

8. A. H. Плюсин, Н. М. Чирков, Ж. эксперим. и теорет. химии, 2, 777, 1966.
9. T. Ogawa, G. A. Carlson, G. C. Pimentel, J. Phys. Chem., 74, 2090, 1970; N. Basco, F. G. Hothorn, Chem. Phys. Letters, 8, 291, 1971.
10. Е. Т. Денисов, Константы скорости гомолитических жидкофазных реакций, «Наука», 1971.
11. D. S. Ashton, J. M. Tedder, J. C. Walton, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 1, 299, 1974; И. Б. Афанасьев, Е. Д. Сафоненко, А. С. Беэр, Высокомолек. соед., Б9, 802, 1967.

УДК 541(64+14+15)

## ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ЦЕНТРЫ В $\gamma$ -ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

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

В полистироле после облучения ионизирующими излучениями при низкой температуре наряду со свободными радикалами [1, 2] стабилизируются фоточувствительные центры, исследования которых проводили методами ЭПР [2–5] и радиотермолюминесценции [6, 7]. Показано, что в облученном ПС при действии ИК-света ( $\lambda \geq 800$  нм) протекают фотохимические реакции, приводящие к значительным изменениям в спектрах ЭПР и исчезновению радиотермолюминесценции. Однако в этих работах не проведено определение природы и не изучены реакции фоточувствительных центров. Поскольку фоточувствительные частицы, стабилизирующиеся в полимерах при низкой температуре, могут играть значительную роль в фоторадиационных процессах [8], то для выяснения механизма фоторадиационных процессов необходимо выяснить природу и свойства фоточувствительных центров. Для установления промежуточных стадий радиационно-химических процессов и определения роли ионных процессов в твердой фазе эти сведения также представляют интерес, так как в литературе данные о спектрах поглощения и реакциях заряженных фоточувствительных частиц в радиолизованных полимерах практически отсутствуют. В настоящей работе методами ЭПР, радиотермолюминесценции и электронной спектроскопии изучены промежуточные активные частицы, стабилизирующиеся в ПС при облучении его ионизирующим излучением при 77° К.

Опыты проводили в основном на пленках промышленного атактического ПС, а также на пленках высокомолекулярного ( $M=10^7$ ) ПС, полученного эмульсионной радиационной полимеризацией. Полимеры очищали от примесей и мономера многократным пересаждением в гептане метиловым спиртом. Пленки получали из раствора полимера в толуоле. Толуол испаряли сначала на воздухе, затем пленки выдерживали в вакууме при давлении  $10^{-3}$  тор в течение 12 суток при комнатной температуре. Окончательное удаление растворителя из пленок проводили при давлении  $10^{-3}$  тор в течение 3 суток при температуре 50°. В работе использовали пленки толщиной 0,8–1,0 м.м.

При исследовании методом ЭПР образцы ПС помещали в тонкостенные кварцевые ампулы, вакуумировали до  $10^{-5}$  тор и заполняли гелием высокой чистоты до давления ~400 тор. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре типа «Сибирь». В исследованиях методом радиотермолюминесценции применяли образцы стандартных размеров, вырезанные из пленок полимера. Спектры радиотермолюминесценции регистрировали по методике, описанной в [9]. Оптические спектры поглощения ПС записывали на автоматическом спектрофотометре SP-700. Образцы ПС облучали на  $\gamma$ -источнике  $\text{Co}^{60}$  с интенсивностью ~700 рад/сек. Источником видимого и ИК-света служила ртутная лампа высокого давления ДРШ-1000. В качестве светофильтров использовали стандартные оптические стекла (ГОСТ 9411-60).

Все измерения и облучение образцов проводили в темноте при 77° К.

После  $\gamma$ -облучения при  $77^{\circ}\text{K}$  образцы ПС приобретают розоватую окраску, которая исчезает при размораживании образца до  $\sim 150^{\circ}\text{K}$  или при непродолжительном выдерживании на рассеянном свете. На рис. 1 приведен спектр поглощения  $\gamma$ -облученного ПС (кривая 1). Кривая 2 — спектр поглощения частиц, исчезающих под действием света с  $\lambda \geq 850 \text{ нм}$  в течение 5 мин. Следует отметить, что при фотоотбеливании ИК-светом наблюдается голубая люминесценция ПС, интенсивность которой спадает со временем отбеливания. В спектре поглощения  $\gamma$ -облученного ПС можно выделить четыре полосы поглощения в видимой и ближней ИК-областях спектра:  $\lambda_{\max} = 410, 480, 540$  и  $1050 \text{ нм}$ . Зависимость интенсивности полосы

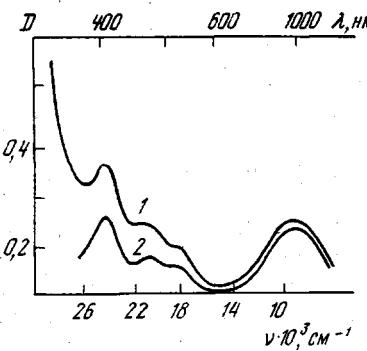


Рис. 1

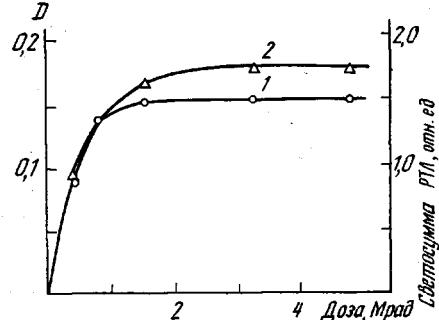


Рис. 2

Рис. 1. Спектр поглощения  $\gamma$ -облученного ПС (1) и спектр поглощения центров, исчезающих под действием света с  $\lambda \geq 850 \text{ нм}$  (2); доза облучения 2,5 Мрад,  $77^{\circ}\text{K}$

Рис. 2. Зависимость интенсивности полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$  (1) и светосуммы радиотермолюминесценции (РТЛ) (2) от дозы облучения,  $77^{\circ}\text{K}$

поглощения с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$  от дозы облучения представлена на рис. 2 (кривая 1).

Введение в пленку ПС таких акцепторов электронов, как дифенил и нафталин, приводит к небольшому увеличению интенсивности ИК-полосы поглощения. Одновременно с этим появляются полосы поглощения анионов добавки, идентифицированные в работе [10], и наблюдается уменьшение интенсивности полосы с  $\lambda_{\max} = 410 \text{ нм}$ . Введение в полимер  $I_2$  ( $10^{-2}$  моль/л) увеличивает интенсивность ИК-полосы поглощения в 1,5 раза. Спектр радиотермолюминесценции  $\gamma$ -облученного при  $77^{\circ}\text{K}$  атактического ПС состоит из одной полосы свечения ( $T_{\max} = 150^{\circ}\text{K}$ ), положение которой практически не зависит от дозы облучения. Зависимость светосуммы радиотермолюминесценции от дозы облучения приведена на рис. 2 (кривая 2). При исследовании спектров радиотермолюминесценции было замечено интенсивное изотермическое свечение при  $77^{\circ}\text{K}$  и наблюдалась следующая закономерность: чем дольше выдерживали образец в темноте при  $77^{\circ}\text{K}$  (т. е. чем продолжительнее изотермическое свечение), тем меньше интенсивность РТЛ. После облучения образцов полимера ИК-светом ( $\lambda \geq 850 \text{ нм}$ ) в течение 5 мин. радиотермолюминесценция и изотермическое свечение практически полностью исчезают. Спектр ЭПР  $\gamma$ -облученного до дозы  $\sim 4 \text{ Мрад}$  ПС при  $77^{\circ}\text{K}$  состоит в основном из интенсивного синглета ( $\Delta H = 20 \text{ э}$ ). Наблюдаются сильная зависимость интенсивности сигнала от СВЧ-мощности. Под действием света  $\lambda \geq 850 \text{ нм}$  в течение 5 мин. синглет в спектре ЭПР исчезает, приоткрывая очень слабый триплетный сигнал ЭПР, принадлежащий свободным радикалам [1]. Концентрация

парамагнитных центров, исчезающих под действием света с  $\lambda \geq 850 \text{ нм}$ , не зависит от дозы облучения в интервале 3–5  $M\text{рад}$  и составляет  $\sim 4 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ . Интенсивность синглета уменьшается при хранении образцов  $\gamma$ -облученного полимера при  $77^\circ\text{К}$  в темноте.

Отнесение полос поглощения в спектре  $\gamma$ -облученного ПС можно провести на основании влияния на них акцепторов электронов. Такие акцепторы, как нафталин, дифенил и иод, в углеводородной матрице конкурируют с матрицей за захват электрона, образуя анион-радикалы с характерными полосами поглощения [10], и уменьшают выход захваченных электронов или анион-радикалов матрицы, а выход катионов, как правило, увеличивают. В работе [11] полоса поглощения с  $\lambda_{\max} = 410 \text{ нм}$  в ПС, облученном быстрыми электронами при  $86^\circ\text{К}$ , отнесена к анионам ПС, причем было показано, что интенсивность этой полосы поглощения уменьшается с увеличением концентрации акцептора (нафталин- $d_8$ ). Тот факт, что максимумы основных полос поглощения анион-радикалов ароматических соединений (дифенил, стирол) лежат в области 400–420  $\text{нм}$  [10, 11], может служить подтверждением правильного отнесения полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 410 \text{ нм}$  к анион-радикалам ПС.

Идентификацию частиц, ответственных за полосу поглощения с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$ , можно провести исходя из следующих фактов. Введение акцепторов электронов увеличивает интенсивность этой полосы, что указывает на то, что ИК-поглощение обусловлено стабилизирующими положительно заряженными частицами. В работе [12] показано, что катионы толуола (который можно считать низкомолекулярным аналогом ПС) имеют интенсивную полосу поглощения в области 1050  $\text{нм}$ .

Низкая интенсивность полос поглощения с  $\lambda_{\max} = 480$  и 540  $\text{нм}$  затрудняет отнесение этих полос. Предположительно поглощение при 480  $\text{нм}$  может быть обусловлено катионами ПС, поскольку для катионов толуола и стирола наблюдали малоинтенсивное поглощение при 425 и 460  $\text{нм}$  соответственно [10, 13]. Полосу поглощения с  $\lambda_{\max} = 540 \text{ нм}$  предварительно можно отнести к анион-радикалам ПС, так как анионы стирола имеют поглощение в области 600  $\text{нм}$  с небольшим коэффициентом экстинкции [10]. Парамагнитные центры, которым в спектре ЭПР соответствует синглет, исчезающий под действием видимого и ИК-света, приписывают ион-радикалам и захваченным электронам [2–5]. Наблюдаемая корреляция между накоплением парамагнитных центров, ответственных за синглет, светосуммой радиотермолюминесценции и зависимостью интенсивности полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$  от дозы облучения, позволяет заключить, что парамагнитные центры, исчезающие под действием видимого и ИК-света относятся к заряженным частицам. В работах [1, 13] синглеты с  $\Delta H = 15–25 \text{ э}$  в спектрах ЭПР ароматических соединений отнесены к анион-радикалам. Эти факты позволяют предположить, что за синглет ответственные анион-радикалы ПС. Для полосы поглощения с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$  по формуле Бугера можно оценить коэффициент экстинкции и рассчитать радиационно-химический выход анион-радикалов по формуле

$$G = \frac{OD c_{\text{пред}} \cdot 100}{OD_{\text{пред}} D_{\text{лин}}},$$

где  $OD$  – оптическая плотность при  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$  на линейном участке накопления, соответствующая дозе  $D_{\text{лин}}$ ;  $OD_{\text{пред}}$  – предельная оптическая плотность полосы с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$ ;  $c_{\text{пред}}$  – предельная концентрация парамагнитных центров, исчезающих под действием ИК-света. Коэффициент экстинкции полосы с  $\lambda_{\max} = 1050 \text{ нм}$  составляет  $1,2 \cdot 10^3 \text{ л/моль} \cdot \text{см}$ . Выход анион-радикалов равен  $\sim 0,8$ . Согласно [4], для заряженных частиц в ПС  $G = 0,9$ . В работе [5] было высказано предположение, что ИК-свет инициирует миграцию дырок в ПС по следующей реакции:



Рекомбинация зарядов происходит при сближении дырки и аниона. Но предложенная модель фоторекомбинации не объясняет причину исчезновения сигнала ЭПР при хранении образцов в темноте при 77°К, а также причину интенсивного изотермического свечения. В работе [14] методом наносекундного импульсного радиолиза установлено, что в изопропилбензоле выход захваченных электронов мал по сравнению с выходом в углеводородных стеклах, в то же время очень высок выход возбужденных состояний. Для объяснения этих результатов авторы предположили, что в ароматических соединениях вероятность разделения положительного заряда и электрона столь мала, что электрон почти всегда возвращается к материнскому катиону, давая возбужденное состояние.

В работе [15] было показано, что изотермическое свечение при 77°К обусловлено рекомбинацией зарядов в результате туннелирования электрона к положительному заряду. Причем туннельный механизм имеет место и в тех случаях, когда изотермическое свечение характеризуется существенной активационной зависимостью. Если предположить, что в ПС, как и в изопропилбензоле, заряды разделяются на небольшие расстояния, то нестабильность парамагнитных центров, высокая интенсивность изотермического свечения и уменьшение светосуммы радиотермолюминесценции при хранении образцов в темноте могут быть объяснены туннелированием электрона анион-радикала к материнскому противоиону и последующей рекомбинацией зарядов.

Быстрое фотоотбеливание парамагнитных центров светом с  $\lambda \geq 850 \text{ нм}$  также можно объяснить в предположении, что заряды в облученном ПС при 77°К стабилизируются на незначительном расстоянии. Под действием света катион переходит в возбужденное состояние, заряд катиона сильно делокализуется [16], в результате этого снижается потенциальный барьер реакции нейтрализации и увеличивается вероятность рекомбинации зарядов. Однако предлагаемый механизм фотоотбеливания не исключает рекомбинацию зарядов в результате миграции дырки по реакции (1).

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

Поступила в редакцию  
26 I 1978

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 291.
2. И. К. Чернова, В. П. Голиков, С. С. Лещенко, В. И. Муромцев, В. Л. Карпов, Химия высоких энергий, 8, 342, 1974.
3. В. Г. Никольский, М. В. Алфимов, Н. Я. Бубен, Ж. физ. химии, 37, 2797, 1967.
4. В. А. Точин, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 168, 360, 1966.
5. А. Т. Корицкий, А. В. Зубков, Химия высоких энергий, 1, 123, 1967.
6. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Кинетика и катализ, 5, 268, 1964.
7. В. А. Аулов, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова, Н. В. Черняк, Химия высоких энергий, 3, 452, 1964.
8. Г. С. Жданов, В. К. Милинчук, Высокомолек. соед., A18, 3, 1976.
9. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, 134, 134, 1960.
10. M. R. Ronayne, J. P. Guarino, W. H. Hamill, J. Amer. Chem. Soc., 84, 4230, 1962.
11. S. Siegel, T. Stewart, J. Chem. Phys., 55, 1755, 1971.
12. J. P. Guarino, W. H. Hamill, J. Amer. Chem. Soc., 86, 777, 1964.
13. T. Iwamoto, K. Hayashi, S. Okamura, H. Yoshida, Intern. J. Radiat. Phys. Chem., 1, 1, 1969.
14. J. T. Richards, J. K. Tomas, J. Chem. Phys., 53, 218, 1970.
15. Б. Г. Ершов, В. М. Бяков, Н. Л. Сухов, Докл. АН СССР, 226, 1097, 1976.
16. А. А. Овчинников, В. Г. Плотников, Chem. Phys., 21, 349, 1977.