

УДК 541(64+14+15)

ФОТОРАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ СВОБОДНЫХ
РАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ

*Жданов Г. С., Осипов В. П., Скворцов В. Г.,
Милинчук В. К.*

Изучено образование заряженных частиц и свободных радикалов в ряде полимеров при фоторадиационном воздействии от интенсивности и интегральной дозы ионизирующего излучения, интенсивности и частоты света. Установлена зависимость между интенсивностью рекомбинационного свечения от дозы ионизирующего излучения и накоплением промежуточных частиц, участвующих в образовании свободных радикалов при фоторадиационном воздействии. Обнаружена корреляция между частотной зависимостью фоторадиационного эффекта и оптическими спектрами поглощения γ -облученных при 77° К полимеров. Показано, что образование свободных радикалов, дополнительных к образующимся при радиолизе, при фоторадиационном воздействии связано с использованием энергии света, поглощенной свободными радикалами и стабильными продуктами радиолиза полимера. Обсуждается рекомбинационный механизм образования свободных радикалов и участие колебательных возбуждений в процессах рекомбинации зарядов и дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул.

В работах [1, 2] было сделано предположение о том, что энергии, выделяющейся при термической рекомбинации зарядов, недостаточно для перевода макромолекулы на диссоциативный уровень. При одновременном облучении ионизирующими излучением и светом (фоторадиационное воздействие) энергия светового излучения поглощается непосредственно захваченными зарядами и идет на увеличение общей энергии, выделяющейся при их рекомбинации. Макромолекула в результате этого переходит на диссоциативный уровень, на котором происходит ее распад на свободные радикалы.

Однако подтверждение или опровержение этих представлений о механизме фоторадиационного эффекта в полимерах можно получить только на пути выяснения природы заряженных частиц, участвующих в этих процессах, а также установления основных закономерностей протекания их фотохимических и темновых реакций в зависимости от ряда факторов. С этой целью на ряде полимеров методами ЭПР, оптической спектроскопии и радиотермолюминесценции мы провели изучение фоторадиационного эффекта на стадии образования свободных радикалов в зависимости от параметров ионизирующего и светового излучений.

Образцы промышленных полимеров использовали в виде пленок толщиной 10–100 мкм. Облучение проводили на γ -источнике Co^{60} с интенсивностью 50–600 рад/сек. Источником видимого и УФ-света служила ртутная лампа ДРШ-500 и гелий-неоновый оптический квантовый генератор с длиной волны генерации 632,8 нм. Электронные спектры облученных полимеров записывали на автоматическом спектрофотометре SP-700 «Unicam» при 77° К. Приготовление образцов, методика облучения и регистрация концентрации парамагнитных центров описаны в работах [1, 2].

Как видно из рис. 1, в исследованных полимерах при периодическом облучении ионизирующими излучениями и светом кривые накопления ра-

дикалов $\Delta R = R_{\text{период}} - R_{\text{посл}}$ (дополнительные радикалы, образующиеся в результате периодического облучения) и кривые, описывающие зависимость светосуммы радиотермолюминесценции от дозы облучения, имеют симбатный характер, что может свидетельствовать об участии в этих процессах одних и тех же заряженных частиц. Для определения кинетики накопления «дополнительных» радикалов, образующихся в результате фотонизируемых реакций стабилизирующихся зарядов, использовали прием многократного попеременного действия на образец γ -излучения и света [1].

Величина фоторадиационного эффекта при периодическом облучении существенным образом зависит от времени задержки Δt светового облуче-

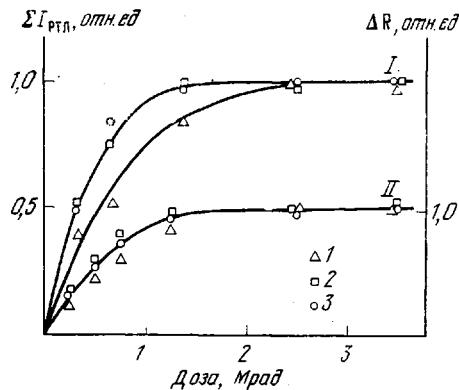


Рис. 1

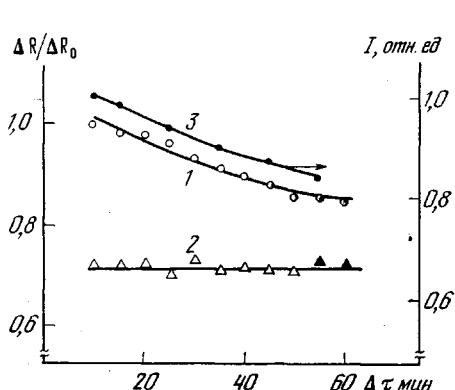


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость светосуммы радиотермолюминесценции от дозы I и накопление «дополнительных» радикалов II в ПММА (1), в ПС (2) и дезоксирибонуклеиновой кислоте (3)

Рис. 2. Изменение концентрации свободных радикалов от времени задержки светового облучения относительно действия ионизирующего излучения (1) и от времени выдержки образцов при 77° К в темноте (2); 3 – спад интенсивности изотермического свечения при 77° К

чения (рис. 2, кривая 1). В то же время в образцах, которые подвергались действию только ионизирующего излучения с последующей выдержкой образцов в темноте при 77° К в течение различного времени, концентрация свободных радикалов оставалась постоянной и была значительно ниже концентрации свободных радикалов в образцах, подвергнутых периодическому действию γ -излучения и света (рис. 2, кривая 2). Если γ -облученные образцы подвергать разогреву при комнатной температуре в течение одинакового времени с различным временем задержки после действия ионизирующего излучения при 77° К, то концентрация свободных радикалов также не изменяется от времени задержки.

Результаты этих исследований указывают на то, что в полимере после действия ионизирующего излучения возникает определенная концентрация промежуточных частиц, которые после прекращения облучения медленно исчезают. Кинетика их гибели подчиняется гиперболическому закону. Взаимодействие света с этими частицами приводит к образованию свободных радикалов. Реакции зарядов, приводящие к их исчезновению в темновых условиях (как выдерживание в темноте при 77° К, так и разогревание до 300° К), не приводят к образованию свободных радикалов.

В исследованных γ -облученных при температуре жидкого азота полимерах наблюдается изотермическое свечение при 77° К, медленно спадающее во времени. На рис. 2 (кривая 3) приведена типичная кривая спада изотермического свечения. Как видно, кривые спада интенсивности изотермического свечения и концентрации свободных радикалов от времени задержки близки по своему характеру.

Было проведено сравнительное изучение кинетики накопления промежуточных частиц, ответственных за изотермическое свечение, и частиц, вызывающих радиотермолюминесценцию. Оказалось, что скорость накопления частиц, обусловливающих изотермическое свечение, существенно выше скорости накопления зарядов, ответственных за радиотермолюминесценцию. Так, в поликаапролактаме (ПКЛ) «запределивание» интенсивности изотермического свечения наблюдается при $\sim 0,1$ Мрад (рис. 3, а). Зависимость максимальной интенсивности изотермического свечения от интенсивности ионизирующего излучения носит степенной характер с показателем степени $\sim 0,6$. В то же время светосумма радиотермолюминесценции не зависит от интенсивности γ -излучения. При действии видимого и ИК-света

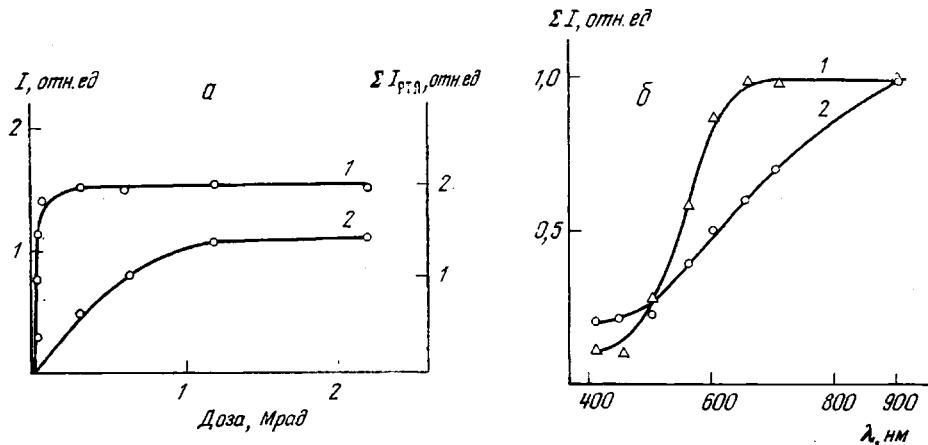


Рис. 3. Зависимость интенсивности изотермической люминесценции (1) и светосуммы радиотермолюминесценции (2) в ПКЛ от дозы γ -облучения (а) и длины волн света (б)

на γ -облученные при 77°K образцы полимера наблюдается фотостимулированное свечение, интенсивность которого быстро спадает до уровня изотермического свечения. На рис. 3, б приведен спектр действия частиц, вызывающих изотермическое свечение и радиотермолюминесценцию. Видно, что спектр действия для изотермического свечения сдвинут в более коротковолновую область по сравнению с радиотермолюминесценцией. Так как изотермическое свечение исследовали при дозе $0,1$ Мрад, то это исключает вклад в него частиц, вызывающих радиотермолюминесценцию (при этих дозах интенсивность радиотермолюминесценции пренебрежимо мала).

Таким образом, в полимерах, γ -облученных при 77°K , стабилизируются два типа заряженных частиц, ответственных за рекомбинационную люминесценцию. При фоторадиационном воздействии в образование свободных радикалов, по-видимому, вносят вклад частицы, обусловливающие радиотермолюминесценцию, и частицы, вызывающие изотермическое свечение.

Для определения природы промежуточных частиц, участвующих в образовании свободных радикалов при фоторадиационном воздействии, в ряде полимеров была изучена корреляция между частотной зависимостью фоторадиационного эффекта и оптическим поглощением промежуточных активных частиц (рис. 4).

Зависимость оптической плотности полосы с $\lambda_{\max}=1050$ нм в ПС и ПММА от дозы совпадает с кривыми накопления свободных радикалов при периодическом облучении и кривыми светосуммы радиотермолюминесценции. К сожалению, невозможно определить корректно кинетику накопления заряженных частиц по коротковолновым полосам поглощения из-за поглощения в этой области стабильными продуктами радиолиза. Следует заметить, что в ПС после «фотоотбеливания» полосы с $\lambda_{\max}=1050$ нм ИК-

светом с $\lambda \geq 800$ нм светосумма радиотермолюминесценции падает более чем на два порядка.

В частотной зависимости фоторадиационного эффекта в ПКЛ (рис. 4, а, кривая 2) можно выделить три порога, начало которых совпадает с ростом интенсивности полос поглощения в области $\lambda_{\max} = 530, 370$ и 250 нм, отнесенных к ион-радикалам, свободным радикалам $\sim \text{CH}_2\text{CONHCH}_2 \sim$ и диенам, соответственно [3].

В оптическом спектре γ -облученного при 77°K ПММА (рис. 4, б) можно выделить широкую интенсивную полосу с $\lambda_{\max} = 365$ нм и более слабые — в ближней ИК-области с $\lambda_{\max} = 1050$ нм, в видимой с $\lambda_{\max} = 410$ нм.

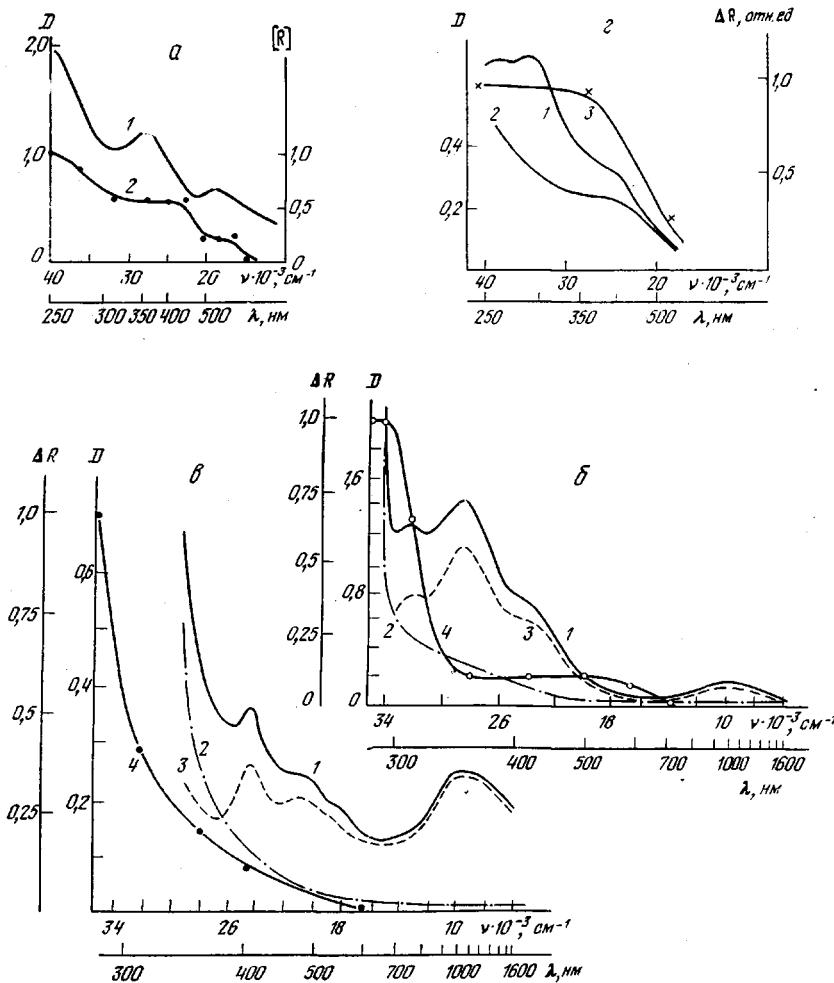


Рис. 4. Частотная зависимость фоторадиационного эффекта и оптические спектры поглощения γ -облученных при 77°K ПКЛ (а), ПММА (б), ПС (в) и ПАА (г).

а: 1 — спектр поглощения γ -облученного ПКЛ, 2 — зависимость фоторадиационного эффекта от λ ; б, в: 1 — спектр поглощения облученного ПММА, ПС, 2 — то же после действия света с $\lambda \geq 450$ нм, 3 — разностный спектр, 4 — зависимость фоторадиационного эффекта от λ ; г: 1 — спектр поглощения облученного ПАА, 2 — то же после действия света с $\lambda \geq 450$ нм, 3 — зависимость фоторадиационного эффекта от λ .

и в УФ-области с $\lambda_{\max} = 320$ нм. При облучении светом с $\lambda \geq 450$ нм эти полосы исчезают. Предположительно их можно отнести к катионам и анионам матрицы и захваченным электронам. За поглощение в УФ-области с $\lambda \leq 330$ нм ответственны, по-видимому, свободные радикалы и стабильные продукты радиолиза [4, 5]. В частотной зависимости фоторадиационного эффекта ПММА наблюдается некоторое возрастание в видимой области

($\lambda \leq 550$ нм) и значительное возрастание величины эффекта в УФ-области ($\lambda \leq 330$ нм).

В γ -облученном ПС (рис. 4, в) полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 1050, 415$ и 475 нм при действии видимого света ($\lambda \geq 450$ нм) исчезают; по-видимому, эти полосы принадлежат заряженным частицам. В оптическом спектре γ -облученного ПС остается поглощение с $\lambda \leq 350$ нм, за которое, вероятно, ответственны свободные радикалы и стабильные продукты радиолиза [6]. Величина фоторадиационного эффекта в ПС монотонно возрастает и симметрична оптическому поглощению γ -облученного полимера после освещения его видимым светом. Тщательная очистка ПС не влияет на характер полос поглощения, исчезающих под действием видимого света.

В оптическом спектре облученного полиакриламида (ПАА) (рис. 4, г) можно выделить три полосы, максимумы которых лежат около $385, 295$ и короче 260 нм. Полосы с $\lambda < 260$ нм, $\lambda_{\max} = 385$ нм отнесены к радикалам $\sim \text{CH}_2\text{C}(\text{CONH}_2)\text{CH}_2\sim$, а полоса $\lambda_{\max} = 295$ нм – ион-радикалам [7]. В спектральной зависимости фоторадиационного эффекта в ПАА наблюдается значительное увеличение концентрации свободных радикалов в области $380 \text{ нм} \leq \lambda \leq 450 \text{ нм}$, которая затем не изменяется с дальнейшим увеличением частоты падающего света.

Частотную зависимость величины фоторадиационного эффекта определяли следующим образом. В момент облучения ионизирующими излучением образцы освещали светом через определенные граничные светофильтры. При таком облучении по мере увеличения частоты падающего света возрастает его интенсивность и образец одновременно подвергается действию длинноволнового света. Однако следует заметить, что в использованном источнике света наибольшая спектральная плотность принадлежит области $400 < \lambda < 600$ нм, в которой фоторадиационный эффект незначителен. При переходе в УФ-область спектра суммарная интенсивность света увеличивается незначительно, а фоторадиационный эффект сильно возрастает. Кроме того, облучение полимеров (ПКЛ, ПС и ПММА) одновременно ионизирующим излучением и светом через полосовой фильтр УФС-2 ($\lambda_{\max} = 330$ нм) приводит к такому же по величине фоторадиационному эффекту, как и при освещении через граничный светофильтр с $\lambda \geq 280$ нм. (Интенсивность света, проходящего через УФС-2, в ~5 раз меньше интенсивности света, проходящего через граничный светофильтр с $\lambda \geq 280$ нм.)

Таким образом, величина эффекта, отнесенная к единице падающей световой энергии (а тем более к числу падающих квантов света), значительно возрастает в УФ-области.

Совокупность полученных результатов однозначно свидетельствует, что в изученных полимерах за образование свободных радикалов ответственны фотостимулированные реакции промежуточных заряженных частиц, вызывающих рекомбинационную люминесценцию. В то же время сравнение частотной зависимости фоторадиационного эффекта и оптического поглощения заряженных частиц показало, что во всех изученных полимерах фоторадиационный эффект мал или не наблюдается вовсе при освещении полимера в области поглощения заряженных частиц. Значительный же по величине фоторадиационный эффект наблюдается при освещении полимера коротковолновым светом в области поглощения свободных радикалов (ПАА, ПКЛ) и стабильных продуктов радиолиза (ПС, ПММА). Следовательно, образование свободных радикалов при фоторадиационном воздействии происходит с участием заряженных частиц, реакции которых инициируются светом, поглощенным свободными радикалами и стабильными продуктами радиолиза.

Можно предполагать, что промежуточные частицы будут поглощать свет в более коротковолновой области, и фоторадиационный эффект связан именно с реакциями заряженных частиц в высоковозбужденных состояниях. Если это так, то фоторадиационный эффект должен наблюдаться одновременно с началом облучения. Однако экспериментальные результаты

показывают, что фоторадиационный эффект появляется с дозы $\sim 0,7$ Мрад (рис. 5) и наблюдается следующая тенденция: с уменьшением дозы кривые зависимости фоторадиационного эффекта от интенсивности света смещаются в сторону больших интенсивностей света (рис. 6), т. е. фоторадиационный эффект наблюдается только при достижении некоторого определенного значения произведения $I \cdot D = \text{const}$, где I — интенсивность падающего света, D — доза ионизирующего излучения. Эти результаты свидетельствуют о том, что в процессе γ -облучения в полимере накапливаются

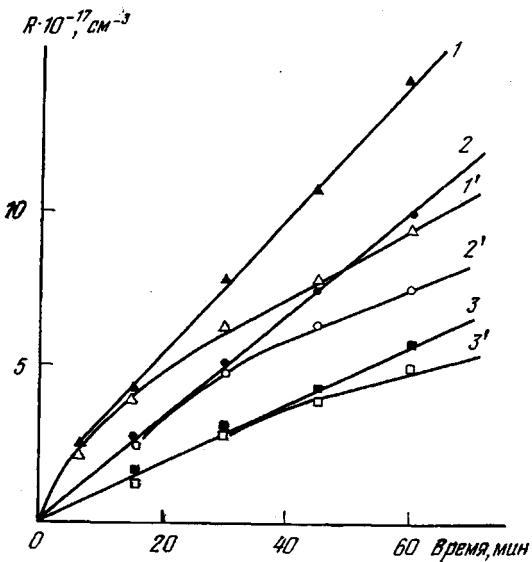


Рис. 5. Кривые накопления свободных радикалов в ПКЛ при одновременном ($1-3$) и последовательном ($1'-3'$) действии ионизирующего излучения и света: $1, 1' - 560$, $2, 2' - 280$ и $3, 3' - 140$ рад/сек

фоточувствительные центры, поглощающие коротковолновый свет, и образование дополнительных свободных радикалов будет происходить при поглощении полимером определенного количества световой энергии. Такими фоточувствительными центрами, как видно из сравнения оптических спектров поглощения и частотной зависимости фоторадиационного эффекта, могут быть свободные радикалы и стабильные продукты радиолиза (двойные связи, диены, триены и т. д.).

Каким же образом энергия света, поглощенная свободными радикалами и стабильными продуктами радиолиза, может инициировать реакции заряженных частиц, в результате которых образуются свободные радикалы? Возможны два пути — передача энергии, поглощенной радикалами, в виде электронного возбуждения на катионы и анионы матрицы или в форме колебательного возбуждения к месту рекомбинации зарядов. Совпадение частотной зависимости эффекта с оптическим поглощением стабильных продуктов радиолиза, независимо от их природы (свободные радикалы, диены, триены и т. д.), позволяет считать более вероятным участие в процессе образования свободных радикалов поглощенной световой энергии в форме колебательного возбуждения.

Энергия $\sim 3-5$ эВ, поглощенная свободными радикалами и стабильными продуктами радиолиза, безызлучательно диссирирует в форму колебательного возбуждения. Колебания «решетки» в местах локализации зарядов будут препятствовать образованию вокруг них поляризационной «шубы». В результате энергия, выделяющаяся при рекомбинации зарядов, может увеличиться на некоторую величину по сравнению с энергией рекомбинации зарядов в темновых условиях. Естественно полагать, что такие колеба-

ния будут способствовать разрушению ловушек электронов, что также приведет к увеличению энергии, выделяющейся при рекомбинации зарядов, на величину, равную оптической глубине ловушки, удерживающей электрон.

Поглощенная световая энергия может повлиять также непосредственно на акт рекомбинации зарядов и на процессы дезактивации электронно-возбужденных молекул. После акта рекомбинации зарядов, который происходит очень быстро, поляризационная «шуба» зарядов в твердой фазе может сохраняться в течение продолжительного времени. Образовавшаяся в результате рекомбинации зарядов электронно-возбужденная молекула

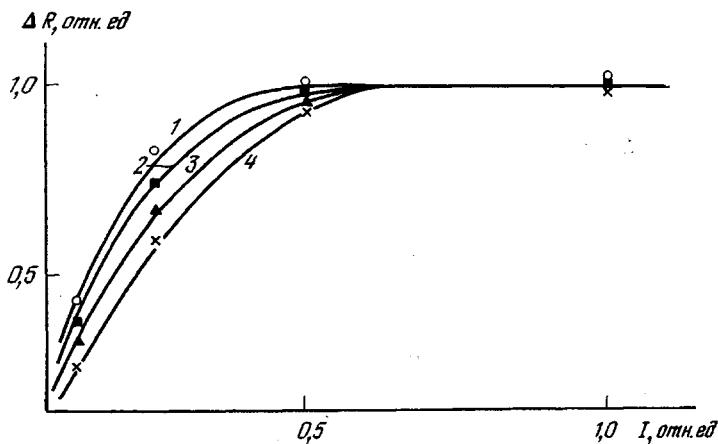


Рис. 6. Зависимость фоторадиационного эффекта от интенсивности света: 1 – 5,4; 2 – 2,7; 3 – 1,4 и 4 – 0,7 Мрад; интенсивность ионизирующего излучения 360 рад/сек

будет находиться какое-то время в создаваемом поляризационной «шубой» электрическом поле, величина которого должна зависеть от полярности полимера. Процессы дезактивации электронно-возбужденных молекул в таких условиях в литературе не рассматривались. Отмечается только очень низкий энергетический выход рекомбинационной люминесценции (10^{-3} – 10^{-4} фотонов/100 эВ) [8]. Можно предполагать, что у молекулы, находящейся в таком «переходном» состоянии, могут осуществляться специфические механизмы дезактивации высоковозбужденных электронных состояний, которые приведут к увеличению скорости безызлучательного процесса. Возможно, что в таких условиях будет изменяться константа скорости интеркомбинационной конверсии молекул. В частности, одним из возможных механизмов тушения возбужденных состояний молекул может быть «локальный» разогрев матрицы за счет энергии, выделяющейся при разрушении поляризационных «шуб» зарядов. При фоторадиационном воздействии возникающие колебательные возбуждения могут разрушать поляризационные «шубы», и поэтому после рекомбинации зарядов «решетка» полимера очень быстро приходит в равновесное состояние, и для молекулы будут справедливы обычные законы дезактивации возбужденных состояний.

Кроме того, влияние энергии колебательного возбуждения, по-видимому, может сказываться через электронно-колебательные взаимодействия непосредственно на стадию дезактивации электронно-возбужденных состояний молекул. У многоатомных молекул процессы дезактивации электронно-возбужденных состояний сильно зависят от формы потенциальных кривых [9], причем большое значение имеют деформационные колебания молекулярного скелета [10]. При фоторадиационном воздействии световая энергия, поглощенная свободными радикалами, в форме колебательного

возбуждения может передаваться участку макромолекулы в электронно-возбужденном состоянии, что может привести к увеличению константы скорости распада молекулы на свободные радикалы.

Филиал Научно-исследовательского
физико-химического института им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
21 XI 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Жданов, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., *A18*, 3, 1976.
2. Г. С. Жданов, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, *10*, 257, 1976.
3. В. П. Кирюхин, В. К. Милинчук, Химия высоких энергий, *3*, 451, 1969.
4. K. H. Chadwick, Radiation Res., *44*, 282, 1970.
5. K. H. Chadwick, Phys. Med. and Biol., *17*, 88, 1972.
6. А. П. Мальцева, Кандидатская диссертация, Москва, НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1974.
7. В. К. Милинчук, Э. Р. Клиншпонт, Химия высоких энергий, *3*, 366, 1969.
8. В. А. Рогинский, Б. В. Котов, Химия высоких энергий, *1*, 291, 1967.
9. М. Д. Франк-Каменецкий, А. В. Лукашин, Успехи физ. наук, *116*, 193, 1975.
10. А. Н. Теренин, Фотоника молекул красителей, «Наука», 1967, стр. 120.

PHOTORADIATIVE PROCESSES OF THE FORMATION OF FREE RADICALS IN POLYMERS

Zhdanov G. S., Ostrov V. P., Skvortsov V. G., Milinchuk V. K.

Summary

The formation of charged particles and free radicals for a number of polymers depending on the intensity and integral dose of ionizing radiation, intensity and frequency of light, has been studied under photoradiative action. The relationship has been found between the intensity of recombination luminescence and the dose of ionizing radiation and the accumulation of intermediate particles participating in the formation of free radicals under photoradiative action. The correlation has been found between the photoradiative effect frequency dependence and the optical spectra of the absorption of polymers γ -irradiated at 77° K. It is shown that the formation of free radicals additional to those being formed during radiolysis, under photochemical action is related to utilization of the light energy absorbed by free radicals and stable products of polymer radiolysis. The recombination mechanism of the formation of free radicals is discussed as well as the participation of oscillation excitations in the processes of recombination of charges and deactivation of the electron-excited states of molecules.
