

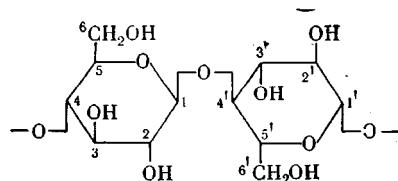
**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР ВЛИЯНИЯ СОЛЕЙ
ТРЕХВАЛЕНТНОГО ЖЕЛЕЗА НА ОБРАЗОВАНИЕ И ПРЕВРАЩЕНИЯ
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОМ
γ-РАДИОЛИЗЕ ПОЛИМЕРОВ**

Гапонова И. С., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

Известно, что превращения макрорадикалов, образующихся в полимерах под действием проникающего излучения, приводят к существенному изменению физико-химических свойств материалов. В работе [1] было предложено использовать в качестве антирадиков соединения, обладающие электронодонорными или электроноакцепторными свойствами, способные реагировать соответственно с образующимися при радиолизе «дырками» и электронами, а также вещества, способные эффективно дезактивировать возбужденные состояния матрицы. Кроме различного рода органических антирадиков такими свойствами обладают и соединения металлов переменной валентности [2], однако, насколько нам известно, в литературе очень мало сведений об их влиянии на радиационную устойчивость полимерных материалов. В данной работе приведены первые результаты изучения влияния добавок хлорного железа и феррицианида калия (акцепторы электронов) на радиационно-химический выход, природу и термические превращения радикалов, образующихся при 77° К в целлюлозе и поликарбоамиде.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленные пленки поликарбоамида ПК-4 и целлофана. Для удаления пластификаторов пленки ПК-4 помешали в аппарат Сокслета и в течение 24 час. экстрагировали примеси метиловым спиртом. Целлофановые пленки кипятили в течение 24 час. в дистилированной воде, периодически заменяя отработанную воду чистой. После экстракции пленки сушили в вакууме при 60° в течение 3 час. Добавки хлорного железа и феррицианида калия вводили в пленки целлофана пропиткой из водных растворов различных концентраций, а добавки FeCl_3 в поликарбоамид — пропиткой из растворов хлорного железа в безводном метиленхлориде. Не содержащие добавок пленки обрабатывали в тех же условиях чистыми растворителями. Определение концентрации введенных в пленку ионов Fe^{3+} проводили по методу, описанному в работе [3]. Образцы помешали в ампулы из стекла «Луч», прогревали в вакууме при повышенных температурах для удаления растворителя, заполняли гелием (600 тор) и облучали при 77° К на γ -источнике Co^{60} дозой 2,5–3 Мрад. Спектры ЭПР регистрировали при 77° К на радиоспектрометре типа РА-100 при таких уровнях СВЧ мощности, при которых сигналы ЭПР не насыщались.

На рис. 1 приведены спектры ЭПР, наблюдающиеся в облученных образцах не содержащей добавок целлюлозы (а), а также целлюлозы, содержащей 0,13 моль/кг FeCl_3 (б) и 0,15 моль/кг $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (в). Изображенный на рис. 1, а сигнал ЭПР представляет собой наложение дублетного и триплетного спектров двух основных типов радикалов. Дублет с расщеплением 26 ± 1 э и g -фактором, практически совпадающим с g -фактором свободного электрона, принадлежит радикалам со свободной валентностью, локализованной на атомах углерода C_1 или C_1' пиранозного цикла макромолекул целлюлозы (радикалы R_1),



Триплетный спектр ЭПР с расщеплением между компонентами 30 ± 1 э и $g \approx g_0$ принадлежит радикалам со свободной валентностью, локализованной на атомах углерода C_2 , C_2' , C_3 , C_3' , C_4 или C_4' пиранозного цикла (радикалы R_2') [4].

В облученных образцах целлюлозы с добавками $FeCl_3$ (рис. 1, б) радикалы R_1' и R_2' характеризуются более широкими компонентами спектров ЭПР, а относительное содержание радикалов R_1' меньше, чем в чистой целлюлозе. В этом случае образуется по крайней мере еще один сорт радикалов R_3' , которые дают отстоящие на 98 э друг от друга плечики на внешних крыльях сигналов ЭПР. Из-за плохого разрешения спектров целлюлозы с добавками хлорного железа и малой интенсивности линий радикалов R_3' нам не удалось установить природу этих радикалов. Разрешенность спектров ЭПР облученных образцов целлюлозы с добавками $FeCl_3$ падает при увеличении концентрации добавки, что связано, по-видимому, с магнитным взаимодействием образующихся радикалов с ионами

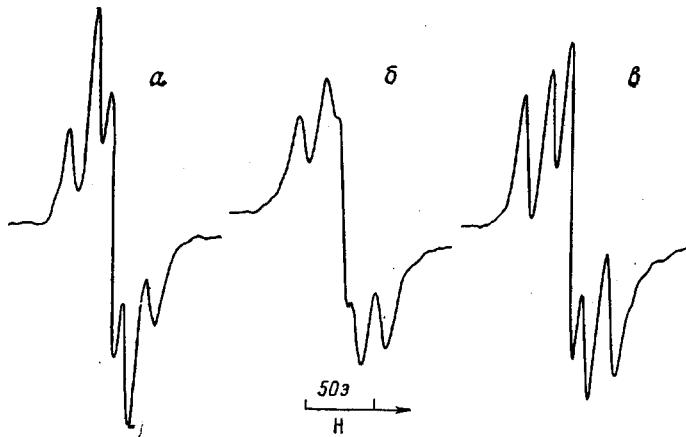


Рис. 1. Спектры ЭПР γ -облученной при $77^\circ K$ целлюлозы:
а — без добавок; б — в присутствии 0,13 моль/кг $FeCl_3$; в — с добавкой 0,15 моль/кг $K_3[Fe(CN)_6]$. Регистрация спектров при $77^\circ K$

железа. На существование магнитного взаимодействия указывает также существенное уменьшение насыщения сигналов ЭПР свободных радикалов под действием СВЧ мощности в содержащих хлорное железо образцах целлюлозы.

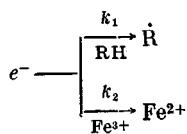
Облучение целлюлозы с добавками $K_3[Fe(CN)_6]$ (рис. 1, в) приводит к заметному уменьшению относительной концентрации радикалов R_1' и основной вклад в суммарный спектр ЭПР вносят радикалы R_2' . Для этих систем не наблюдается заметного магнитного взаимодействия образующихся радикалов и ионов железа (добавки $K_3[Fe(CN)_6]$ не влияют ни на ширину компонент спектра, ни на насыщение сигналов под действием СВЧ мощности).

На рис. 2 приведена зависимость относительной суммарной концентрации радикалов от содержания в образцах ионов железа для систем целлюлоза+ $FeCl_3$ и целлюлоза+ $K_3[Fe(CN)_6]$. Полученные зависимости описываются уравнением $\frac{N_0}{N} = 1 + k \cdot [Fe^{3+}]$ и линеаризуются в координатах

$$\left\{ \frac{N_0}{N} - [Fe^{3+}] \right\}, \text{ где } N_0 \text{ — выход радикалов в образцах целлюлозы без добавок, а } N \text{ — выход радикалов в образцах, содержащих данную концентрацию добавки.}$$

Значения k для целлюлозы с добавками $FeCl_3$ и феррицианида калия практически совпадают и равны $k = 11 \pm 1$ кг/моль.

Такую зависимость можно объяснить существованием двух конкурирующих процессов: присоединения электрона к молекуле полимера, сопровождающегося образованием радикала, и захвата электрона ионом Fe^{3+}



В таком случае

$$\frac{N_0}{N} = 1 + \frac{k_2[\text{Fe}^{3+}]}{k_1[\text{RH}]}$$

Добавки ионов Fe^{3+} влияют на закономерности термического превращения радикалов. И в чистой целлюлозе, и в целлюлозе с добавками

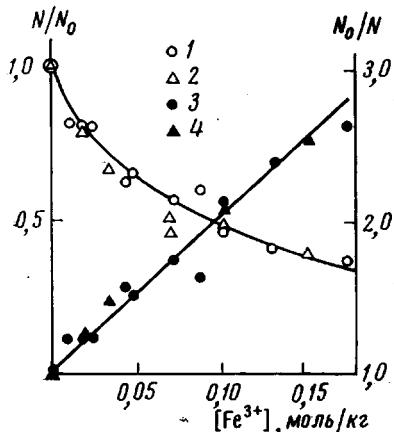


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость радиационного выхода радикалов в целлюлозе от концентрации в образцах ионов Fe^{3+} : 1 — при введении FeCl_3 , 2 — $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и ее линейная аноморфоза, 3 — при введении FeCl_3 и 4 — $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

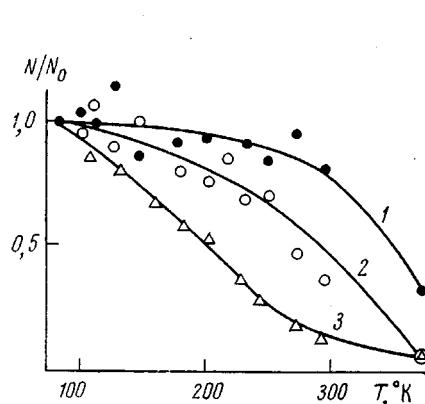


Рис. 3

Рис. 3. Гибель радикалов в γ -облученной целлюлозе при размораживании образцов:

1 — чистый полимер, 2 — в присутствии 0,13 моль/кг FeCl_3 , 3 — в присутствии 0,15 моль/кг $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

ионов Fe^{3+} при нагревании происходит постепенное уменьшение концентрации радикалов, кинетика этого процесса имеет ступенчатый характер. На рис. 3 приведены кинетические кривые «размораживания» образцов — зависимость отношения предельной при данной температуре концентрации суммы радикалов к их исходной концентрации от температуры. Из рис. 3 следует, что присутствие ионов Fe^{3+} увеличивает скорость гибели радикалов. При низких температурах во всех образцах наблюдается уменьшение относительной концентрации радикалов R_1 и в спектре ЭПР регистрируются преимущественно радикалы R_2 . В образцах, содержащих FeCl_3 и $K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ форма спектров ЭПР слабо меняется при гибели радикалов. В чистой же целлюлозе при температуре около 0° начинается постепенное превращение радикалов R_2 в более устойчивые парамагнитные центры и при 100° наблюдается сигнал ЭПР, совпадающий со спектром, регистрирующимся в γ -облученной при комнатной температуре аморфной целлюлозе [5]. Полученные данные показывают, таким образом, что добавки ионов Fe^{3+} снижают пострадиационную термическую

стабильность радикалов целлюлозы, а также подавляют превращение одного сорта радикалов в другие.

При низкотемпературном облучении промышленных пленок поликарбоамида (доза 2,5–3 Мрад) наблюдается спектр ЭПР, представляющий собой суперпозицию сигналов двух основных типов радикалов: интенсивного, очень легко насыщающегося под действием СВЧ мощности синглета с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, и $\Delta H_{\perp} = (14 \pm 1)$ Гц, зависящего от ориентации оси вытяжки пленки относительно по-

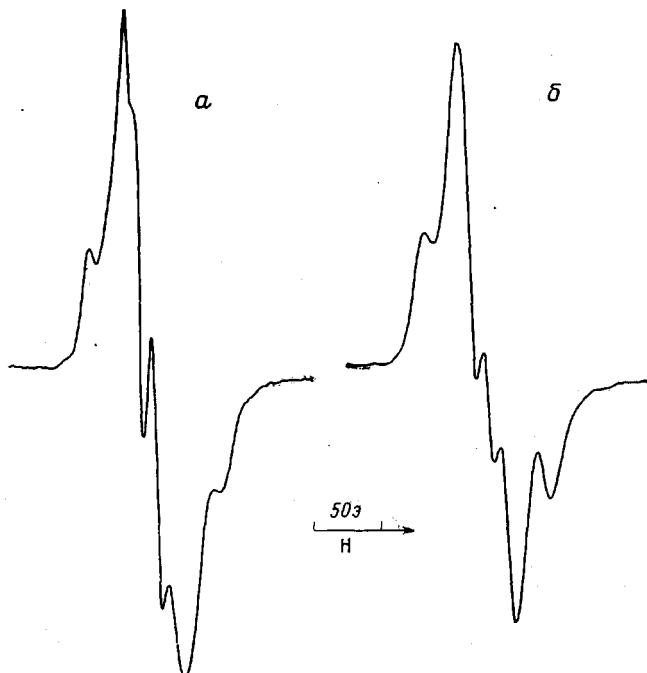
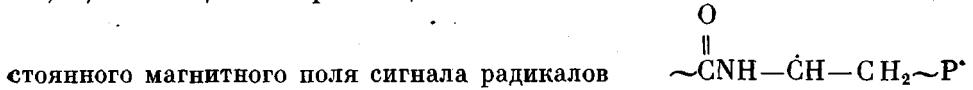


Рис. 4. Спектры ЭПР γ -облученного ПК-4 при 77° К: *a* – без добавок, *b* – с добавкой 0,04 моль/кг FeCl_3 (преимущественная ориентация макромолекул параллельна магнитному полю)

После кипячения пленок в метаноле, пропитки в метиленхлориде и сушки в вакууме в облученных при 77° К образцах наблюдается спектр, приведенный на рис. 4, *a*. Он представляет собой суперпозицию сигналов радикалов P^{\bullet} , вносящих основной вклад в суммарный спектр ЭПР, остатков синглета в центральной части спектра и немного искажающих низкопольевую часть спектра радикалов, обусловленных, по-видимому, следами не удаленного из пленки метиленхлорида. Последние полностью гибнут при выдерживании образцов в течение 15 мин. при 173° К. Введение хлорного железа в концентрациях $5,35 \cdot 10^{-3}$ – $4,3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг приводит к существенному уменьшению синглетной составляющей спектра (рис. 4, *b*), но не влияет на суммарный выход радикалов. В целлюлозе же добавка $4,3 \cdot 10^{-2}$ моль/кг FeCl_3 ~ в 1,5 раза снижает радиационно-химический выход радикалов. В отличие от целлюлозы в поликарбоамиде добавки хлорного железа существенно не влияют и на пострадиационную термическую гибель радикалов P^{\bullet} . Радикалы же, характеризующиеся синглетным спектром ЭПР, полностью исчезают в содержащих FeCl_3 образцах в интервале температур 233–273° К, но остаются в спектрах, не содержащих ионы Fe^{3+} образцов вплоть до 323° К.

Эти данные указывают на селективный характер взаимодействия различных по строению радикалов поликапроамида с добавками хлорного железа.

Таким образом, полученные нами результаты показывают, что электроноакцепторные добавки соединений металлов переменной валентности по-разному влияют на закономерности образования и пострадиационного термического превращения радикалов в двух исследованных полимерах — целлюлозе и поликапроамиде. Причина этого различия пока не ясна; не исключено, что она связана со спецификой радиационно-химических процессов образования и химического превращения радикалов при их взаимодействии с ионами Fe^{3+} , однако для установления четких закономерностей необходимо резко расширить класс исследуемых объектов. Но и полученные данные показывают, что в некоторых случаях соединения металлов переменной валентности с электроноакцепторными свойствами могут влиять как на радиационно-химический выход образования, так и на пострадиационные термические превращения радикалов в твердых полимерах.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
22 XI 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Боровкова, Х. С. Багдасарьян, Химия высоких энергий, 1, 340, 1967.
2. Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замараев, Химия высоких энергий, 10, 195, 1976.
3. В. А. Баландина, Д. Б. Гурвич, М. С. Клешева, В. А. Никитина, В. Е. Новиков, Анализ полимерных пластмасс, «Химия», 1967, стр. 424.
4. Е. Я. Давыдов, Г. Б. Парицкий, Д. Я. Топтыгин, Изв. АН СССР, серия химич., 1974, 1749.
5. A. U. Ahmed, W. H. Rapson, J. Polymer Sci., 10, A-1, 1945, 1972.

УДК 541.64:539.3

ВЛИЯНИЕ «СЛАБЫХ» СВЯЗЕЙ В ПОЛИМЕРНЫХ ЦЕПЯХ НА РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

Бартенев Г. М., Савин Е. С.

Согласно кинетической концепции прочности твердых тел [1, 2] в основе механического разрушения материалов лежат элементарные акты термофлуктуационного разрыва напряженных межатомных связей. Между тем значения энергии активации (25–50 ккал/моль), полученные из опытов по температурно-временной зависимости прочности полимеров, оказываются меньше энергии диссоциации соответствующих химических связей (80–90 ккал/моль). Среди различных причин, которые выдвигались для объяснения такого расхождения [3–7], концепция «слабых» связей [7] (см. также [8–12]) выглядит более привлекательной в силу следующих обстоятельств. Во-первых, многочисленные теоретические расчеты [13, 14] показали, что окончательное выражение для долговечности, получаемое путем перехода по самым различным схемам от элементарных актов разрушения к разрыву тела как целого, определяется в основном энергетическими параметрами уравнения для вероятности распада связей; во-вторых, изучение методами масс-спектрометрии и ИК-спектрометрии процесса термодеструкции [15] показало, что все реальные полимеры содержат дефекты в химической структуре полимерных цепей.

С проблемой «слабых» связей связан и вопрос о температурной зависимости энергии активации процесса разрушения U . Хотя принципиальная