

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XVI

1974

№ 7

УДК 541(127+64)

## КИНЕТИКА ГИБЕЛИ ЗАРЯДОВ В ОБЛУЧЕННОМ КАУЧУКЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СВЕТА

*C. И. Большакова, А. С. Кузьминский*

Изучены кинетические свойства заряженных частиц, захваченных в облученном, при 77° К сополимере бутадиена с акрилонитрилом без добавки и с добавками доноров и акцепторов электронов.

Кинетика гибели зарядов под действием света с последовательно понижающейся длиной волны имеет «ступенчатый» характер. Процесс рекомбинации зарядов, вызываемой светом с  $\lambda \geq 700 \text{ нм}$ , в каучуке без добавки и с добавкой фенил- $\beta$ -нафтиламина состоит из двух стадий (быстрой и медленной), а в каучуке с добавкой хлоранила осуществляется в одну стадию. Кинетика рекомбинации зарядов на обеих стадиях процесса формально описывается уравнением реакции первого порядка. Константа скорости гибели зарядов снижается в присутствии добавок как доноров, так и акцепторов электронов и при увеличении дозы  $\gamma$ -облучения. При фоторекомбинации зарядов имеет место конкуренция процессов образования радикалов и молекулярных продуктов. Эффективность процесса уничтожения зарядов зависит от интенсивности видимого света: повышение последней величины приводит к дополнительному падению концентрации парамагнитных центров.

Изучение закономерностей процесса гибели зарядов, захваченных в облученных твердых веществах, явилось предметом многих исследований. Наиболее подробно кинетика рекомбинации зарядов изучена Хэмиллом [1, 2]. Однако в большинстве случаев объектами исследований являлись низкомолекулярные соединения и лишь в очень немногих работах содержатся некоторые сведения о свойствах и поведении заряженных частиц в полимерах [3–12].

С целью выяснения механизма химических реакций в облученном каучуке исследована кинетика гибели стабилизованных в нем зарядов под действием света, а также вклад стимулируемых светом реакций в структурные изменения облученного каучука.

Как было показано ранее [13], в облученном при 77° К сополимере бутадиена с акрилонитрилом (ПБАН) стабилизируются электроны, а в присутствии добавок доноров и акцепторов электронов — ион-радикалы соответствующих добавок. Так, в каучуке с фенил- $\beta$ -нафтиламином (ФНА) образуются катион-радикалы ФНА, а в присутствии хлоранила (ХА) — анион-радикалы ХА. В спектрах ЭПР узкий сигнал стабилизованных зарядов накладывается на сигнал свободных радикалов каучука. Выход захваченных зарядов в облученном ПБАН составляет  $\sim 0,4$  и практически не изменяется при введении добавок доноров и акцепторов электронов (в концентрации 1 вес. %).

Для исследования использовали ПБАН типа СКН-26, в который вводили добавки электроноакцепторного (ХА) и электронодонорного (ФНА) типов, или их смесь. Каучуки очищали двукратным переосаждением, а добавки — двукратной перекристаллизацией из растворов в соответствующих растворителях. Добавки в количестве 1 вес. % вводили в раствор каучука в хлороформе. Облучение образцов производили  $\gamma$ -лучами  $\text{Co}^{60}$  при мощности дозы 1 Мрад/час и температуре 77° К. Образцы каучука помещали в ампулы из кварцевого стекла и вакуумировали до  $10^{-5}$  тор. Основные

данные о структуре и свойствах парамагнитных центров (ПМЦ) получали методом ЭПР. Химические изменения каучука оценивали по количеству образующихся межмолекулярных связей, используя метод равновесного набухания [14]. В опытах по фотовоздействию применяли специальную установку, позволяющую проводить облучение образцов светом различных длин волн и интенсивности. Облучение образцов светом производили с помощью ламп ДКсШ-1000 и ДРШ-500 и набора оптических пороговых светофильтров. При фотовоздействии образцы находились в кварцевом сосуде Дьюара с пальцеобразным отростком. Все элементы оптической системы (покровные стекла, линзы) выполнены из кварцевого стекла.

### Результаты и их обсуждение

Форма спектра ЭПР каучука без добавок и содержащего добавки акцепторов и доноров электронов изменяется с дозой  $\gamma$ -облучения (рис. 1). Коэффициент формы линии спектра, рассчитанный по формуле  $K_f = s/I_a \Delta H^2$  (где  $s$  — площадь под интегральной кривой, рассчитанная по методу двойного графического интегрирования,  $I_a$  — амплитуда первой

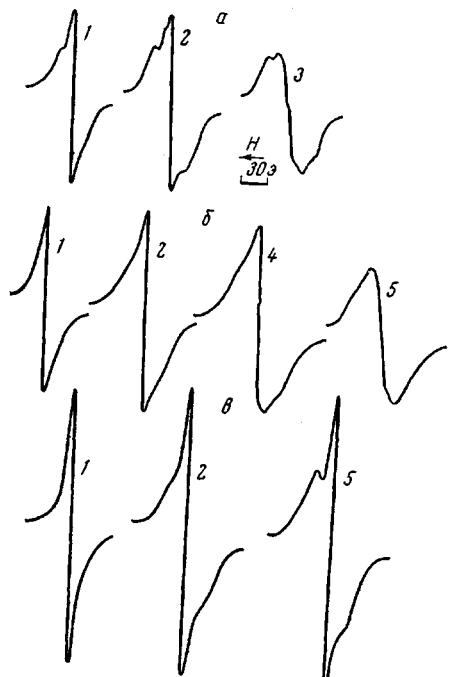


Рис. 1

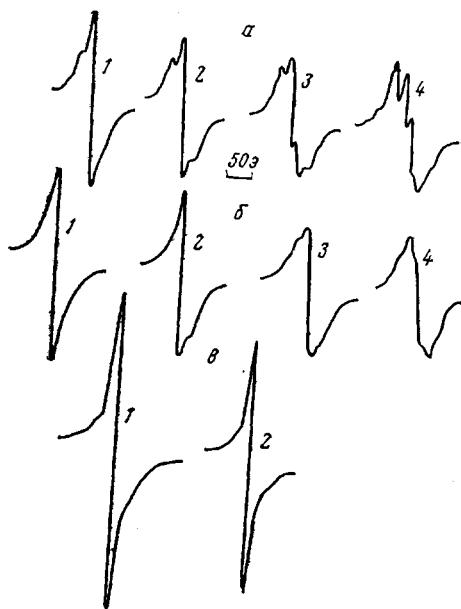


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР ПБАН без добавки (а) и с добавками 1 вес.% ФНА (б) и ХА (в) при дозах облучения 2 (1); 10 (2); 25 (3); 15 (4) и 20 Мрад (5)

Рис. 2. Изменение спектров ЭПР облученного при 77° К ПБАН под действием света.  
Доза облучения 3 Мрад:

а — каучук без добавки (1); то же, после действия света с  $\lambda \geq 700$  (2, 3),  $\geq 610$  нм (4) в течение 10 (2, 4) и 30 мин. (3); б — каучук с 1 вес. % ФНА (1); то же, после действия света с  $\lambda \geq 700$  (2),  $\geq 610$  (3),  $\geq 535$  нм (4) в течение 20 мин.; в — каучук с 1 вес. % ХА (1); то же, после действия света с  $\lambda \geq 450$  нм в течение 20 мин. (2)

производной линий поглощения,  $\Delta H$  — ширина сигнала), характеризует в данном случае обратную величину относительного вклада зарядов в общую концентрацию ПМЦ. Значения коэффициента приблизительно одинаковы в чистом и содержащем добавки каучуках и изменяются от 1,5 до 2,7 при увеличении дозы от 2 до 10 Мрад. Следовательно, относительная концентрация стабилизированных зарядов  $c_{\text{отн}}$  не зависит от добавок и уменьшается при увеличении дозы облучения.

При дальнейшем увеличении дозы относительная концентрация зарядов продолжает уменьшаться и при дозе  $\sim 25$  Мрад сигнал захваченных

электронов и катион-радикалов ФНА в спектрах ЭПР практически исчезает. В то же время сигнал анион-радикалов ХА наблюдается и при дозе 35 Мрад, причем концентрация анион-радикалов ХА мало изменяется в интервале доз 10–35 Мрад.

Исследовали трансформацию спектров облученного каучука под действием света видимой и УФ-областей спектра (рис. 2). В каучуке без добавок и содержащем ФНА действие видимого света приводит к исчезновению сигнала зарядов. В то же время анион-радикалы ХА полностью не уничтожаются даже при облучении нефильтрованным светом. При воздействии света изменяется форма спектров ЭПР;  $K_{\Phi}$  каучука без добавки и с добавкой ФНА значительно увеличивается, а в присутствии ХА и смеси ФНА – ХА мало изменяется. Так, в облученном до 2 Мрад ПБАН  $K_{\Phi}$  изменяется от 1,5 до 2,7, а в присутствии ХА – от 1,45 до 1,65.

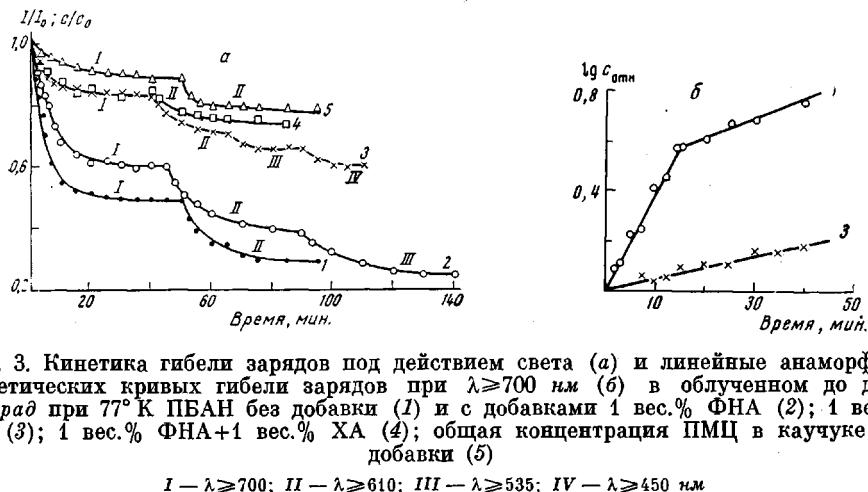


Рис. 3. Кинетика гибели зарядов под действием света (а) и линейные анаморфозы кинетических кривых гибели зарядов при  $\lambda \geq 700$  нм (б) в облученном до дозы 3 Мрад при 77°К ПБАН без добавки (1) и с добавками 1 вес.% ФНА (2); 1 вес.% ХА (3); 1 вес.% ФНА+1 вес.% ХА (4); общая концентрация ПМЦ в каучуке без добавки (5)

I –  $\lambda \geq 700$ ; II –  $\lambda \geq 610$ ; III –  $\lambda \geq 535$ ; IV –  $\lambda \geq 450$  нм

Поскольку при рекомбинации захваченных зарядов под действием света наряду с образованием непарамагнитных продуктов вполне возможно образование дополнительного количества радикалов, интересно оценить изменение общей концентрации ПМЦ при гибели захваченных зарядов. В результате действия света уменьшается как концентрация захваченных зарядов  $c_z$ , так и общая концентрация ПМЦ  $c$ , равная сумме концентраций захваченных зарядов и радикалов. Кинетика изменения обеих величин в результате действия света, пропускаемого через пороговые светофильтры, имеет «ступенчатый» характер (рис. 3). Добавка, являющаяся ловушкой электронов, замедляет процесс фотогибели зарядов. В еще большей мере стабилизирует систему по отношению к свету смесь ФНА и ХА. Введение в каучук ФНА незначительно сказывается на светоустойчивости стабилизованных зарядов. Относительное изменение концентрации зарядов превышает относительное изменение общей концентрации ПМЦ. Так, полная гибель зарядов, исходная концентрация которых составляла ~50% от  $c$ , приводит к снижению последней величины лишь на 15–20%. Отсюда следует, что рекомбинация зарядов под действием света при 77°К частично приводит к образованию радикалов наряду с молекулярными продуктами. Однако характер изменения обеих величин одинаков (рис. 3).

Кинетика гибели зарядов как в чистом каучуке, так и содержащем добавки доноров и акцепторов электронов, под действием света с  $\lambda \geq 700$  нм и  $I \leq 0,5 \cdot 10^{17}$  квант·см<sup>-2</sup>сек<sup>-1</sup>, формально описывается уравнением первого порядка. Рассмотрим процесс гибели захваченных зарядов под действием света, кинетика которого имеет ступенчатый характер. Предположим, что

процесс состоит из  $m$  стадий, каждая из которых соответствует гибели зарядов под действием света данной длины волны (или с определенным набором длин волн) и что процесс полностью заканчивается на  $m$ -й стадии. Электроны, освобождаемые светом из ловушек, могут либо рекомбинировать с положительными зарядами, либо вновь захватиться в ловушки. Таким образом к началу  $i$ -й стадии

$$n_{i-1} = (n_i)_{i-1} + (n_{m-i})_{i-1}, \quad (1)$$

где  $n_{i-1}$  — число электронов, захваченных в ловушки;  $(n_i)_{i-1}$  — число электронов, освобождаемых из ловушек светом данной длины волны;  $(n_{m-i})_{i-1}$  — число электронов в более глубоких ловушках (не освобождаемых из ловушек светом данной длины волны).

При малой вероятности повторных захватов освобождаемых из ловушек электронов

$$(n_p)_i = n_{i-1} - n_i, \quad (2)$$

где  $(n_p)_i$  — число электронов, рекомбинирующих на  $i$ -й стадии.

При мономолекулярном характере рекомбинации (реакция электрона с противоионом) и малой вероятности повторных захватов кинетика гибели зарядов на отдельной стадии ступенчатого процесса может быть представлена следующим образом:

$$d(n_p)_i = -k'(n_p)_i \quad (3)$$

$$\int_{n_{i-1}-n_i}^{(n_p)_i} \frac{d(n_p)_i}{(n_p)_i} = -k' \int_0^t dt \quad (4)$$

$$\ln \frac{n_t - n_i}{n_{i-1} - n_i} = k't \quad (5)$$

Для мономолекулярного процесса рекомбинации зарядов при значительной вероятности повторных захватов для отдельной стадии процесса имеем систему кинетических уравнений

$$dn_i^*/dt = k'_i n_i \quad (6)$$

$$dn_p/dt = k''_i n_i^* \quad (7)$$

$$dn_{m-i}/dt = k'''_i n_i^* \quad (8)$$

при условии, что все три процесса описываются уравнением первого порядка. ( $n_i^*$  — число электронов, освобождаемых из ловушек на данной стадии.)

В этом случае

$$dn/dt = \frac{k_i k_i''}{k_i'' + k_i'''} n_i \text{ или } dn/dt = k_{\text{эфф}} n_i, \quad (9)$$

т. е. кинетика процесса рекомбинации также описывается уравнением первого порядка. Таким образом, подчинение реакции рекомбинации кинетической зависимости первого порядка не дает возможности ответить на вопрос о характере рекомбинации зарядов (бимолекулярном или мономолекулярном), поскольку оба процесса при условии малой вероятности повторного захвата формально описываются уравнением первого порядка.

Исследовали изменение скорости процесса гибели захваченных в каучуке зарядов под действием света при  $\lambda \geq 700 \text{ нм}$ ,  $I \leq 0,5 \cdot 10^{17} \text{ квант}/\text{см}^2\text{сек}$ . Во всем изученном интервале доз (2–10  $M\text{рад}$ ) имеет место экспоненциальная зависимость концентрации зарядов от времени гибели их под действием света. В соответствии с выражением (5) экспериментальные данные в полулогарифмических координатах удовлетворительно описываются прямыми линиями (рис. 3). Изменение концентрации заря-

дов под действием света в системах без добавки и содержащих ФНА происходит в результате двух последовательно протекающих реакций первого порядка, имеющих различные константы скорости (быстрого и медленного процессов). В присутствии ХА и смеси обеих добавок константа скорости рекомбинации зарядов не меняется в процессе фотовоздействия.

Скорость процесса рекомбинации зарядов, вызываемой светом с  $\lambda \geq 700$  нм, заметно снижается с увеличением дозы  $\gamma$ -облучения. На рис. 4 показана зависимость рассчитанной по уравнению (5) константы скорости

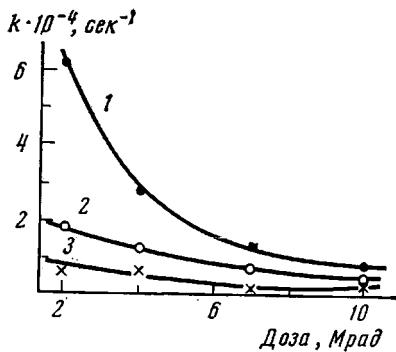


Рис. 4

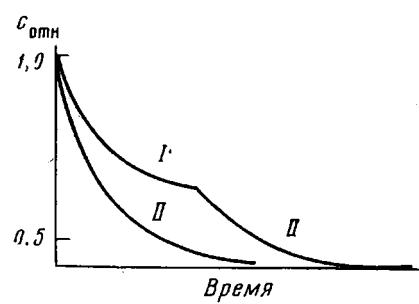


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость константы скорости гибели захваченных зарядов под действием света от дозы в облученном при 77° К ПБАН без добавки (I) и с добавками 1 вес.% ФНА (2) и ХА (3)

Рис. 5. Кинетика изменения концентрации зарядов в облученном при 77° К ПБАН под действием света с  $\lambda \geq 700$  (I) и  $\geq 450$  нм (II)

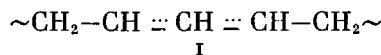
фотогибели зарядов в каучуке от дозы. На скорость процесса влияют также захватывающие заряды добавки. Наиболее эффективную стабилизацию обеспечивает ХА. ФНА также замедляет скорость фоторекомбинации зарядов при всех исследованных дозах, но в значительно меньшей степени. Таким образом, кинетические особенности гибели зарядов в указанных условиях в значительной мере зависят от добавок акцепторов электронов и дозы  $\gamma$ -облучения.

Скорость фотогибели захваченных в каучуке зарядов может быть увеличена путем уменьшения длины волны света, действующего на образец непосредственно после облучения. Кинетика гибели зарядов при этом также отвечает реакции первого порядка, а общее изменение концентрации равно изменению концентрации при последовательном облучении образца светом все более коротких длин волн. Схематически представленное на рис. 5 изменение концентрации зарядов в облученном ПБАН без добавки иллюстрирует последовательное облучение светом  $\lambda \geq 700$  и 450 нм и непосредственное действие света с  $\lambda \geq 450$  нм.

Было обнаружено, что при увеличении интенсивности видимого света до  $\sim 1.0 \cdot 10^{17}$  квант  $\cdot$  см $^{-2}$  сек $^{-1}$  гибель зарядов ускоряется, причем кинетика гибели в этом случае становится более сложной и не отвечает уравнению реакции первого или второго порядка. При этом исчезновение зарядов сопровождается значительно большим изменением общей концентрации ПМЦ, чем в рассмотренных ранее опытах. Изменение  $c$  в отдельных случаях превышает величину концентрации зарядов, захваченных в каучуке при данной дозе облучения. Подобным образом к повышению эффективности гибели стабилизированных ПМЦ приводит уменьшение длины волны света, действующего на образец непосредственно после облучения. В каучуках, облученных до малых доз, ПМЦ могут быть почти полностью уничтожены видимым светом. Так, в облученном до 2 Мрад ПБАН в результате действия света интенсивностью  $10^{17}$  квант  $\cdot$  см $^{-2}$  сек $^{-1}$ , имеющего

$\lambda \geq 450$  нм, концентрация оставшихся ПМЦ составляет 5 % от исходной, в то время как при действии света интенсивностью  $0,5 \cdot 10^{17}$  квант· $\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$  процесс исчезновения зарядов сопровождается падением с на ~25 %.

Строение оставшихся радикалов находится в зависимости от эффективности процесса уничтожения ПМЦ под действием света. После действия света с  $\lambda \geq 700$  нм спектр ЭПР радикала, как указывалось в [13], состоит из 12 компонент (квадруплет триплетов с  $\Delta H_k = 20$  э и  $\Delta H_t = 7$  э). После уничтожения зарядов интенсивным светом той же длины волны спектр оставшихся после световоздействия радикалов каучука имеет 5 или 7 компонент с  $\Delta H = 11$  э и может быть отнесен к радикалам типа



Теоретический спектр такого радикала должен состоять из 7 компонент с соотношением интенсивностей 1 : 6 : 15 : 20 : 15 : 6 : 1. Компоненты на краю спектра могут быть не видны из-за малой их интенсивности.

Спектр радикалов каучука в системе каучук — ФНА подобен сигналу радикалов I, независимо от скорости фотопревращения.

Вызываемая светом гибель зарядов, протекающая по реакции первого порядка и сопровождающаяся относительно небольшим падением с, не влияет на радиационно-химический выход межмолекулярных связей. Действие более интенсивного света (нарушающего равновесие процесса и приводящего к дополнительной гибели ПМЦ) сенсибилизирует процесс спшивания. Так, в каучуке без добавки выход межмолекулярных связей увеличивается в 1,4 раза при действии света с  $\lambda \geq 450$  нм и интенсивностью  $10^{17}$  квант· $\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ . В присутствии ХА подобный эффект не наблюдается. Отсюда следует, что на характер превращений зарядов под действием света влияют энергетические параметры светового потока.

Как показало исследование, кинетика гибели зарядов, захваченных в облученном каучуке под действием света, имеет ступенчатый характер. Очевидно, что процесс гибели захваченных зарядов зависит от двух факторов: от вероятности ионизации электрона (или перевода электрона на уровень возбуждения), определяемой глубиной ловушки, и от вероятности рекомбинации ионизованного электрона с положительным ионом, зависящей от расстояния между зарядами и электронных свойств молекулы. В чистом каучуке, в котором электроны могут захватываться в физические ловушки с широким распределением по глубине, скорость рекомбинации является функцией как глубины ловушки, так и расстояния между разделенными зарядами, и кинетические особенности процесса рекомбинации, в частности возникновение «ступенек», могут определяться как тем, так и другим факторами. При тенденции к преимущественному захвату зарядов молекулами добавки в каучуке, содержащем доноры или акцепторы электронов, ступенчатый характер процесса в большей мере связан с расстоянием между зарядами в паре, или с силой кулоновского взаимодействия.

С этим представлением хорошо согласуется наблюдаемое изменение скорости гибели зарядов в каучуке без добавки на протяжении «ступенек» и монотонность процесса гибели при захвате электронов молекулой добавки в каучуке, содержащей ХА.

Изменение константы скорости гибели зарядов по мере действия света данной длины волны может указывать на изменение характера процесса. В результате последовательного отбеливания электронов, находящихся на все больших расстояниях от положительного иона, мономолекулярный процесс переходит в бимолекулярный, и электроны равновероятно рекомбинируют с любым положительным ионом. Формальное подчинение этой реакции зависимости первого порядка может быть связано (помимо рассмотренной выше причины) с тем, что при ступенчатом характере реком-

бинации число положительных зарядов, с которыми может рекомбинироваться электрон, значительно больше числа электронов, освобождаемых из ловушек светом данной длины волны (во всяком случае на начальной стадии процесса).

Подобным образом уменьшение скорости гибели зарядов в каучуке с добавками ФНА и ХА может объясняться уменьшением вероятности рекомбинации освобожденных из ловушек электронов, поскольку вероятность этого процесса в кулоновском поле положительного заряда уменьшается при снижении потенциала ионизации донора электронов или увеличении сродства к электрону акцептора электронов.

Повышение устойчивости зарядов к действию света при увеличении дозы  $\gamma$ -облучения, возможно, объясняется возрастанием напряженности действующего на точечный заряд поля за счет спин-спиновых, спин-решеточных взаимодействий, а также в результате наложения полей соседних ионов при увеличении концентрации стабилизованных ПМЦ.

Авторы выражают благодарность В. Г. Никольскому и Я. С. Лебедеву за ценные советы и замечания при обсуждении результатов.

Научно-исследовательский институт  
резиновой промышленности

Поступила в редакцию  
3 VII 1972

#### ЛИТЕРАТУРА

1. J. B. Gallivan, W. H. Hamill, J. Chem. Phys., 44, 1279, 1966.
2. M. R. Ronayne, J. P. Guarino, W. H. Hamill, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4230, 1962.
3. R. H. Partrige, J. Polymer Sci. A3, 2817, 1965; J. Chem. Phys., 52, 1277, 1970.
4. В. Г. Никольский, В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Физика твердого тела, 4, 2248, 1963.
5. В. А. Точин, Н. Я. Бубен, Химия высоких энергий, 1, 78, 1967.
6. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 268, 1964.
7. В. Г. Никольский, Химия высоких энергий, 2, 271, 1968.
8. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
9. Е. Л. Франкевич, В. Л. Тальрозе, Труды II Всесоюзного совещания по радиационной химии, Изд-во АН СССР, 1962, стр. 651.
10. I. Boustead, A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A316, 291, 1970.
11. R. M. Keyser, F. Williams, J. Phys. Chem., 73, 1623, 1969.
12. D. Campbell, J. Polymer Sci., B8, 313, 1970.
13. С. И. Большакова, А. С. Кузьминский, Труды III симпозиума по радиационной химии, Венгрия, 1971; Химия высоких энергий, 5, 509, 1971.
14. P. J. Flory, J. Rehner, J. Chem. Phys., 11, 521, 1943.