

УДК 541(64+515) : 543.422

© 1991 г. А. С. Смолянский, А. П. Соколов, В. Б. Тарабан,
Г. С. Жданов, Э. Р. Клиншпонт, В. К. Миличук

**СЕНСИБИЛИЗИРОВАННОЕ МАКРОРАДИКАЛАМИ УСИЛЕНИЕ
ИНТЕНСИВНОСТИ ПОЛОСЫ «ФОНА» В СПЕКТРАХ
КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Обнаружено увеличение интенсивности фоновой линии при измерении спектров комбинационного рассеяния света с ростом поглощенной дозы в ПММА. Полоса «фона» нечувствительна к изменению температуры от 210 до 300 К и уменьшается в процессе пострадиационного хранения облученного полимера при 300 К на воздухе до значений, характерных для исходного полимера. Сделан вывод о существовании взаимосвязи между поведением полосы «фона» в спектрах комбинационного рассеяния света ПММА и протеканием реакций макrorадикалов в процессе радиолиза и при пострадиационном хранении полимера. Приведено обсуждение возможных причин обнаруженного явления.

Особенности электронного строения макrorадикалов обуславливают их активную роль в протекании процессов радиационного и фоторадиационного повреждения полимеров [1]. Под действием света макrorадикалы вступают в разнообразные химические реакции с квантовыми выходами 10^{-4} – 10^{-1} [1], а при радиолизе могут диссоциировать с высокими радиационными выходами (10^3 в случае пероксидных макrorадикалов в ПТФЭ [2]). Для выяснения влияния возбужденных состояний макrorадикалов на процессы диссиpации поглощенной энергии необходимо наблюдать за динамикой данных процессов непосредственно в ходе воздействия излучений на вещество. В настоящей работе для этой цели был использован метод комбинационного рассеяния света (КРС), который в последние годы начали применять для изучения свободных радикалов в конденсированной фазе [3].

Полированные образцы ПММА (ГОСТ 17622–72) размерами $3 \times 10 \times 15$ мм³ облучали в вакууме (0,1 Па) на γ -источнике ^{60}Co при комнатной температуре до доз 50–500 кГр; мощность дозы составляла 2–4 Гр/с. Методика регистрации спектров КРС описана в работе [4]. В качестве источника возбуждения применяли криптоновый лазер «Spectra Physics» с длиной волны возбуждения 676 нм, который работал в непрерывном режиме. В большинстве экспериментов мощность зондирующего пучка лазерного излучения составляла 20–25 мВт, диаметр светового пятна 50 мкм. Время измерения всего спектра (до сдвигов частоты $\Delta\omega < 904$ см⁻¹) составляло 400 с. Схема проведения экспериментов показана на вставке рис. 1. Промежуток времени между началом лазерного облучения и регистрацией спектра не превышал 7 с. Измерение спектров КРС проводили не более чем через 30 мин после развакуумирования γ -облученных образцов. Интенсивность полосы «фона» в спектрах КРС характеризовали отношением амплитуды фона к амплитуде линии КРС $\Delta\omega = 820$ см⁻¹ (рис. 1), обусловленной деформационными колебаниями связи С–Н [5].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) ПММА измеряли на установке СДЛ-2 при комнатной температуре. Возбуждение спектров ФЛ проводили с помощью лампы ДКсШ-150 в диапазоне 300–700 нм. Оптические спектры поглощения записывали с помощью спектрофотометра «Specord M-40» в УФ- и видимом диапазоне спектра при комнатной температуре. При регистрации спектров ФЛ и оптического поглощения использовали полимерные образцы, изготовленные и облученные в тех же условиях, что и образцы для изучения методом КРС. Методика регистрации спектров ЭПР описана в работе [2].

Спектр комбинационного рассеяния света ПММА состоит из набора высокочастотных мод, соответствующих внутримолекулярным колебаниям, природа которых рассмотрена в работах [5, 6], интенсивной поло-

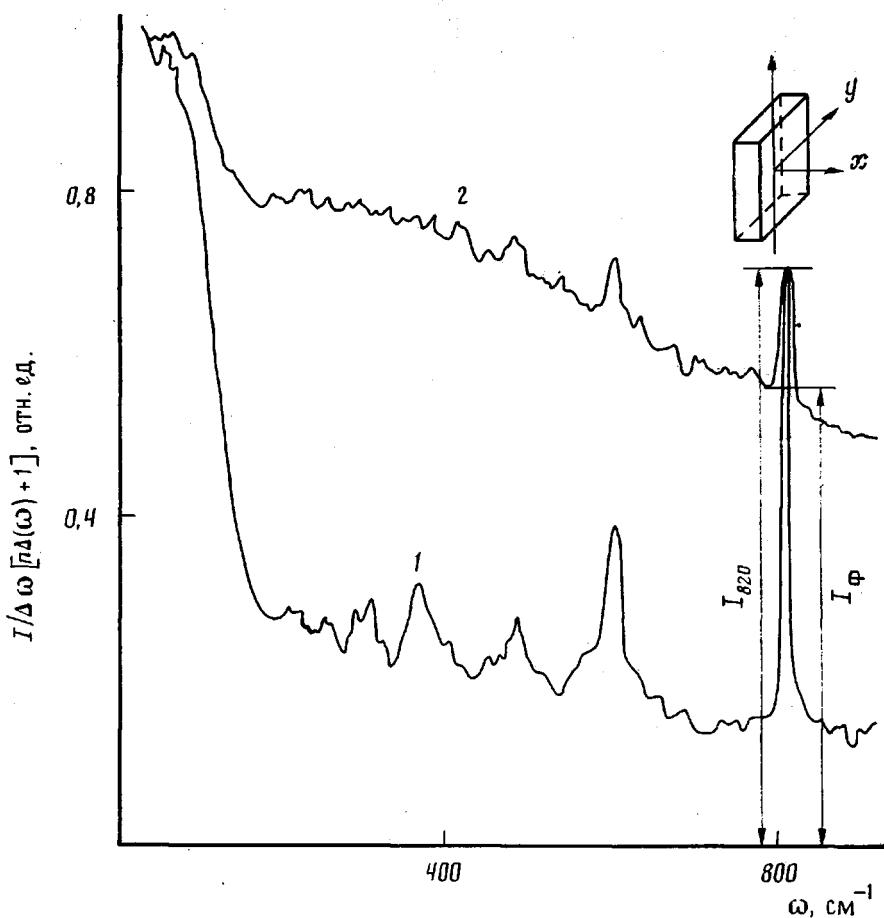


Рис. 1. Спектры КРС полиметилметакрилата: 1 – исходный; 2 – после γ -облучения до дозы 500 кГр в вакууме при 300 К. На вставке показано расположение образца по отношению к зондирующему лучу, направление которого указано стрелкой

сы в низкочастотной области ($\Delta\omega < 200 \text{ см}^{-1}$), обусловленной колебаниями полимерной цепи и боковых групп [7], а также из широкой полосы «фона», наблюдаемой в необлученном и облученном полимере в стоксовой и антистоксовой частях спектра КРС (рис. 1). Облучение ПММА до дозы 500 кГр не приводит к значительному изменению интенсивности мод внутримолекулярных колебаний, в то время как заметно возрастает интенсивность полосы фона в области сдвигов частоты $\Delta\omega > 200 \text{ см}^{-1}$. Полоса фона также наблюдается при возбуждении спектров КРС облученных и необлученных образцов ПММА в области 533 нм, однако наличие интенсивной фотолюминесценции у облученного полимера в данной области спектра не позволило варьировать длину волны возбуждения спектров КРС полиметилметакрилата.

Полоса фона в спектрах КРС необлученного полимера имеет вид бесструктурной полосы протяженностью вплоть до сдвигов частоты 3500 см^{-1} , форма и амплитуда которой не изменяются при термической обработке путем закалывания от 373 К до температуры ледяной бани и жидкого азота. Интенсивность полосы фона не изменяется в интервале температур 210–300 К, в то время как интенсивность мод спектра КРС изменяется по закону, соответствующему стоксовой компоненте $\sim \{n(\Delta\omega) + 1\}$, где $n(\Delta\omega)$ – фактор Бозе – Эйнштейна.

В процессе измерения спектров КРС интенсивность полосы фона существенно понижается (рис. 2, кривая 1), причем скорость спада ее амплитуды возрастает с увеличением интенсивности зондирующего пучка лазерного излучения (20–200 мВт).

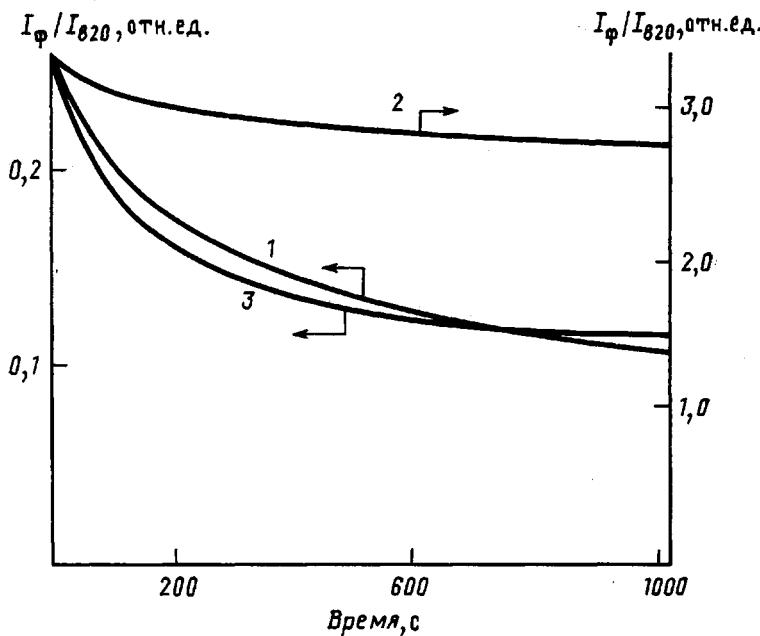


Рис. 2. Зависимость амплитуды полосы фона от времени лазерного облучения в области сдвигов частоты 904 см^{-1} в необлученном ПММА (1), γ -облученном до 500 кГр сразу после извлечения из вакуума (2) и после двух лет хранения на воздухе (3)

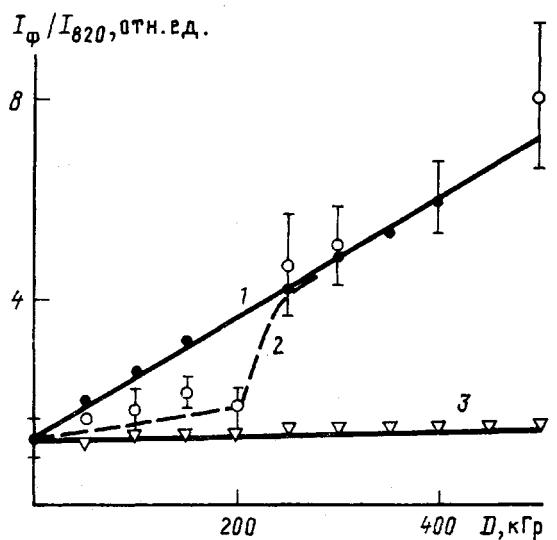


Рис. 3. Изменения интенсивности полосы фона в зависимости от поглощенной дозы в ПММА: 1 – после γ -облучения в вакууме при 300 К; 2 – после 3 месяцев хранения при 300 К на воздухе; 3 – через 2 года хранения при 300 К на воздухе

Отсутствие заметной температурной зависимости и чувствительность к действию лазерного излучения позволяют предполагать, что наблюдаемая в спектре КРС широкая полоса не принадлежит к линиям комбинационного рассеяния ПММА.

При воздействии γ -излучения интенсивность полосы фона растет линейно с величиной поглощенной дозы (рис. 3) и при дозе 500 кГр амплитуда полосы фона почти вчетверо превышает ее значение в необлученном полимере. Спектральная форма полосы фона в необлученном и облученном полимере слабо отличается. Также отмечено незначительное изменение интенсивности полосы фона при понижении температуры до

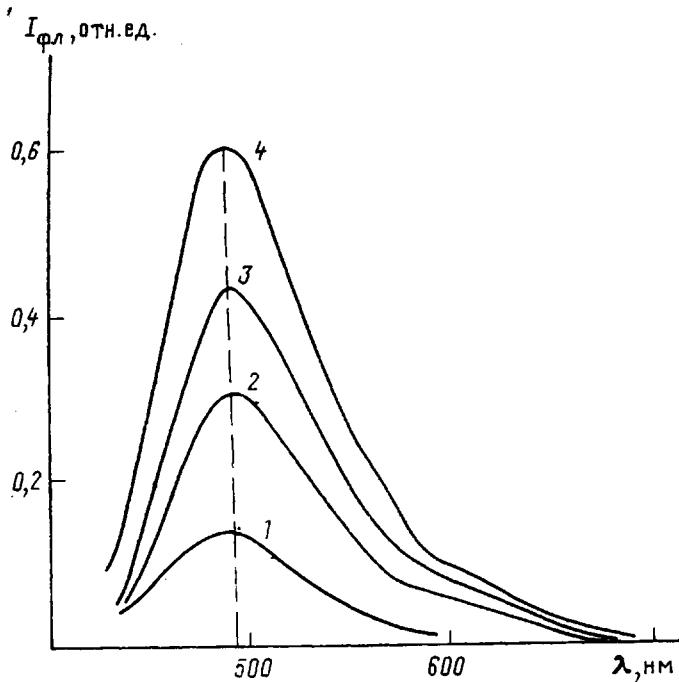


Рис. 4. Спектры фотолюминесценции образцов ПММА, облученных до доз 50 (1), 100 (2), 300 (3) и 500 кГр (4). Температура регистрации 300 К; длина волны возбуждения 425 нм

210 К. Предварительная термическая обработка необлученного полимера слабо изменяет ее амплитуду (не более чем на 10%).

Степень уменьшения интенсивности полосы фона в процессе регистрации спектров КРС облученного ПММА на порядок ниже по сравнению с необлученным полимером (рис. 2, кривая 2). При повышении мощности зондирующего пучка лазерного излучения также возрастает скорость спада интенсивности рассматриваемой полосы.

Воздействие γ -излучения приводит к последовательному росту оптического поглощения ПММА в области 280–450 нм вследствие накопления продуктов радиолиза. Как известно, поглощение в области более 400 нм, благодаря которому облученные образцы принимали равномерную желтую окраску, может быть связано с наличием в матрице полимера макрорадикалов, характеризующихся полосой поглощения с максимумом в области 425 нм (коэффициент экстинкции 40–50 л/моль·см [8]). Отметим, что облучение полимера вплоть до 500 кГр не вызывает значительного роста оптического поглощения в области спектра, где производили возбуждение спектров КРС (600–700 нм).

Установлено наличие интенсивной ФЛ облученного полимера (рис. 4) при возбуждении в области 300–430 нм. Спектр ФЛ облученного ПММА на длине волны возбуждения 425 нм представляет собой асимметричную полосу с максимумом при 490–500 нм, монотонно спадающую в длинноволновую часть спектра, охватывая спектральный диапазон, где осуществляли возбуждение спектров КРС полимера (рис. 3), причем интенсивность ФЛ возрастала с увеличением дозы облучения. Не обнаружено ФЛ облученных образцов полимера при возбуждении в диапазоне длин волн 600–700 нм.

Зависимость изменения концентрации макрорадикалов от дозы облучения ПММА носит ярко выраженный экстремальный характер, связанный со вторичными реакциями продуктов деструкции полимерных цепей ($\text{CH}_2, \text{CH}_2\text{OH}$, мономер и т. д. [9]) с макрорадикалами, причем максимальная концентрация макрорадикалов наблюдается при дозах 25–35 кГр, а в области доз 50–500 кГр устанавливается стационарное значение концентрации макрорадикалов $\sim 3,5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Протекание реакций макро-

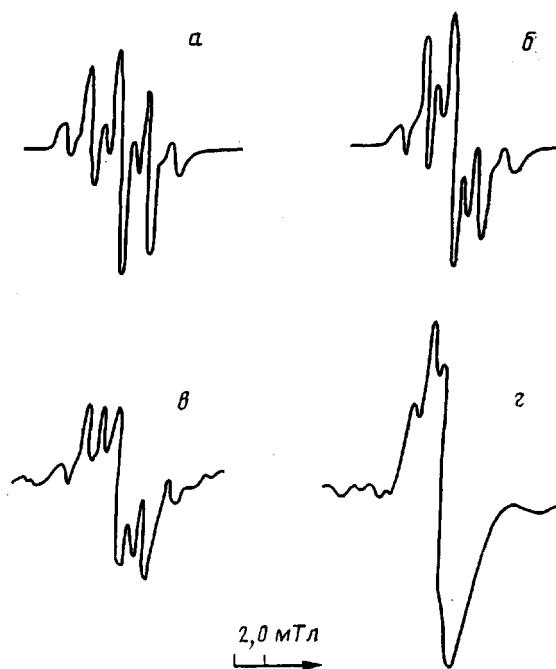
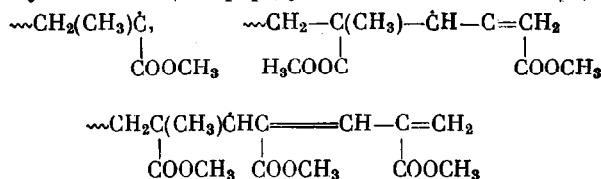


Рис. 5. Спектры ЭПР образцов ПММА, облученного до 5 кГр (а, в) и 150 кГр (б, г). Спектры а, б записаны сразу после облучения; в, г — после 0,5 года хранения в вакууме при комнатной температуре. Спектры в, г увеличены в 16 раз относительно а, б. Структурные формулы макрорадикалов, обуславливающие природу ЭПР-сигнала в полимере,



соответствуют концевому алкильному, аллильному и полиенильному ($n=2$) макрорадикалам

радикалов в процессе облучения ПММА сопровождается изменениями в спектрах ЭПР полимера, вызванными как накоплением макрорадикалов аллильного и полиенильного типа, так и «выгоранием» наиболее реакционноспособных конформаций концевого алкильногомакрорадикала (рис. 5).

Пострадиационное выдерживание на воздухе ПММА, облученного до доз менее 200 кГр, вызывает заметный спад интенсивности фона в спектрах КРС, в то время как у образцов полимера, облученных до более высоких доз при хранении в вакууме, амплитуда фоновой линии остается практически без изменения (рис. 3, кривая 2). Аналогичное влияние различные условия пострадиационного хранения оказывают на скорость обесцвечивания полимерного образца и уменьшение интенсивности ФЛ; при этом в образцах ПММА, выдержаных при 300 К на воздухе в течение 3 мес, концентрация макрорадикалов ниже предела чувствительности метода ЭПР ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$), в то время как хранение в вакууме позволяет еще наблюдать довольно высокое содержание макрорадикалов в полимерном образце ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$).

Полное обесцвечивание образцов облученного полимера, использованных для КРС-измерений, происходило в течение двух лет хранения на воздухе после завершения облучения. При этом исчезало оптическое поглощение в области 425 нм, а интенсивность ФЛ уменьшалась на 2 порядка. В спектрах КРС образцов ПММА наблюдали установление величины амплитуды фона, соответствующей необлученному полимеру (рис. 3,

кривая 3), а также идентичную зависимость спада интенсивности полосы фона (рис. 2, кривая 3).

Высокая интенсивность светового потока, характерная для лазерного излучения, приводит к развитию ряда процессов, в совокупности формирующих спектр вторичного излучения вещества полимера: к числу таких процессов обычно относят комбинационное и рэлеевское рассеяние, а также люминесценцию электронно-колебательно возбужденных состояний макромолекул [10]. Величина интенсивности лазерного излучения, использованная в настоящих экспериментах, позволяет не учитывать эффекты, связанные с нелинейным поглощением света веществом ПММА [11].

Не обнаружено заметного увеличения содержания структурных дефектов в матрице облученного ПММА при исследовании методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (согласно полученным предварительным оценкам, размеры неоднородностей в образцах необлученного полимера не превышают 1000 Å). Следовательно, можно считать, что вклад от процессов рассеяния света на дефектах структуры полимера слабо изменяется с ростом дозы облучения, хотя нельзя пренебрегать необходимостью учета процессов неупругого рассеяния световых фотонов на флуктуациях электронной плотности, возникающих в полимерном веществе вследствие взаимодействия неспаренного электрона со сложноэфирными группами близлежащих полимерных сегментов [12].

Оптическое поглощение ПММА в рассматриваемом спектральном диапазоне обеспечивается наличием малоинтенсивных полос обертонных колебаний связи C—H [13]. Возможно, накопление полиенильных макрорадикалов в процессе радиолиза полимера может также влиять на оптические характеристики ПММА в диапазоне 600–700 нм [1].

Специфической особенностью лазерного воздействия на полимеры следует считать установление относительно высокого содержания колебательно-возбужденных состояний макромолекул, которые могут дезактивироваться посредством переноса колебательной энергии на макрорадикалы [11]. Возможно, последующая дезактивация электронно-колебательно возбужденных состояний макрорадикалов служит причиной кратковременного люминесцентного свечения, что не позволяет проводить его регистрацию при использовании источников света малой интенсивности.

Вероятно, не является случайным факт совпадения кривой фотоиндуцированной релаксации фона в процессе регистрации спектров КРС в необлученном, облученном до 500 кГр ПММА (если вычесть радиационно-индущенную составляющую) и после двух лет пострадиационного хранения образца на воздухе при 300 K (рис. 2). Если предположить на основании данного наблюдения аддитивную природу фона в спектрах КРС облученного ПММА, то оказывается возможным предполагать наличие двух типов центров, независимо друг от друга формирующих наблюдаемую фоновую линию. Как следует из изложенного выше, природа радиационно-индущенной составляющей может быть связана с макрорадикалами аллильной и полиенильной структуры, в то время как в необлученном полимере такими центрами могут быть как макрорадикалы, «замурованные» в полимерном веществе в ходе полимеризации, так и молекулы примесей (пластификаторов, стабилизаторов и других технологических добавок).

Таким образом, результаты проведенных экспериментов позволяют предполагать существование интенсивной короткоживущей компоненты в спектре люминесценции облученного ПММА, природа которой может быть связана с молекулами примесей и макрорадикалами.

Авторы благодарят В. А. Чевычелова (Филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова) за измерения спектров малоуглового рассеяния образцов облученного и необлученного полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милинчук В. К., Клиншпонт Э. Р., Пшежецкий С. Я. // Макрорадикалы. М., 1980. 263 с.
2. Клиншпонт Э. Р., Милинчук В. К., Пшежецкий С. Я. // Химия высоких энергий. 1969. Т. 3. № 4. С. 357.
3. Wilbrandt R. // Faraday Disc. Chem. Soc. 1984. V. 78. P. 213.
4. Ботвич А. Н., Подопригора В. Г., Шабанов В. Ф. // Комбинационное рассеяние света в молекулярных кристаллах. Новосибирск, 1989. С. 101.
5. Бабижанов М. А., Чумаевский Н. А., Муравьева Т. В., Ношин И. Э. // Журн. физ. химии. 1989. Т. 63. № 8. С. 2180.
6. Фурер В. Л., Абдуллин С. Н., Алексеев В. В. // Журн. прикл. спектроскопии. 1989. Т. 50. № 2. С. 248.
7. Viras F., King T. A. // Polymer. 1984. V. 25. № 7. P. 899.
8. Хамидова Л. Г., Жданов Г. С., Милинчук В. К. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 1. С. 47.
9. Радиационная стойкость органических материалов: Справочник/Под ред. Милинчука В. К., Туцикова В. И. М., 1986. 263 с.
10. Пейтнер П., Коулмен М., Кениг Дж. // Теория колебательной спектроскопии. Применение к полимерным материалам. М., 1986. С. 18.
11. Беличенко А. С., Дюмаев К. М., Маненков А. А., Маслюков А. П., Матюшин Г. А., Нечитайло В. С., Прогоров А. М. // Докл. АН СССР. 1986. Т. 285. № 1. С. 89.
12. Классен И. Ф., Погорелов В. Е., Саливон Г. Н. // Укр. физ. журн. 1987. Т. 32. № 9. С. 1342.
13. Avakian P., Hsu W. Y., Meakin P., Snyder H. L. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1983. V. 21. № 4. P. 647.

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

Поступила в редакцию
28.12.90

A. S. Smolyanskii, A. P. Sokolov, V. B. Taraban, G. S. Zhdanov,
E. R. Klinshpont, V. K. Milinchuk

SENSITIZED BY MACRORADICALS INCREASE OF INTENSITY OF THE «HUM» BAND IN RAMAN SPECTRA OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Summary

An increase of intensity of the «hum» band in Raman scattering spectra of PMMA with increasing of the absorbed dose has been observed. This band is nonsensitive to the change of temperature from 210 to 300 K, while its intensity is decreased during post-radiational keeping of a polymer irradiated at 300 K in air down to values being characteristic for the initial polymer. The correlation between the behavoir of the «hum» band in Raman scattering spectra of PMMA and proceeding of macroradicals reactions during radiolysis and postradiational keeping of a polymer is concluded. The possible reasons of the observed phenomenon are discussed.