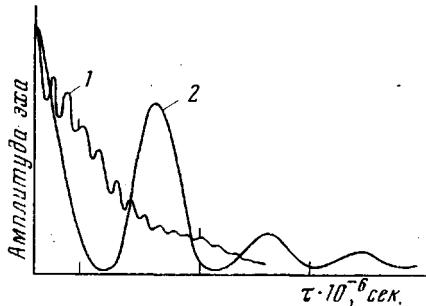


Рис. 1. Кривые спада сигналов ЭСЭ алкильных радикалов в ПЭ (1) и ДПЭ (2). Доза 2 Mrad , γ -облучение и запись при 77°K . Время между метками $0,5\text{ мксек}$

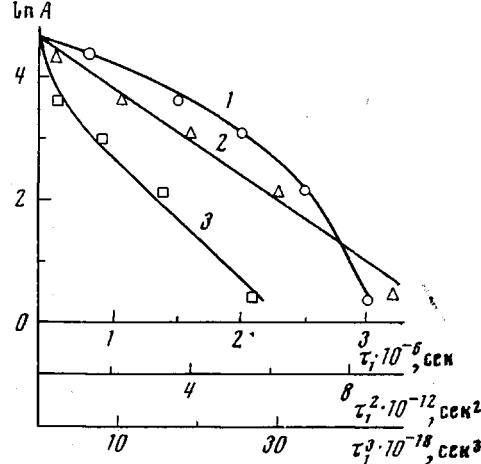


Рис. 2. Кривая спада сигнала ЭСЭ радикалов в ПЭГ в координатах $\ln A - \tau$ (1), $\ln A - \tau^2$ (2) и $\ln A - \tau^3$ (3)

время спада сигналов ЭСЭ в двухимпульсном методе (время фазовой памяти) определяется спектральной диффузией, и кривая спада описывается уравнением $A \sim \exp(-m\tau^2)$, где m — коэффициент спектральной диффузии. При малых концентрациях радикалов ($[R] = 10^{17} - 10^{18}\text{ см}^{-3}$) кривые спадов ЭСЭ удовлетворительно спрямляются в координатах $\ln A - \tau^2$, что свидетельствует о преобладающей роли в механизме релаксации лоренцевой спектральной диффузии. При больших концентрациях радикалов кривые спада лучше спрямляются в координатах $\ln A - \tau$. Вероятно, в этом случае релаксация определяется мгновенной спектральной диффузией [9]. В таком случае время спада сигналов ЭСЭ должно линейно зависеть от величины выжигаемой в линии «дырки», т. е. от амплитуды СВЧ магнитного поля H_1 в резонаторе.

Из рис. 3 видно, что в ДПЭ, γ -облученном при 77°K , τ_b^{-1} понижается с уменьшением H_1 . Из рис. 4 видно, что экстраполированное значение τ_b^{-1} не зависит от H_1 . Кроме того, при малых значениях H_1 τ_b^{-1} слабо зависит от концентрации радикалов. Можно предположить, что увеличение τ_b^{-1} с концентрацией радикалов при малых H_1 обусловлено лоренцевой спектральной диффузией. Увеличение H_1 приводит к возрастанию роли мгновенной спектральной диффузии в механизме релаксации.

Электронно-ядерное взаимодействие. Для радикалов в полимерах, так же как и для исследованных ранее различных радикалов в низкомолекулярных веществах [3, 4], при значениях концентраций радикалов, экстраполированных к нулю, имеет место отличное от нуля время фазовой памяти τ_{b0} . В табл. 2 суммированы значения τ_{b0} для перекисных радикалов в ПП и ДПП, алкильных радикалов в ПЭ и ДПЭ. Видно, что в легких полимерах τ_{b0} в два-три раза меньше, чем в тяжелых. Поскольку структура свободных радикалов, а также кристаллическая структура легких и тяжелых полимеров одинаковы, то, очевидно, отличия в τ_{b0} обусловлены различием в магнитном окружении радикалов в ПП (протоны) и ДПП (действо-

ны). Следовательно, при малых концентрациях радикалов ($[R] = 10^{17} - 10^{18} \text{ см}^{-3}$) время фазовой памяти определяется взаимодействием неспаренного электрона с магнитными ядрами, т. е. электронно-ядерными взаимодействиями [3, 4, 10]. Электронно-ядерные взаимодействия в значительной мере определяются скоростью релаксации магнитных ядер, главным образом временем спин-спинового взаимодействия, которое существенно

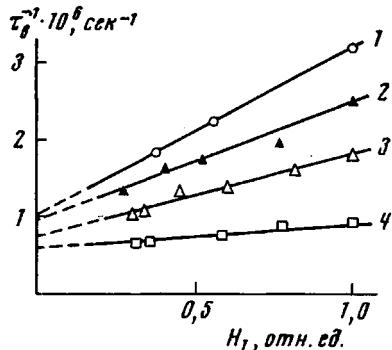


Рис. 3. Зависимость времени фазовой памяти алкильных радикалов ДПЭ от амплитуды поля СВЧ при дозе облучения 10 (1), 8 (2), 4 (3) и 2 Мрад (4). Измерения при 77° К

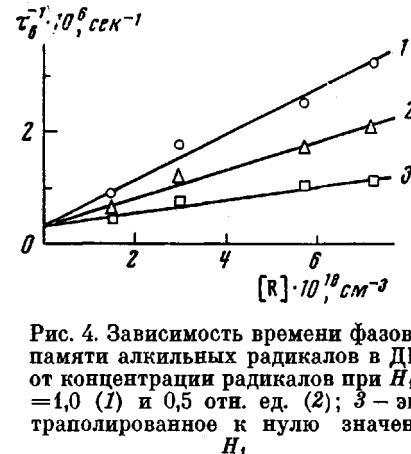


Рис. 4. Зависимость времени фазовой памяти алкильных радикалов в ДПЭ от концентрации радикалов при $H_1 = 1,0$ (1) и 0,5 отн. ед. (2); 3 - экстраполированное к нулю значение H_1

зависит от химического строения, структуры полимеров и температуры. Этим, по-видимому, объясняется существенная разница в τ_b для разных полимеров, содержащих одинаковые магнитные ядра.

Спектры ЭСЭ. Из рис. 5 видно, что в образце, облученном до большей дозы, при увеличении τ наблюдается наибольшее изменение формы спектра ЭСЭ, а именно, интенсивность центральной компоненты спектра становится меньше интенсивности крайних компонент, а расщепление между последними возрастает от 32 до 40 э.

В ПЭ, γ -облученном при 300° К до дозы 250 Мрад, стабилизируются алкильные и полиеновые радикалы. Из рис. 6 видно, что с увеличением H_1 становятся заметными компоненты СТС алкильных радикалов и уменьшается интенсивность центральной части спектра ЭСЭ. Таким образом, форма спектра ЭСЭ зависит от величины H_1 и τ .

Как было показано выше, время фазовой памяти определяется спектральной диффузией и электронно-ядерными взаимодействиями. Если время спада сигналов ЭСЭ определяется спектральной диффузией, то время фазовой памяти неодинаково по линии на отдельных участках спектра [9, 11], что приводит к изменению спектра ЭСЭ с увеличением τ . При малых значениях H_1 , когда электронно-ядерные взаимодействия определяют время фазовой памяти, форма спектра ЭСЭ не зависит от τ . Увеличение H_1 приводит к возрастанию роли мгновенной спектральной диффузии, что обусловливает изменение формы спектра ЭСЭ.

О возможности измерения методом ЭСЭ пространственного распределения радикалов. Цветков с сотр. [3] предложили в качестве меры пространственного распределения радикалов использовать коэффициент $\eta = \alpha_{\text{эксп}}/\alpha_{\text{эмп}}$, где $\alpha_{\text{эмп}} = 1 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3/\text{сек}$, а $\alpha_{\text{эксп}}$ определяется путем измерения времени фазовой памяти τ_b в зависимости от концентрации радикалов из соотношения $\tau_b^{-1} = \tau_b^{-1} + \alpha_{\text{эксп}} [R]$.

Как было показано выше, при малых концентрациях радикалов ($[R] < 10^{18} \text{ см}^{-3}$) кривые спада ЭСЭ лучше спрямляются в координатах $\ln A - \tau^2$. Поэтому для определения τ_b в области небольших концентраций радикалов использование приведенного выше соотношения недостаточно

корректно. Кроме того, коэффициент $\alpha_{\text{аксп}}$ зависит от амплитуды СВЧ поля H_1 . Причем для некоторых радикалов $\alpha_{\text{аксп}} = K_0 + K_1 H_1$, где K_0 и K_1 — коэффициенты, зависящие от структуры радикалов. Например, в ПП τ_b^{-1} для перекисных радикалов слабо зависит от H_1 , в то время как для

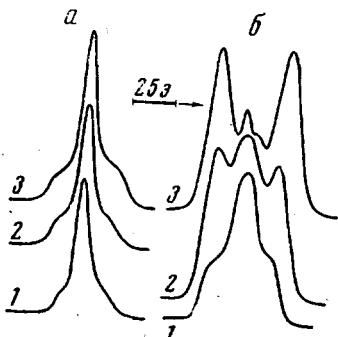


Рис. 5. Спектры ЭСЭ радикалов в ПЭГ в зависимости от времени задержки между первым и вторым импульсами t :

a — доза 2 Мрад; t , мксек: 1 — 0,4, 2 — 1,5, 3 — 2,5; b — доза 10 Мрад; t , мксек: 1 — 0,6, 2 — 3 — 1,5

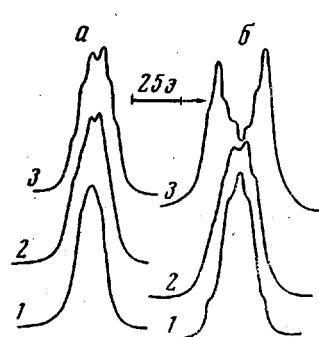


Рис. 6. Спектры ЭСЭ ПЭ, γ -облученного до 250 Мрад:

a — $t=0,45$ мксек; $H_1=0,3$ (1), 0,6 (2) и 1,0 отн.ед. (3); b — $t=1,5$ мксек; $H_1=0,3$ (1), 0,4 (2) и 1,0 отн.ед. (3)

алкильных радикалов τ_b^{-1} растет с увеличением H_1 . Так как для спектров ЭПР с плохо разрешенной СТС время фазовой памяти зависит от положения возбуждающего импульса на линии поглощения, то коэффициент η не может непосредственно характеризовать пространственное распределение радикалов.

Таким образом, на данном этапе исследований к количественным оценкам пространственного распределения радикалов, полученных методом ЭСЭ, следует относиться критически.

Нам представляется, что к оценке локальных концентраций радикалов необходимо подходить с учетом вклада отдельных механизмов релаксации, которые могут быть существенными для радикалов, спектры ЭПР которых имеют разные источники неоднородного уширения.

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

Поступила в редакцию
10 IV 1972

ЛИТЕРАТУРА

1. W. B. Mims, K. Nassau, J. D. McGee, Phys. Rev., 123, 2059, 1961.
2. L. G. Rowan, E. L. Hahn, W. B. Mims, Phys. Rev., 138, 461, 1962.
3. А. М. Райцимриг, Ю. Д. Цветков, Г. М. Жидомиров, В. Е. Хмелинский, А. Г. Семенов, Докл. АН СССР, 172, 895, 1967.
4. А. М. Райцимриг, Ю. Д. Цветков, Физика твердого тела, 11, 1282, 1969.
5. Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, С. Я. Пшежедкий, Химия высоких энергий, 3, 74, 1969.
6. А. Г. Семенов, В. Е. Хмелинский, Приборы и техника эксперимента, 1967, № 5, 197.
7. В. Ф. Юданов, А. М. Райцимриг, Ю. Д. Цветков, Теорет. и эксп. химия, 4, 520, 1968.
8. В. Ф. Юданов, К. М. Салихов, Г. М. Жидомиров, Ю. Д. Цветков, Ж. структ. химии, 10, 732, 1969.
9. J. R. Klauder, P. W. Anderson, Phys. Rev., 125, 912, 1962.
10. В. И. Муромцев, В. В. Поморцев, С. Н. Сафонов, В. П. Голиков, Э. Р. Клинишпонт, В. К. Милинчук, Г. М. Жидомиров, Физика твердого тела, 13, 1062, 1971.
11. A. M. Portis, Phys. Rev., 104, 584, 1956.