

УДК 541(64+15):547.2

СЕЛЕКТИВНОСТЬ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ

© 1994 г. В. И. Фельдман, Ф. Ф. Сухов, Н. А. Словохотова

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 20.07.93 г.

В обзоре рассмотрены факторы, определяющие селективность радиационно-химических процессов в твердых низкомолекулярных углеводородах различных классов и в соответствующих полимерах. Основное внимание удалено экспериментальным результатам, полученным в последние годы. Проанализированы следующие аспекты проблемы селективности: 1) локализация первичных радиационно-химических эффектов на уровне отдельных звеньев и химических связей; 2) влияние молекулярной динамики на селективность реакций активных частиц в облученных полимерах; 3) особенности радиационно-химических процессов в микрогетерогенных двухкомпонентных полимерных системах (на примере бутадиен-стирольных блок-сополимеров). Селективность первичных разрывов химических связей в углеводородах и полимерах коррелирует со структурой соответствующих ионизированных молекул (катион-радикалов) и определяется конформацией и межмолекулярным взаимодействием. Локальные реакции радикалов в облученных полимерах, протекающие в условиях неоднородного пространственного распределения активных частиц при низких температурах, могут быть весьма специфичными с точки зрения механизма и характера получаемых продуктов. Эти процессы очень чувствительны к маломасштабной молекулярной подвижности. В микрогетерогенных полимерных системах наряду с процессами, независимо протекающими в отдельных микрофазах, следует учитывать возможность передачи заряда и возбуждения в области границы раздела фаз, а также межфазной миграции активных частиц.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема селективности является ключевой проблемой радиационной химии органических твердых тел и полимеров. Решение этой фундаментальной задачи определяет принципиальные подходы к прикладным вопросам радиационной стабильности и направленного радиационного модифицирования полимерных материалов. Несмотря на то что первичное поглощение энергии ионизирующего излучения в органических веществах происходит неизбирательно, дальнейшие процессы ее деградации, включающие как электронные миграционные процессы, так и диффузионный транспорт частиц, во многих случаях обеспечивают локализацию радиационно-химических эффектов в определенных микрообластях системы. Это обстоятельство было осознано уже на ранних этапах радиационно-химических исследований.

Однако до последнего времени прямые экспериментальные данные, касающиеся физической природы селективности радиационно-химических эффектов и механизмов ее реализации, были крайне ограничены. Вследствие этого в исследованиях полимеров широкое распространение получили эмпирические представления о влиянии химического состава и структуры системы на локализацию радиационно-химических изменений, выражаемые в терминах "дефектность",

"защитный эффект" и т.п., которым часто не придается конкретного микроскопического смысла. В то же время многие модели, используемые для интерпретации изменений свойств облученных материалов, в той или иной степени базируются на представлениях о статистическом (неселективном) характере первичных актов разрыва химических связей [1]. На уровне рассмотрения элементарных актов образования радикалов статистический подход особенно широко применяется для насыщенных углеводородов и соответствующих полимеров, которые не содержат полярных функциональных групп и не имеют низколежащих уровней возбуждения. До последнего времени высказывались противоречивые взгляды на селективность образования радикалов при радиолизе твердых алканов [2 - 5]. Таким образом, вопрос о роли конформации молекул, сравнительно слабых межмолекулярных взаимодействий и локальной молекулярной динамики в распределении радиационно-химических эффектов на микроскопическом уровне, по существу, оставался открытым.

В последнее десятилетие был достигнут существенный прогресс в исследованиях фундаментальных аспектов селективности радиационно-химических процессов в углеводородах различного строения и в соответствующих полимерах. В большой степени это произошло благодаря

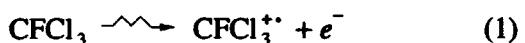
использованию низких и крайне низких температур, позволяющих во многих случаях принципиально разделить "структурные" и "динамические" эффекты, а также применению специфических низкотемпературных матриц для стабилизации наиболее реакционноспособных активных частиц. Полученные результаты в ряде случаев дали экспериментальные подтверждения имеющимся теоретическим и интуитивным представлениям, а в других случаях обнаружили некоторые нетривиальные стороны проблемы селективности, которые ранее не принимались во внимание. В настоящем обзоре рассмотрены три основных аспекта проблемы: 1) селективность первичных радиационно-химических процессов; 2) влияние специфической локальной молекулярной динамики на реакции активных частиц; 3) особенности радиационно-химических процессов в организованных микрогетерогенных двухкомпонентных полимерных системах на основе углеводородов.

ЛОКАЛИЗАЦИЯ ПЕРВИЧНЫХ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДАХ И ПОЛИМЕРАХ

Роль структурных и химических дефектов в локализации заряда и возбуждения в углеводородных полимерах была предметом теоретического анализа, выполненного около 20 лет назад [6]. Однако сопоставление результатов этого анализа с экспериментальными данными для реальных облученных систем затруднялось практическим отсутствием информации о химических свойствах короткоживущих первичных молекулярных ионов и возбужденных состояний, особенно для насыщенных углеводородов. По существу, проблема селективности состоит в определении факторов, влияющих на вероятность первичных разрывов химических связей в ионизированных или возбужденных молекулах. С точки зрения временной шкалы радиолиза речь идет о процессах, разворачивающихся с момента времени 10^{-13} с после поглощения кванта излучения, что соответствует минимальному времени химической релаксации системы. В последние годы был предпринят ряд попыток использования оптической спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением для идентификации и изучения свойств наиболее реакционноспособных активных частиц в импульсно-облученных углеводородах и углеводородных полимерах [7, 8]. Однако недостаточная информативность электронных спектров поглощения, сложность реальных полимерных систем и аппаратурно-методические ограничения определяют предварительный и в лучшем случае полуколичественный характер этих исследований.

Образование ионизированных молекул является принципиальной особенностью радиационной химии (в отличие от фотохимии). Вероятность ионизации при действии излучения высокой энергии в конденсированной фазе существенно возрастает по сравнению с газовой фазой вследствие коллективных электронных эффектов [9]. Таким образом, вполне логично рассмотреть корреляцию между свойствами первичных молекулярных ионов и локализацией радиационно-химических эффектов в соответствующих углеводородах и полимерах. Попытки такого рода в ранних исследованиях осуществлялись на основании масс-спектрометрических данных о реакциях молекулярных ионов в газовой фазе [10, 11]. Однако перенесение результатов исследований свойств ионов в газовой фазе на конденсированную фазу (и особенно на твердые полимеры) вызывает серьезные возражения с точки зрения как термодинамики, так и кинетики. Действительно, состав продуктов низкотемпературного радиолиза углеводородов и полимеров плохо коррелирует с набором ионов, наблюдавшихся в масс-спектрах. Кроме того, в масс-спектрометрических исследованиях не может быть получена информация о наиболее интересных потенциальных факторах селективности ионных реакций в твердых полимерах – конформациях молекул, межмолекулярном взаимодействии и надмолекулярной организации.

Немногим более десяти лет назад был развит достаточно простой и весьма эффективный метод селективной стабилизации положительных молекулярных ионов (катион-радикалов) органических соединений в специфических матрицах с электроноакцепторными свойствами [12]. В качестве матриц чаще всего используются фреоны. Идея метода может быть проиллюстрирована на примере наиболее распространенного фреона-11 следующей схемой реакций:



Фреоны обладают достаточно высокими потенциалами ионизации (11.5 - 12 эВ), вследствие чего положительный заряд эффективно передается к молекулам углеводородов по реакции (2). Электроны захватываются молекулами фреонов по реакции (3), что способствует образованию малоподвижных в условиях эксперимента ионов Cl^- и предотвращает быструю ион-электронную рекомбинацию. Фреоновые матрицы сохраняют высокую диффузионную жесткость при умеренно низких температурах (77 - 150 К), что препятствует протеканию реакций катион-радикалов с нейтральными молекулами углеводородов. Фреоновые матрицы также оказались очень удобны

для исследования катион-радикалов методом ЭПР, обладающим наибольшей структурной информативностью для парамагнитных частиц (вследствие специфики структуры фторсодержащих радикалов, дающих широкие малоинтенсивные линии в спектрах ЭПР).

С использованием фреоновых матриц появилась прямая экспериментальная возможность исследования структуры и реакционной способности катион-радикалов алифатических органических соединений в конденсированной фазе, что привело к настоящему "взрыву" работ в этой области [13]. Варьирование температуры, концентрации и природы матрицы позволяет в принципе исследовать мономолекулярные и бимолекулярные реакции катион-радикалов, а также изучать характеристики конформационных переходов и вращательную подвижность [14]. С точки зрения выяснения влияния конформаций молекул и межмолекулярного взаимодействия на структуру и свойства катион-радикалов, а также для получения информации о колебательных спектрах последних представляется перспективной идея использования низкотемпературной ИК-спектроскопии как дополнительного метода исследования [15]. Кроме фреонов, в качестве матриц для стабилизации катион-радикалов использовались SF_6 [16], перфторалканы [17], цеолиты [18, 19] и ксенон с добавкой фреона [20]. Результаты исследований структуры и свойств органических катион-радикалов в низкотемпературных матрицах, выполненных в последние годы, оказали большое влияние на развитие представлений в радиационной химии и фотохимии, квантовой химии, химической кинетики и катализа. Однако, на наш взгляд, они пока еще недостаточно осознаны специалистами в области радиационной физики и химии полимеров.

Ниже приводится краткий обзор данных о факторах, определяющих структуру и механизмы превращений ионизированных молекул углеводородов различных классов в твердой фазе, и анализ возможных следствий для радиационной химии соответствующих полимеров.

Линейные алканы и полиэтилен

Представления о строении, времени жизни и механизме превращений катион-радикалов твердых алканов и полиолефинов до начала 80-х годов были основаны на косвенных данных и носили весьма противоречивый характер [21]. Катион-радикалы алканов были среди первых ион-радикалов, полученных во фреоновых матрицах [22, 23]. Проведенные исследования показали, что для катион-радикалов линейных алканов основное электронное состояние является σ -делокализованным. В том случае, если цепочка имеет конформацию плоского зигзага (идеальная *транс-транс*-последовательность), неспаренный

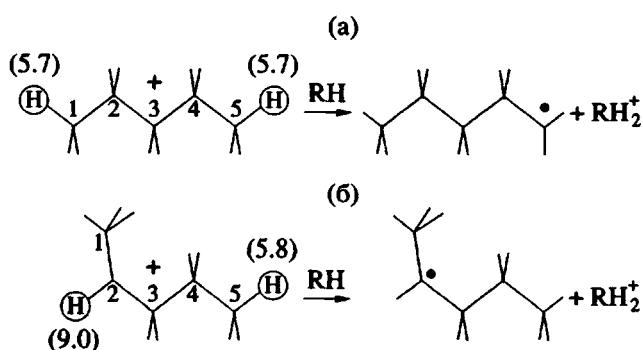


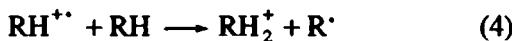
Рис. 1. Распределение спиновой плотности и селективность депротонирования для *TT* (а) и *GT* (б) конформеров катион-радикалов *n*-пентанов по данным работ [24, 28]. Выделены атомы водорода, лежащие в плоскости делокализации неспаренного электрона. Цифры в скобках обозначают соответствующие константы СТВ (в мТл).

электрон делокализуется по цепи с максимальной спиновой плотностью на двух протонах концевых метильных групп [22], находящихся в плоскости делокализации, как показано на рис. 1а. В соответствии с такой структурой спектры ЭПР катион-радикалов в этом случае представляют собой триплеты (расщепление на двух эквивалентных протонах), причем константа СТВ с концевыми протонами уменьшается от 15.2 до 1.6 мТл с увеличением длины цепи алкана *n* от 2 до 10 атомов С [22]. При *n* > 10 спектры ЭПР становятся малоинформационными из-за того, что величина расщепления сопоставима с шириной линии, однако качественно характер делокализации спиновой плотности в более длинных алканах несомненно сохраняется. Аналогичные результаты получены и для полностью выпрямленных конформеров катион-радикалов линейных алканов в цеолитных матрицах при 4 К [18].

Между тем для алканов с длиной цепи *n* = 5 - 8 наряду с полностью выпрямленными конформерами *транс-транс* (*TT*) в некоторых фреоновых матрицах наблюдается также стабилизация конформеров *гоши-транс* (*GT*) катион-радикалов [24 - 27]. В общем случае конформационный состав катион-радикалов, по-видимому, отвечает конформационному набору исходных нейтральных молекул алкана в матрице и определяется длиной молекулы алкана, природой матрицы и температурой. В *гоши*-конформерах катион-радикалов линейных алканов делокализация неспаренного электрона преимущественно ограничивается "длинным" участком от конформационного дефекта до конца молекулы, причем в плоскости делокализации оказываются два неэквивалентных протона (рис. 1б). Для *GT*-конформера (*гоши-C₂*) катион-радикала *n*-пентана расщепления на протонах при атомах C₂ и C₅, находящихся в плоскости делока-

лизации неспаренного электрона, составляют соответственно 9.0 и 5.8 мГл. В работах [25, 27] сообщали также о стабилизации *GG*-конформеров катион-радикалов *n*-пентана и *n*-гексана во фреоновых матрицах.

Основным процессом гибели катион-радикалов линейных алканов, протекающей при их контакте с нейтральными молекулами углеводородов, является ион-молекулярная реакция типа



Реакция (4) эффективно проходит при размеживании локальной подвижности частиц по фреоновых матрицах и SF_6 при разогреве облученных образцов [24 - 26, 28, 29], а также непосредственно при облучении концентрированных замороженных растворов, содержащих димерные и более крупные агрегаты молекул алканов [29 - 31]. Аналогичный процесс протекает также при облучении адсорбированных в синтетических цеолитах димеров *n*-алканов при 4 К [18]. Имеются основания считать, что ион-молекулярная реакция типа (4) происходит также при облучении индивидуальных кристаллических *n*-алканов даже при крайне низких температурах [32].

Отметим, что в масс-спектрометрических исследованиях в газовой фазе реакцию типа (4) до настоящего времени наблюдали только для метана [11], а сама возможность подобных реакций для высших алканов длительное время была предметом дискуссии. В то же время многочисленные процессы фрагментации ионов, которые наблюдали масс-спектрометрически [11, 12] и неоднократно привлекали для интерпретации данных по радиолизу жидких и твердых углеводородов [21], не были обнаружены для катион-радикалов *n*-алканов в основном электронном состоянии во фреоновых и других низкотемпературных матрицах.

С позиций настоящего обзора наибольший интерес представляет вопрос о корреляции между структурой катион-радикалов алканов и селективностью образования радикалов по реакции (4). В работах группы Ивасаки [18, 28] было убедительно показано, что реакция (4) представляет собой депротонирование катион-радикалов, протекающее по месту с наибольшей спиновой плотностью (а не перенос атома водорода от молекулы к иону). Фактически это означает, что наиболее "кислым" в катион-радикале является тот протон, на котором величина сверхтонкого расщепления максимальна. В случае выпрямленных *TT*-конформеров это приводит к селективному образованию концевых алкильных радикалов типа RCH_2^\cdot [18, 28, 31]. Высокая селективность депротонирования сохраняется с увеличением длины цепи алкана, несмотря на заметное снижение абсолютных величин спиновой плотности на концевых протонах (и соответствующих констант

СТВ). При радиолизе кристаллических *n*-алканов с длиной цепи $n = 10 - 25$ при 4 К было обнаружено, что концевые алкильные радикалы составляют 30 - 35% всех первичнообразующихся радикалов, практически независимо от величины n [32]. Доля концевых радикалов существенно выше, чем можно было бы ожидать из статистических соображений. Подобная селективность была объяснена именно селективным депротонированием катион-радикалов по метильным группам (напомним, что молекулы алканов в кристаллах уложены в виде выпрямленных *транс-транс*-конформеров).

В случае *GT*-конформеров максимальная спиновая плотность сосредоточена на протоне при атоме углерода, имеющем *гош*-конфигурацию (рис. 16). Это приводит к селективному депротонированию из соответствующего положения с образованием вторичных алкильных радикалов (в случае конформера, изображенного на рис. 16, образуются предконцевые радикалы типа $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{HR}$ [28, 31]). В этом смысле для достаточно протяженных молекул алканов можно говорить о локализации радикального центра на конформационном дефекте. Таким образом, интуитивные представления о роли конформационных дефектов в локализации первичных радиационно-химических актов приобретают вполне определенный физический смысл.

Полученные данные об особенностях структуры и селективности реакций ионизированных молекул *n*-алканов в принципе должны быть применимы и к линейному ПЭ. В частности, для кристаллического ПЭ можно ожидать эффективной делокализации дырки вдоль *транс-транс*-последовательности и преимущественной локализации первичных алкильных радикалов на конформационных дефектах в результате реакции типа (4). Однако до самого последнего времени в известной нам литературе отсутствовали прямые экспериментальные свидетельства подобной селективности. Анализ ситуации показывает, что во многих случаях характер первичного распределения радикалов в ПЭ может маскироваться вторичными радикальными процессами, протекающими даже при весьма низких температурах. Как показано в работах [33 - 35], локальная миграция радикального центра в ПЭ происходит уже при температурах ниже 77 К вследствие переноса атома Н по классическому или тунNELльному механизму. Таким образом, для регистрации первичного распределения радиационных эффектов желательно проводить исследования при экстремально низких температурах. Кроме того, с точки зрения информативности спектров ЭПР и однозначности интерпретации селективных эффектов наибольший интерес представляет исследование высококристаллических ориентированных образцов ПЭ.

Совсем недавно авторам удалось получить свидетельства селективной локализации радикального центра на конформационных дефектах в ПЭВП и ПЭ, имеющем кристаллиты с выпрямленными цепями (КВЦ), облученных при температурах гелиевого диапазона (10 - 20 К) [36]. На рис. 2а представлен спектр ЭПР ориентированного образца ПЭ с КВЦ, облученного при 13 К. Легко видеть, что в этом спектре наряду с сигналами "нормальных" серединных алкильных радикалов $\sim\text{CH}_2\text{CHCH}_2\sim$, локализованных на транс-конформерах (секстет с расщеплением 3.3 мГл), присутствуют также дополнительные линии, которые можно приписать гош-конформерам радикалов. Главным отличием спектра радикалов, локализованных на дефектах, является то, что вклад в наблюдаемую СТС наряду с α -протоном дают только три из четырех β -протонов. Четвертый β -протон находится в плоскости, перпендикулярной оси орбитали неспаренного электрона, и соответствующая константа СТВ близка к нулю. Угловая зависимость спектра от ориентации образца во внешнем магнитном поле соответствует теоретически ожидаемой. Существенно, что по оценке [36] доля радикалов, стабилизированных на дефектах, составляет около одной трети в случаях ПЭВП и ПЭ с КВЦ. Это свидетельствует о высокой селективности процесса образования радикалов, поскольку доля конформационных дефектов в ПЭ с КВЦ, имеющем степень кристалличности 95 - 98% и весьма совершенные кристаллиты, очень мала. Обращает на себя внимание практически одинаковый вклад радикалов, локализующихся на конформационных дефектах в ПЭ с КВЦ и ПЭВП [36], который соответствует доле концевых алкильных радикалов в кристаллах алканов с $n = 10 - 25$, облученных при 4 К [32]. На наш взгляд, это указывает на то, что эффективность делокализации дырки по выпрямленной цепи очень велика и длина делокализации в кристалле определяется расстоянием между дефектами. Депротонирование катион-радикала происходит преимущественно (или исключительно) по конформационным дефектам независимо от их концентрации. В этом случае доля радикалов, стабилизированных на дефектах, отражает вклад дырочного механизма (т.е. реакции (4)) в суммарный процесс образования радикалов при радиолизе *n*-алканов и ПЭ. Другие механизмы (распад возбужденных состояний реакции горячих и тепловых атомов водорода), по-видимому, не столь селективны.

Необходимо отметить, что радикалы, стабилизированные на дефектах, очень легко переходят в "нормальные" серединные алкильные радикалы [36]. Отжиг облученных образцов при 80 - 90 К оказывается достаточным для практически количественного превращения гош-конформеров радикалов в транс-конформеры (рис. 2б). Разумеется, речь может идти не об отжиге конформа-

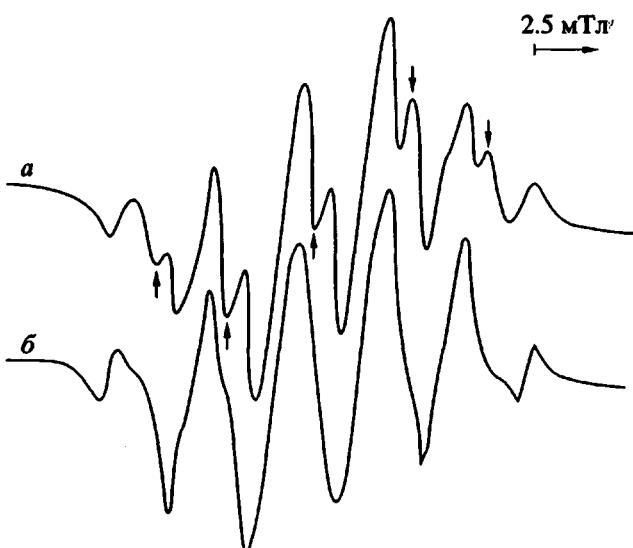


Рис. 2. Спектры ЭПР образца ориентированного ПЭ с КВЦ, облученного быстрыми электронами при 15 К непосредственно после облучения (а) и после отжига в течение 5 мин при 90 К (б) [36]. Спектры в обоих случаях измерены при 13 К, направление внешнего магнитного поля параллельно оси вытяжки образца. Стрелками показаны линии, принадлежащие радикалам, локализованным на конформационных дефектах (*GT*-конформерах).

ционных дефектов в ПЭ, который представляется совершенно невероятным при столь низких температурах, а об элементарном скачке атома водорода (миграции радикального центра). Протекание этого процесса, по-видимому, связано с активацией некоторых локальных молекулярных движений. Вопрос о природе и роли подобных низкотемпературных динамических эффектов будет подробно рассмотрен ниже. Такая лабильность радикалов, локализованных на дефектах, вероятно, является причиной того, что эти радикалы до сих пор не были зафиксированы при радиолизе ПЭ различных типов при 77 К или более высоких температурах.

Проведенное рассмотрение свидетельствует о наличии по крайней мере частичной корреляции между структурой ионизированных молекул *n*-алканов в низкотемпературных матрицах и селективностью первичных химических процессов при радиолизе индивидуальных твердых алканов и линейного ПЭ. В случае длинноцепочных алканов и ПЭ имеются прямые экспериментальные свидетельства в пользу конформационной природы селективности первичных радиационно-химических процессов. Этот вывод, на наш взгляд, имеет фундаментальное значение для радиационной химии насыщенных углеводородов и соответствующих полимеров.

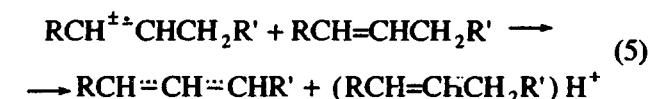
Линейные алкены и ненасыщенные полимеры

Наличие двойной связи в молекулах линейных алканов приводит к существенному снижению их потенциалов ионизации и принципиальному изменению характера однократно занятой молекулярной орбитали (ОЗМО) в соответствующих катион-радикалах по сравнению с катион-радикалами алканов. По этой причине для характеристики катион-радикалов длинноцепных алканов (и особенно полимеров) часто используют термины "катион-радикал двойной связи" или "ионизированная двойная связь", имея в виду локализованный характер ОЗМО. В ряде работ примеси низкомолекулярных алканов и двойные связи в полимерной цепи рассматриваются как эффективные ловушки дырок при радиолизе насыщенных углеводородов и полимеров [3, 6, 37].

Другое следствие наличия π -связи в молекулах алканов на первый взгляд менее существенно с точки зрения молекулярной энергетики, но также должно быть принято во внимание при рассмотрении радиационно-химических процессов в конденсированной фазе. Речь идет о сравнительно слабом межмолекулярном π - π -взаимодействии, которое определяет характер надмолекулярной организации алканов. Это взаимодействие отчетливо обнаруживается, в частности, при изучении колебательных спектров алканов в различных фазовых состояниях [38]. Ассоциация молекул алканов может оказывать заметное влияние на форму стабилизации и реакции катион-радикалов. Так, именно димерным катион-радикалам приписывалось короткоживущее поглощение в ближней ИК-области, наблюдаемое при импульсном радиолизе жидких растворов алканов [39].

Спектры ЭИР катион-радикалов линейных алканов во фреоновых матрицах впервые были получены более десяти лет назад [40] и первоначально интерпретированы как спектры классических плоских π -электронных радикалов. Так, согласно работе [40], для катион-радикалов обоих изомеров бутена-2 константы СТВ с двумя протонами при двойной связи составляют 0.98 мТл, а константы СТВ с шестью эквивалентными протонами двух метильных групп – 2.39 мТл. Эти величины находятся в согласии с данными полуэмпирических квантово-химических расчетов для плоской структуры. В дальнейшем в литературе обсуждался вопрос о возможности искажения плоской структуры ("скручивания двойной связи") для катион-радикалов алканов [41–45]. Некоторые, хотя и дискуссионные, экспериментальные свидетельства такого "скручивания" были получены для концевых изомеров алканов (пропен, бутен-1) [42, 44], но не для серединных транс-алканов. Основным типом термических реакций катион-радикалов линейных алканов, которые протекают при размораживании локальной молекулярной подвижности в матрице стеклообразного фреона-113 ($\text{CFCl}_2\text{CF}_2\text{Cl}$), явля-

ются ион-молекулярные реакции, в результате которых образуются аллильные радикалы [44, 45]



Реакция (5) в принципе аналогична реакции (4) для катион-радикалов алканов, однако механизм ее до последнего времени не был исследован столь подробно. Согласно работе [44], реакции типа (5) для *цик*- и *транс*-изомеров бутена-2 характеризуются стереоспецифичностью, т.е. протекают с сохранением конфигурации.

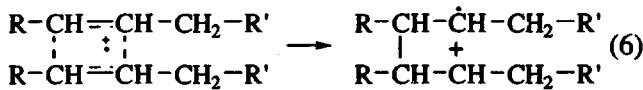
Для катион-радикала бутена-1 обнаружена также фотохимическая мономолекулярная изомеризация в катион-радикал *цик*-бутена-2 ("миграция двойной связи"), эффективно протекающая при действии видимого света [40, 44].

Необходимо отметить, что в ранних работах [40, 42–44] исследовались структура и свойства катион-радикалов алканов с короткой цепью (пропен, изомеры бутена), что не позволило сделать определенных выводов о влиянии длины алкильной цепи, положения двойной связи, конформации молекулы и межмолекулярного взаимодействия на стабилизацию и реакции катион-радикалов. Между тем именно эти факторы представляют наибольший интерес с точки зрения оценки селективности реакций первичных ионов в высших алканах и полимерах.

Систематическое исследование строения и свойств катион-радикалов ряда изомерных октенов во фреоновых матрицах различной природы было недавно предпринято в работах [46–49]. Отличительной особенностью этих работ являлось сочетание методов низкотемпературной ЭПР и ИК-спектроскопии, что позволило экспериментально установить корреляцию между состоянием молекул алканов в матрице до облучения и свойствами катион-радикалов, возникающих при их ионизации. В работе [46] для характеристики межмолекулярного взаимодействия и конформации ряда *транс*-октенов в матрице фреона-11 при 77 К использовали полосу, отвечающую внеплоскостным деформационным колебаниям C–H при двойной связи (в области 980–960 cm^{-1}), положение и форма которой весьма чувствительны к эффектам такого рода [38]. При этом было показано, что в случае *транс*-октена-2 во фреоновой матрице существуют мономеры, димеры, и, вероятно, более крупные агрегаты нейтральных молекул, тогда как для *транс*-октена-3 и *транс*-октена-4 зафиксированы лишь различные конформеры изолированных мономерных молекул алкена. Такое различие объяснено влиянием длины алкильного остатка молекулы на стericическую доступность двойной связи с точки зрения димеризации.

При ионизации нейтральных мономеров и димеров образуются соответствующие мономерные и димерные катион-радикалы. Для мономерных катион-радикалов *транс*-октена-2 константы СТВ составляют $a(3\text{H}) = 2.5 \text{ мTл}$ (протоны метильной группы), $a(2\text{H}) = 1.25 \text{ мTл}$ (протоны метиленовой группы) и $a(2\text{H}) = 0.98 \text{ мTл}$ (протоны при двойной связи), что отвечает конформации метиленовой группы с диэдральными углами $\theta_1 = \theta_2 = 60^\circ$ [46], существенно отличающейся от выпрямленной конформации катион-радикала *транс*-гексена-3 ($\theta_1 = \theta_2 = 30^\circ$) [45]. Вопреки ожиданиям спектр ЭПР димерных катион-радикалов *транс*-октена-2 представляет собой синглет [46]. Это было интерпретировано как результат сильного взаимодействия в димере, которое приводит к коренному его отличию от "слабых" резонансных димеров, наблюдавшихся ранее для катион-радикалов разветвленных алканов [40, 50]. Детальная структура димерного катион-радикала в случае *транс*-октена-2 пока неясна.

Действие видимого света на димерный катион-радикал приводит к образованию радикала алкильного типа, дающего в спектре ЭПР квинтет с характерным расщеплением 2.2 мTл [46], вероятно в результате реакции

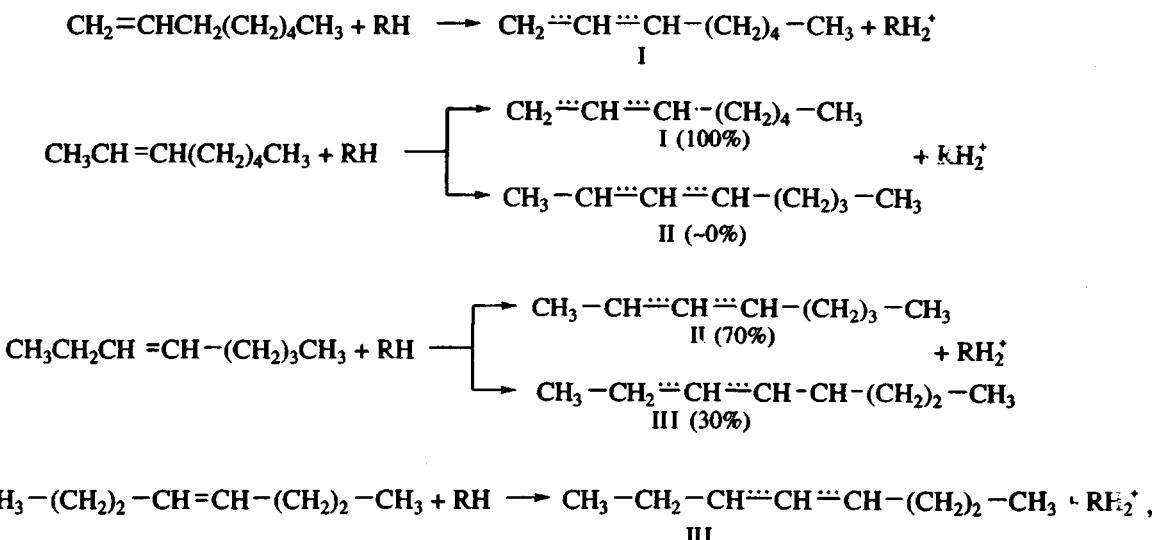


При сравнительно высоких концентрациях октена во фреоне образование радикалов алкильного типа наблюдается уже непосредственно при облучении при 77 К, что может указывать на протекание темновой реакции типа (6) в ионизированных агрегатах молекул алкена [46]. С позиций радиационной химии ненасыщенных полимеров эту реакцию можно рассматривать как элементарный акт процесса ионного (точнее, ион-радикального) сшивания.

Спектры ЭПР мономерных катион-радикалов *транс*-октена-3 и *транс*-октена-4 во фреоне-11

плохо разрешены, что предположительно объясняется наложением линий от различных конформеров катион-радикалов.

В условиях, когда стерические факторы и структура матрицы не обеспечивают образования прочных димерных катион-радикалов с фиксированной геометрией, взаимодействие катион-радикалов октеноов с нейтральными молекулами, как и для более коротких алканов, протекает по реакции типа (5). Именно такая ситуация реализуется при размораживании локальной молекулярной подвижности в стеклообразном фреоне-113 при пострадиационном разогреве облученных образцов до 110 - 120 К [44 - 48]. С точки зрения механизма реакция (5) в принципе может представлять как депротонирование катион-радикала, так и отрыв атома водорода от нейтральной молекулы алкена. Для концевых и симметричных алканов, реакции катион-радикалов которых были исследованы в работах [44, 45], оба процесса дают одни и те же аллильные радикалы. Однако для несимметричных алканов с достаточной длиной цепи появляется возможность выбора между этими двумя путями. Действительно, как отмечалось выше, селективность депротонирования коррелирует с распределением спиновой плотности в катион-радикале; этот процесс может характеризоваться весьма высокой избирательностью. В то же время вероятность отрыва атома водорода от молекулы определяется энергией соответствующих связей, а при типичных для достаточно длинных молекул малых различиях этих величин контролируется статистическими факторами. Таким образом, исследование состава аллильных радикалов, образующихся из катион-радикалов несимметричных алканов, дает возможность судить о механизме их превращений. Такие исследования для ряда октеноов были проведены в работах [47, 48]. Их результаты могут быть представлены следующей схемой:



где RH – нейтральная молекула соответствующего октена.

В случае октена-1 и октена-4, как и ожидалось, образуются аллильные радикалы I и III соответственно. Однако для несимметричных алкенов (*транс*-октена-2 и *транс*-октена-3) распределение продуктов носит явно нестатистический характер. Эти результаты свидетельствуют о том, что реакции типа (5) представляют собой именно перенос протона, а не атома водорода, поскольку состав радикалов не определяется прочностью связей в нейтральной молекуле и числом атомов H в определенном положении. Как и в случае алканов, селективность депротонирования коррелирует с распределением спиновой плотности, т.е. предпочтительно отрывается протон, который наиболее эффективно взаимодействует с π -орбиталью неспаренного электрона. Это определяется конформацией метиленовой группы, соседней с двойной связью. В катион-радикале *транс*-октена-2 преимущественное образование радикала I можно объяснить более высокой спиновой плотностью на протонах концевой метильной группы, что обусловлено неплоской конформацией катион-радикала (см. выше). В случае катион-радикала *транс*-октена-3 образование радикалов II и III, вероятно, связано с селективным депротонированием различных конформеров. Таким образом, для катион-радикалов алкенов также наблюдается конформационная (наряду с ассоциативной) селективность реакций.

Исследования действия света на катион-радикалы различных изомерных октенов [49] показали, что для серединных октенов мономолекулярная изомеризация ион-радикалов, аналогичная "миграции двойной связи" в катион-радикале бутена-1, не наблюдается. Однако, согласно работе [49], катион-радикал октена-1 эффективно изомеризуется в катион-радикал октена-2 уже в момент образования в матрице фреона CF_3CCl_3 при 77 К (без дополнительного фотолиза). В этой работе сделан вывод о том, что природа матрицы существенно влияет на эффективность изомеризации (внутримолекулярного переноса атома водорода), что может быть обусловлено как структурными, так и динамическими соображениями.

Необходимо отметить, что механизм радиолиза алкенов в твердой фазе изучен существенно меньше, чем механизм радиолиза алканов. Тем не менее имеются определенные свидетельства селективности низкотемпературных радиационно-химических процессов. Так, еще в ранней работе [51] было обнаружено, что в облученных при 77 К стеклообразных линейных алкенах стабилизируются в основном аллильные радикалы, в то время как в кристаллическом *транс*-бутене-2 – радикалы алкильного типа. Этот результат остался без объяснения. Анализ параметров спектра ЭПР, приведенных в работе [51], показывает, что наблюдаемые алкильные радикалы

являются, скорее всего, радикалами димерного типа. Такие радикалы могут образоваться по реакции типа (6), условия для протекания которой обеспечиваются регулярной надмолекулярной организацией в кристалле и высокой жесткостью матрицы. В то же время в нерегулярных стеклообразных матрицах более вероятна реакция типа (5), дающая аллильные радикалы. Образование аллильных радикалов в принципе может быть также следствием реакции первичнообразовавшихся алкильных радикалов с нейтральными молекулами алкенов, которая проходит в низкомолекулярных стеклах при 77 К [52]. В общем виде критерии селективности образования радикалов различных типов при радиолизе алкенов могут быть сформулированы следующим образом: в высокоорганизованных жестких матрицах с фиксированной геометрией молекул предпочтительно образование димерных радикалов алкильного типа, а в рыхлых неупорядоченных матрицах с более высокой локальной молекулярной подвижностью образуются исключительно аллильные радикалы.

Экспериментальные свидетельства в пользу катион-радикального механизма образования аллильных радикалов при радиолизе гептеновых стекол при 77 К были получены в работе [53], в которой показано, что эффективность подавления образования радикалов в системе гептен–толуол не коррелирует с эффективностью переноса возбуждения от алкена к ароматическому углеводороду.

В работе [54] было высказано предположение, что образование аллильных радикалов в ПЭ, облученном при крайне низких температурах (10 - 20 К), т.е. в условиях, практически полностью исключающих возможность вторичных радикальных реакций, происходит именно в результате ион-молекулярной реакции катион-радикалов двойной связи по типу (5).

Важнейшим высокомолекулярным аналогом линейных алкенов является ПБ. Радиолиз ПБ различного изомерного состава при низких температурах исследовался в ряде работ [55, 56], однако данные о составе и выходах радикальных продуктов радиолиза весьма противоречивы. Необходимо иметь в виду, что спектры ЭПР облученного при 77 К ПБ малоинформативны, что осложняет их интерпретацию. К тому же во многих случаях отсутствовал надежный контроль состава и чистоты образцов. Тем не менее очевидно, что основными парамагнитными частицами, стабилизирующими в облученном ПБ, являются аллильные радикалы, дающие широкий плохо разрешенный спектр со слабо выраженным расщеплением 1.3 - 1.4 мГл в условиях эксперимента [57, 58]. Из имеющихся в литературе значений радиационно-химических выходов радикалов в ПБ предпочтительными представляются более высокие величины $G = 1.5 - 2.1$ радикал/100 эВ,

полученные в относительно поздних работах [59 - 61], которые сравнительно близки к выходам радикалов в низкомолекулярных стеклообразных алкенах [53, 62].

Механизм образования радикалов при радиолизе ПБ изучен недостаточно. Как видно [53, 60], толуол оказывает качественно такое же влияние на образование радикалов при низкотемпературном радиолизе ПБ, как и при радиолизе стеклообразного гептена, что может свидетельствовать об одинаковом механизме образования аллильных радикалов. Более определенные доказательства роли реакций положительных ионов в образовании радикалов в ПБ были получены в работе [61], в которой показано, что выход радикалов при 77 К заметно возрастает в присутствии акцептора электронов (хлороформа).

Основные структурные изменения при облучении ПБ и родственных ему полимеров связаны с процессами радиационно-химического сшивания, которые традиционно подразделяют на ионные и радикальные [55]. При этом механизм образования радикалов обычно не конкретизируется. Рассмотренные в настоящем обзоре данные о свойствах ионизированных молекул алканов позволяют существенно уточнить имеющиеся представления. В частности, можно предположить, что первичными активными частицами как при ионном, так и при радикальном сшивании являются катион-радикалы (т.е. в обоих случаях в принципе можно говорить о ион-радикальном процессе). Это предположение согласуется с имеющимися данными об эффективном подавлении процессов сшивания в присутствии акцепторов дырок [63] и сенсибилизации их в присутствии акцепторов электронов [64]. В таком случае механизм процесса определяется условиями локализации катион-радикала и характером его локального окружения. Фактически это означает, что ионное и радикальное сшивание могут отличаться не с точки зрения предшественников сшивок, а с позиций области локализации и характеристического времени процесса. Непосредственно ионное сшивание является результатом реакции типа (6), протекающей в димерных катион-радикалах, которые возникают при соответствующем расположении пары двойных связей на ранних стадиях радиолиза. Радикальное сшивание происходит при рекомбинации аллильных радикалов, возникающих в результате ион-молекулярной реакции типа (5). В соответствии с этой схемой радикальное сшивание представляет собой двухстадийный процесс, в котором медленной стадией является рекомбинация радикалов.

В целом в рамках рассмотренного подхода селективность первичных радиационно-химических процессов в твердых линейных алканах и ненасыщенных полимерах определяется конформацией молекул и наличием специфического меж-

молекулярного взаимодействия (т.е. образованием ассоциатов).

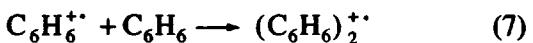
Ароматические углеводороды и полистирол

Ароматические углеводороды (и особенно полициклические соединения) имеют еще более низкие потенциалы ионизации, чем алканы. Во многих случаях катион-радикалы этих соединений характеризуются значительными временами жизни и являются важными промежуточными продуктами окислительных превращений соответствующих углеводородов в жидкой фазе, а также в гетерогенных условиях. Спектры ЭПР мономерных и димерных катион-радикалов бензола в твердой фазе были опубликованы в ранней работе Эдлунда с сотр., которые исследовали радиолиз бензола, адсорбированного на сухом силикагеле, при 77 К [65].

Однако наиболее полная информация о структуре и реакциях катион-радикалов бензола и простейших алкилбензолов была получена сравнительно недавно с использованием фреоновых матриц [66 - 69]. Один из наиболее интересных со структурной точки зрения результатов состоит в том, что катион-радикалы бензола во фреоновых матрицах при крайне низких температурах (ниже 77 К) претерпевают искажение вследствие эффекта Яна-Теллера, в результате которого протоны становятся неэквивалентными [66]. При 77 К и более высоких температурах наблюдается динамическое усреднение, и спектр ЭПР представляет собой септет с $a(6\text{H}) = 0.43 \text{ мГл}$, аналогичный наблюдавшемуся ранее в работе [65]. Спектры ЭПР катион-радикалов алкилбензолов во фреоновых матрицах представляют собой хорошо разрешенные мультиплеты со следующими константами СТВ с α -протонами алкильных групп: для толуола — $a(3\text{H}) = 1.85 \text{ мГл}$; для этилбензола — $a(2\text{H}) = 2.9 \text{ мГл}$; для изопропилбензола — $a(1\text{H}) = 2.1 \text{ мГл}$; кроме того, во всех случаях наблюдается расщепление на протоне в *пара*-положении ароматического кольца с константой СТВ около 1.2 мГл [68]. Большие величины констант СТВ с α -протонами алкильных заместителей свидетельствуют о значительной делокализации спиновой плотности на эти протоны. Таким образом, катион-радикалы алкилбензолов представляют, по существу, заготовки для соответствующих бензильных радикалов.

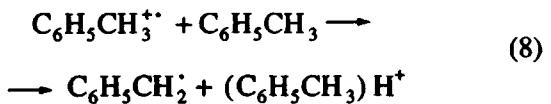
Реакции катион-радикалов бензола и алкилбензолов во фреоновых матрицах до последнего времени подробно не исследовали, несмотря на значительный интерес к подобным процессам в различных областях химии. В работе [66] сообщалось об образовании димерных катион-радикалов бензола при разогреве облученных замороженных растворов бензола во фреоне-113 до 110 К. Наблюдаемые в этом случае димерные катион-радикалы являются классическими димерами ре-

зонаисного типа (вклад в СТС вносят двенадцать эквивалентных протонов от двух молекул бензола, а соответствующие константы СТС составляют 0.21 мТл, т.е. половину величины констант СТС в мономерных катион-радикалах [65, 66]), и, по-видимому, имеют структуру типа сандвича. Существенно, что в отличие от димерных катион-радикалов алканов, рассмотренных выше, димерные катион-радикалы бензола совершенно устойчивы относительно каких-либо внутренних ион-молекулярных реакций (как термических, так и фотохимических) и гибнут, вероятно, в результате ион-электронной рекомбинации (нейтрализации) [61]. Образование димерных катион-радикалов такой же структуры непосредственно при γ -облучении при 77 К было зафиксировано при высоких концентрациях бензола, адсорбированного на силикагеле [65], а также в смешанных матрицах бензол-хлороформ (последний является эффективным акцептором электронов) [61]. Таким образом, можно говорить о бензольном механизме стабилизации ароматических катион-радикалов



Собственно реакция (7) протекает в условиях размораживания диффузионной подвижности частиц в матрице фреона-113. Образование димерных катион-радикалов в концентрированных растворах может осуществляться путем непосредственной ионизации имеющихся в матрице нейтральных димеров или в результате переноса дырки с мономерных ловушек на более глубокие димерные.

В принципе подобные процессы могли бы протекать и для катион-радикалов алкилбензолов. Однако показано [61], что при взаимодействии катион-радикалов толуола с его нейтральными молекулами во фреоне-113 не наблюдается образования димерных катион-радикалов. Вместо этого возникает хорошо разрешенный спектр бензильных радикалов с константами СТС $a(2\text{H}) = 1.63$ мТл (протоны метиленовой группы) и $q(3\text{H}) = 0.6$ мТл (*ортого*- и *пара*-протоны ароматического кольца), которые согласуются с параметрами СТС бензильных радикалов, полученных при химической генерации в жидкой фазе [70]. Следовательно, в этом случае происходит ион-молекулярная реакция



Такой же процесс осуществляется в стеклообразном толуоле, содержащем акцепторы электронов, уже непосредственно при облучении при 77 К [61].

Реакция (8) представляет собой “толуольный” механизм гибели ароматических катион-радика-

лов, который, по-видимому, характерен и для многих других катион-радикалов, имеющих α -водородные атомы. По всей вероятности, и в этом случае имеет место депротонирование катион-радикалов, аналогичное реакциям (4) и (5) для ионизированных молекул алканов и алканов. Сама возможность реакции (8), как уже отмечалось, обусловлена делокализацией спиновой плотности на α -протоны алкильных заместителей, отсутствующих в молекуле бензола. Существенную роль в определении путей превращения ароматических катион-радикалов может играть также надмолекулярная организация. Действительно, в случае достаточно компактных молекул бензола геометрические требования для образования димеров минимальны. В кристаллическом бензоле уже заранее имеются заготовки для образования димерных катион-радикалов. В то же время в значительно более “рыхлом” стеклообразном толуоле, имеющем сравнительно объемные метильные группы, соответствующая упаковка ароматических колец может не реализоваться. Это обстоятельство особенно важно учитывать при интерпретации радиационно-химических эффектов в полимерных ароматических углеводородах.

Важнейшим и наиболее изученным с точки зрения радиационной химии высокомолекулярным аналогом бензола и толуола несомненно является ПС. Несмотря на наличие большого числа работ, посвященных радиолизу ПС [71 - 74], в литературе до сих пор не был предложен механизм, удовлетворяющий требованиям баланса частиц, а вопросы селективности радиационно-химических процессов и роли структурных факторов не получили достаточного освещения. Главным противоречием является очевидная несбалансированность количества электронных и дырочных продуктов, идентифицируемых при низкотемпературном радиолизе ПС. Так, при малых дозах облучения (~10 кГр) авторы ряда работ [72, 73, 75] идентифицировали стабилизованные электроны или анион-радикалы ПС, однако при этом не наблюдалось стабилизации положительных ионов или продуктов их реакций. При больших дозах были зафиксированы радикалы циклогексадиенильного типа, т.е. продукты присоединения атомов Н к ароматическому кольцу [74], но не было идентифицировано радикалов отрыва атома водорода (бензильного, фенильного или алкильного типа).

В недавних работах [60, 61, 76] была предпринята попытка разрешить эти противоречия на основе представлений о реакциях первичных ионов ароматических углеводородов, сформулированных выше. Очевидно, что ПС является алкилароматическим углеводородом, т.е. аналогом толуола, и толуольный механизм должен работать для катион-радикалов ПС. В то же время для твердого ПС доказана возможность специфической ассоциации фенильных ядер [77], которая должна

способствовать реализации "бензольного" механизма. Поглощение в ближней ИК-области ($\lambda_{\max} = 1000$ нм), приписанное димерным катион-радикалам ПС (аналогам димерных катион-радикалов бензола), действительно наблюдалось при импульсном радиолизе ПС и некоторых его производных [78, 79], однако время жизни и механизм гибели этой частицы подробно не исследовались. Соотношение между двумя механизмами реакций первичных положительных ионов при радиолизе ПС, очевидно, будет определяться структурными факторами. В работе [60] было предположено, что в ПС, облученном при 77 К до сравнительно малых доз, кроме стабилизованных электронов, присутствуют также замещенные бензильные радикалы, возникшие из первичных катион-радикалов по реакции типа (8). Более подробный анализ спектров ЭПР с применением компьютерного моделирования [61, 76] дал дополнительные аргументы в пользу такого предположения.

Исследование радиолиза ПС, содержащего добавки акцепторов электронов (хлороформ, бензилхлорид), показало, что в этом случае наряду с радикалами бензильного типа стабилизируются также димерные катион-радикалы ПС, которые вполне устойчивы при 77 К [61]. При этом суммарный выход парамагнитных частиц возрастает в несколько раз вследствие прерывания ион-электронной рекомбинации, что свидетельствует в пользу ионного происхождения наблюдаемых радикалов. Полная схема механизма образования парамагнитных частиц, согласующаяся с балансными соображениями, представлена в работе [61]. Основные черты этого механизма состоят в следующем.

1. Парамагнитные частицы, стабилизирующиеся в ПС, облученном при 77 К, имеют преимущественно ионное происхождение. При этом на начальной стадии (в области малых доз) электроны непосредственно стабилизируются в матрице ПС, а мономерные катион-радикалы дают радикалы бензильного типа.

2. По мере роста дозы возникают также радикалы циклогексадиенильного типа вследствие вторичных реакций ионов RH_2^+ (продуктов ион-молекулярных реакций типа (8)) с электронами.

3. Димерные катион-радикалы также образуются при радиолизе ПС в результате захвата дырок нейтральными димерами. Однако в чистом ПС эти ион-радикалы, имеющие большое время жизни, успевают полностью нейтрализоваться избыточными электронами. Продукт нейтрализации (ПС-эксимер) эффективно диссирирует энергию возбуждения в процессах излучательной и безызлучательной дезактивации без существенных химических последствий. В присутствии акцепторов электронов димерные катион-радикалы стабилизируются в ПС, облученном при 77 К.

Рассмотренные результаты позволяют проанализировать проблему высокой радиационной стойкости ПС и родственных ему полимеров с новых позиций. Традиционно стабильность таких полимеров в общем виде объясняют защитным эффектом бензольного кольца в боковой цепи [80]. Конкретизация этого утверждения обычно связана с рассмотрением энергетических и кинетических характеристик возбужденных состояний ароматических углеводородов, в частности с наличием низколежащих триплетных уровней, высокой эффективностью процессов внутренней и интеркомбинационной конверсии [21]. Однако такие аргументы не объясняют резкое снижение радиационно-химической стабильности ПС в присутствии низкомолекулярных акцепторов электронов [61, 76, 78], а также электроноакцепторных заместителей в полимерной цепи [79, 81]. На наш взгляд, эти представления необходимо по меньшей мере дополнить соображениями, вытекающими из структуры и свойств первичных положительных ионов ПС.

Действительно, низкую эффективность образования нейтральных радикалов при радиолизе ПС можно связать с двумя обстоятельствами. Во-первых, вследствие значительной делокализации заряда и спиновой плотности на ароматическое кольцо реакция депротонирования катион-радикала типа (8) может быть существенно медленнее, чем реакции (4) и (5) для алканов и алkenов соответственно. В результате этого большая часть ион-радикалов успевает рекомбинировать с электронами, что приводит к относительному повышению выхода возбуждений, образующихся по рекомбинационному механизму. Во-вторых, наличие нейтральных ароматических ассоциатов в ПС приводит к эффективному захвату дырки димерными ловушками. Димерные катион-радикалы в чистом ПС при нейтрализации дают эксимеры, релаксирующие исключительно физическим путем. В присутствии акцепторов электронов выходы мономерных и димерных катион-радикалов при 77 К резко возрастают, так как их рекомбинация с электронами не происходит. При этом мономерные катион-радикалы реализуются в виде бензильных радикалов, которые в дальнейшем могут приводить к сшиванию ПС. Что же касается димерных катион-радикалов, то они устойчивы в жесткой матрице ПС, но, возможно, могут вступать в химические реакции в смесях и растворах.

Таким образом, могут быть предложены два пути сенсибилизации радиационно-химических процессов в ПС и родственных ему полимерах. Первый состоит в увеличении выхода радикалов и последующего сшивания при введении низкомолекулярных акцепторов электронов [61] или соответствующих групп в полимер [81]. Фактически этот прием использован для создания материалов для микролитографии на основе ПС и его произ-

Таблица 1. Сопоставление реакций катион-радикалов углеводородов в низкотемпературных матрицах с радиационно-химическими процессами в соответствующих полимерах

Тип углеводорода	Основные реакции	Результаты в полимерных системах
Линейные алканы	$RH^{+} + RH \longrightarrow R\dot{C}H_2 + RH_2^+$ (TГ-конформер) $RH^{+} + RH \longrightarrow R\dot{C}HR'' + RH_2^+$ (GT-конформер)	Локализация первичных радикалов на конформационных дефектах в ПЭ, облученном при 15 К
Линейные алкены	$RCH^{+}-CHR' + RCH=CHR \longrightarrow$ $\longrightarrow R-\overset{\cdot}{C}H=\overset{\cdot}{C}H-R'$ $R-\overset{\cdot}{C}H=\overset{\cdot}{C}H-R'$ $RCH_2CH^{+}-CHR' + R''H \longrightarrow$ $\longrightarrow R-\overset{\cdot}{C}H=\overset{\cdot}{C}H=\overset{\cdot}{C}H-R'+R''H_2^+$	Образование алкильных и аллильных радикалов при радиолизе ПБ и его аналогов. Ионное и радикальное сшивание
Ароматические углеводороды	$RH^{+} + RH \longrightarrow (RH)_2^+$ (бензольный механизм) $R-\overset{\cdot}{C}H-R'' + R''H \longrightarrow$ C_6H_5 $\longrightarrow R-\overset{\cdot}{C}H-R' + R''H_2^+$ C_6H_5 (толуольный механизм)	Образование димерных катион-радикалов и бензильных радикалов при радиолизе ПС. Резкое увеличение выхода радикалов в присутствии акцепторов электронов

водных [81], хотя предлагаемый в указанной работе механизм более сложен и включает участие комплексов с переносом заряда. Второй возможный путь связан с изменением соотношения каналов реакций типа (7) и (8) в пользу толуольного механизма вследствие структурных факторов (нарушение ассоциации фенильных ядер). Подобный подход пока не только не реализован, но практически не обсуждался. На наш взгляд, он представляет интерес с точки зрения развития принципиальных подходов селективной радиационной химии.

В целом природа селективности радиационно-химических процессов в ароматических углеводородах и их полимерных аналогах является ассоциативной, т.е. обусловлена специфическим межмолекулярным взаимодействием и надмолекулярной организацией. Однако в отличие от алканов наличие ассоциатов здесь приводит не к увеличению эффективности сшивания, а к повышению радиационной стабильности материалов.

Роль селективных ионных процессов в радиолизе углеводородов и полимеров

Результаты, представленные в данном разделе, определенно свидетельствуют о корреляции между свойствами ионизированных молекул углеводородов в низкотемпературных матрицах и селективностью первичных радиационно-химических процессов в твердых углеводородах и полимерах. В табл. 1 суммированы основные след-

ствия такой корреляции для радиационной химии наиболее важных углеводородных полимеров. Это предполагает, что именно ионные процессы в значительной (или даже определяющей) мере ответственны за селективность первичных радиационных эффектов в этих соединениях. Такой вывод на первый взгляд противоречит широко распространенному в 60-е и 70-е годы мнению о том, что в образовании продуктов радиолиза неполярных соединений (и прежде всего углеводородов) ведущая роль принадлежит реакциям возбужденных состояний. На сегодняшний день, однако, имеется достаточно теоретических и экспериментальных данных, которые заставляют пересмотреть эти, по большей части интуитивные представления. Во-первых, как уже отмечалось [9], относительная вероятность первичной ионизации при действии излучений в конденсированной фазе, по-видимому, значительно выше, чем это предполагалось в ранних исследованиях, и первичный выход ионов намного больше выхода возбужденных молекул. Во-вторых, полученные результаты свидетельствуют о том, что многие реакции первичных катион-радикалов, не обнаруженные или малозначительные в условиях газофазной масс-спектрометрии (особенно ион-молекулярные реакции переноса протона), эффективно протекают в конденсированной фазе даже при крайне низких температурах, так что они вполне могут конкурировать с процессами ион-электронной рекомбинации. Наконец, рассмотренные в обзоре данные в ряде случаев не-

посредственно доказывают образование нейтральных радикалов из катион-радикалов. В некоторых исследованиях удалось выстроить, по существу, непрерывный мостик от реакций матрично-изолированных катион-радикалов к радиолизу твердых углеводородов путем варьирования состава системы в широких пределах.

Возбужденные состояния, возникающие в основном в процессах ион-электронной рекомбинации, несомненно, играют определенную роль в радиационной химии углеводородов в конденсированной фазе. Однако их реакции либо недостаточно селективны (образование части алкильных радикалов в алканах и ПЭ), либо приводят к образованию стабильных нерадикальных продуктов, существенно не влияющих на принципиальные характеристики материала (*цис*-*транс*-изомеризация и образование диенов в алканах и ПБ [82, 83]), либо представляют преимущественно процессы физической дезактивации (в случае ароматических углеводородов и ПС).

Представления о ионной природе многих основных процессов, которые в принципе высказывались еще в ранних работах [84], получили убедительное экспериментальное подтверждение в последние годы. Эти представления значительно лучше объясняют очевидные различия между радиационной химией и фотохимией углеводородов, чем предположения об участии неидентифицированных высоковозбужденных состояний в процессах радиолиза.

Необходимо отметить, что принципиальные особенности радиолиза ряда других полимеров, в частности эффективная деструкция ПОМ при низких температурах [85], также получают наиболее логичное объяснение на основе анализа фундаментальных свойств катион-радикалов их низкомолекулярных аналогов [86]. В то же время для некоторых полимеров (особенно для молекул, содержащих карбонильные хромофоры), по-видимому, существенно учитывать и реакции возбужденных состояний при рассмотрении селективности радиационно-химических процессов. В целом в этой области необходимы дополнительные исследования.

ВЛИЯНИЕ ЛОКАЛЬНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ДВИЖЕНИЙ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ РЕАКЦИЙ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ В ОБЛУЧЕННЫХ ПОЛИМЕРАХ

В предыдущем разделе были рассмотрены факторы, определяющие принципиальную селективность первичных процессов при облучении углеводородов различных классов и соответствующих полимеров. Таким образом, речь шла исключительно о структурном (статическом) аспекте проблемы селективности. Однако в реальных полимерах эта первичная картина распределения радиационно-химических эффектов фиксируется

лишь при крайне низких температурах. Пользуясь неформальной аналогией, можно говорить, что на ранних стадиях радиолиза создается лишь скрытое изображение, проявление которого связано с размораживанием молекулярных движений различного типа, симметрии и масштаба (под проявлением здесь понимается развитие пространственно-временной картины распределения радиационных эффектов). В некоторых случаях специфические молекулярные движения могут усиливать селективный характер эффектов, в других – приводить к почти полной нивелировке, усреднению распределения продуктов радиолиза (рандомизации). Результат будет определяться фундаментальными характеристиками полимера, температурой и временем наблюдения.

В принципе корреляции между кинетикой реакций активных частиц и спектром молекулярных движений полимера известны достаточно давно. Чаще всего в подобных исследованиях изучается кинетика пострадиационной гибели радикалов, фиксируемых методом ЭПР, обладающим достаточно высокой чувствительностью и информативностью. Для полиолефинов корреляции между кинетикой гибели алкильных радикалов и релаксационными процессами в области 100 - 300 К были обнаружены впервые более 25 лет назад [87, 88]. Результаты последующих экспериментальных исследований отражены, в частности, в обзора [89, 90]. В настоящее время изучение кинетики гибели (точнее, "кривых размораживания радикалов") может быть поставлено в ряд методов исследования релаксационного спектра и микроскопической молекулярной динамики полимеров (в этом смысле радикалы, возникающие при облучении, должны рассматриваться как метки, позволяющие следить за размораживанием движений участков полимерной цепи).

Однако с точки зрения изучения и использования селективности радиационно-химических процессов в полимерах информация о температурных интервалах и энергиях активации гибели радикалов сама по себе недостаточна. Желательно иметь прямые экспериментальные данные об элементарных механизмах миграции радикального центра, области локализации процессов в структурно-неоднородных системах и характере продуктов радикальных реакций, активируемых движениями различных типов. Именно в этом состоит динамический аспект проблемы селективности. Поставленные вопросы пока далеки от разрешения в полном объеме. Наибольший интерес представляют исследования реакций активных частиц в организованных частично-кристаллических полимерах, а также процессов, протекающих при достаточно низких температурах, т.е. в условиях, когда разрешены только движения определенного типа. В этих случаях появляется возможность путем варьирования структурно-морфологических особенностей полимера и тем-

Таблица 2. Радикальные реакции и молекулярная динамика в облученном ПЭ различной структуры и морфологии

Область температур, К	Тип ПЭ	Характеристика процесса	Область локализации	Природа молекулярной подвижности	"Химические" последствия	Литература
40 - 100	ПЭНП	Рекомбинация радикальных пар	Аморфная	Локальные молекулярные движения	?	[92]
65 ± 5	ПЭВП, ПЭ с КВЦ	Внутrimолекулярная рекомбинация радикальных пар	Кристаллическая	Размежевание торсионных колебаний в кристаллической области	Образование ТВ-связей	[35, 91]
80 - 100	ПЭВП, ПЭ с КВЦ	Межмолекулярная миграция радикального центра	Дефекты кристаллитов	?	G → T превращения алкильных радикалов	[36]
100 - 120	ПЭНП	Рекомбинация радикалов	Аморфная	Локальная релаксация	Поперечное сшивание(?)*	[88]**
160 - 190	ПЭНП, ПЭВП, высокомодульный ПЭ	То же	Аморфная (ПЭНП); дефекты или поверхность кристаллитов (ПЭВП)	То же	То же	[88]** [98]
220 - 250	ПЭНП, ПЭВП, ПЭ с КВЦ	»	Аморфная	Кооперативный релаксационный процесс (стеклование)	»	[88]** [93 - 96] [98]
300 - 350	Высоко-модульный ПЭ	»	?	?	»	[98]
350 - 360	ПЭ с КВЦ	»	Межкристаллитные области	Специфическая релаксация***	»	[94, 96]

* Надежные методы определения образования поперечных сшивок непосредственно при низких температурах отсутствуют; во всех случаях вывод о сшивании сделан на основании исследований структурирования облученного полимера, выполненных при комнатной и более высоких температурах.

** Гибель радикалов в этой области температур наблюдалась также в ряде других работ (см., например, работу [90]).

*** Имеется в виду размежевание подвижности специфических структурных единиц типа коротких петель, свернутых проходных цепей и др., присутствующих в межкристаллитных областях ПЭ с КВЦ (см. подробнее работу [96]).

пературы осуществлять селективную ступенчатую активацию различных типов процессов.

Наиболее распространенным объектом исследований такого рода является ПЭ, для которого характерны простота химической структуры и широкие возможности варьирования надмолекулярной организации и микрофазового состава. В последние годы были получены новые экспериментальные данные, существенно расширяющие представления о влиянии молекулярной динамики на селективность радикальных реакций в облученном ПЭ. Эти результаты достигнуты за счет использования ряда новых подходов.

1. Кинетические исследования проводили в очень широком диапазоне температур, начиная от 10 - 15 К. Это позволило выявить специфические особенности локальных низкотемпературных радикальных реакций, протекающих в условиях пространственной неоднородности распределения парамагнитных частиц [33 - 35, 91, 92].

2. Использовали специальным образом организованные образцы ПЭ: ПЭ с КВЦ [35, 91, 93 - 96]; канальные комплексы ПЭ с мочевиной, которые моделируют условия матричной изоляции для макромолекул [95, 97]; высокомодульный ПЭ, отличающийся специфической структурой некристаллических областей [98]. Это дало возможность в ряде случаев установить детальный механизм транспорта радикального центра в аморфных и кристаллических областях ПЭ.

3. В некоторых работах были сделаны попытки проследить не только за кинетикой гибели радикалов, но и за изменением их пространственного распределения [33 - 35, 91, 92], а также за образованием продуктов реакций непосредственно при низких температурах [35, 91, 92, 96]. Такие исследования позволили обнаружить коренные различия в механизме элементарных стадий радикальных процессов, активируемых различными молекулярными движениями.

Общая сводка результатов, полученных в этих работах, а также данных более ранних исследований представлена в табл. 2. В целом эти результаты дают достаточно разнообразную картину химической активности молекулярных движений в облученном ПЭ. В ряде случаев характер подвижности и область локализации процесса пока не могут быть идентифицированы однозначно.

На наш взгляд, наибольший интерес представляют результаты исследования особенностей радикальных реакций в ПЭ, активируемых в области очень низких температур (до 100 К). Данные, свидетельствующие о принципиальной возможности миграции радикального центра и локальной рекомбинации радикалов в облученном ПЭ при температурах ниже 77 К, были впервые получены более 15 лет назад [34, 35]. Однако систематические исследования кинетики и механизма этих необычных реакций в ПЭ различной структуры и морфологии были выполнены сравнительно недавно [35, 91, 92].

В таких исследованиях облучение проводили при возможно более низкой температуре (1.5 - 4.2 К [33, 34] или 10 - 15 К [35, 91, 92]). Фундаментальной особенностью низкотемпературного радиолиза алканов и ПЭ является неоднородность первоначального пространственного распределения радикалов. Согласно работам [99, 100], около 80% радикалов в кристаллических алканах, облученных при 1.5 - 4.2 К, первоначально образуется в виде скоррелированных радикальных пар, причем преобладают пары с межцентровым расстоянием 0.8 - 2.5 нм. Эти относительно далекие радикальные пары фиксируются главным образом по их вкладу в ширину линии в спектрах ЭПР. Для обобщенной характеристики пространственного распределения радикалов используют термин "локальная концентрация". Снижение локальной концентрации в результате процессов диффузии и рекомбинации радикалов может быть установлено, в частности, из анализа кривых насыщения сигнала ЭПР (упрощенная процедура такого анализа, основанная на использовании нестрогой полуколичественной оценки изменения времени спин-спиновой релаксации в качестве меры изменения локальной концентрации, описана в работах [34, 35]).

Согласно работе [92], снижение локальной концентрации радикалов вследствие миграции радикального центра в ПЭНП (степень кристалличности ~40%), облученном при 10 - 15 К, начинается уже при пострадиационном разогреве образца до 40 К. Однако средняя концентрация парамагнитных частиц при этом меняется относительно мало (рис. 3, кривая 1), т.е. рекомбинация радикалов протекает значительно менее эффективно, чем миграция, в результате чего пространственное распределение радикалов становится более диффузным. Этот вывод качественно согласуется с более ранними результатами [33, 34].

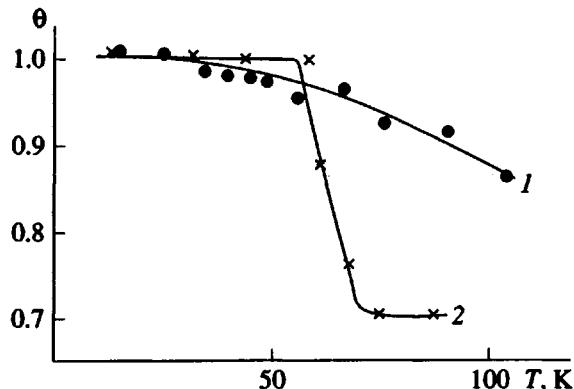


Рис. 3. Кривые размораживания радикалов в образцах ПЭНП (1) и ПЭВП (2), облученных быстрыми электронами при 15 К [91, 92]. По оси ординат – доля радикалов, выживших при выдерживании образца в течение 15 мин при данной температуре. Кривая размораживания для ПЭ с КВЦ близка к кривой 2 [91].

Миграция радикального центра, по-видимому, активируется некоторыми локальными релаксационными процессами в аморфных областях ПЭНП (соответствующие механические потери наблюдаются уже при температурах ниже 50 К [101]).

Совершенно иная ситуация имеет место для высококристаллических образцов ПЭВП и ПЭ с КВЦ (степень кристалличности 75 - 80 и 95 - 98% соответственно) [35, 91]. В этих полимерах процессы изменения локальной и средней концентрации радикалов происходят в сравнительно узком диапазоне температур (60 - 75 К, кривая 2 на рис. 3), причем рекомбинация радикалов проходит в заметной степени (средняя концентрация парамагнитных частиц снижается на 25 - 30%). Гибель радикалов в этой области температур сопровождается дополнительным пострадиационным образованием *транс*-винилевых двойных связей в кристаллических областях ПЭ [35, 96]. На основании полученных данных в работе [91] был сделан вывод, что в этом случае наблюдается селективная внутримолекулярная рекомбинация радикальных пар в кристаллических областях. Селективность процесса обеспечивается строгой пространственной синхронизацией последовательных актов одномерного внутримолекулярного переноса атома водорода вдоль цепи полимера в регулярном кристалле. Согласно работе [91], перенос осуществляется по туннельному механизму, а его активация в области температур около 65 К связана с осцилляциями потенциального барьера вследствие размораживания торсионных колебаний в полимерном кристалле. Отметим, что даже небольшие осцилляции могут привести к резкому увеличению константы скорости туннелирования атома водорода в молекулярных кристаллах [102]. Размораживание торсионных

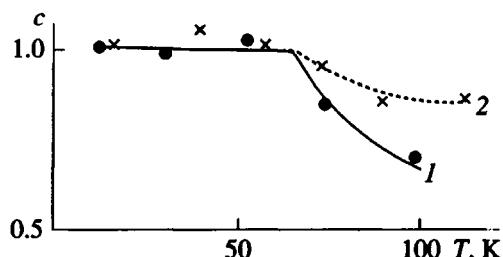


Рис. 4. Влияние пострадиационного УФ-фотолиза на кинетику термической гибели радикалов в образце ПЭ с КВЦ, облученном быстрыми электронами при 15 К [35]. Показано изменение относительной концентрации радикалов c при разогреве облученного электронами образца (1) и образца, подвергнутого дополнительному УФ-фотолизу полным светом ртутной лампы сверхвысокого давления (2). При разогревах образец доводился до требуемой температуры и сразу же охлаждался до 13 К.

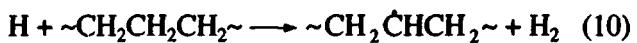
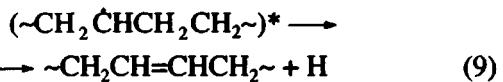
колебаний (или фазовый переход) в кристалле ПЭ в рассматриваемой области температур зафиксировано в независимых экспериментальных исследованиях различными методами [103 - 105].

Обнаруженная в работах [35, 91] селективная внутримолекулярная рекомбинация радикальных пар коренным образом отличается от классической высокотемпературной объемной рекомбинации радикалов, протекающей межмолекулярным путем в аморфных областях ПЭ [106, 107], с точки зрения механизма процесса, области локализации и характера продуктов. Дополнительным необходимым условием внутримолекулярной рекомбинации является селективное образование внутримолекулярных радикальных пар в кристаллических областях на ранних стадиях радиолиза. Причины такой избирательности пока не вполне ясны.

Согласно работам [91, 92], рекомбинация радикальных пар при температурах до 100 К в целом протекает в высококристаллическом ПЭ (ПЭВП, ПЭ с КВЦ) более эффективно, чем в ПЭНП. Между тем для гибели радикалов при температурах выше 100 К хорошо известна обратная корреляция: стабильность радикалов растет с ростом степени кристалличности образца [90]. Наблюдаемый аномальный морфологический эффект в низкотемпературной гибели радикалов был объяснен качественным различием в начальном распределении и механизме миграции радикального центра в кристаллических и аморфных областях ПЭ [92]. Действительно, в нерегулярных аморфных областях даже при очень низких температурах наряду с внутримолекулярным переносом атома водорода возможен межмолекулярный перенос, геометрические условия для которого могут оказаться более

выгодными. Таким образом, принципиальная одномерность миграции нарушается в аморфных областях, т.е. утрачивается корреляция внутримолекулярных радикальных пар. Переход к трехмерному случаю приводит к резкому снижению вероятности локальной рекомбинации и росту вероятности диффузии радикалов из пары. Кроме того, само условие преимущественного образования внутримолекулярных пар может не выполняться для аморфных областей [92].

Возможность низкотемпературных радикальных реакций обеспечивается неоднородностью первоначального пространственного распределения активных частиц. Замораживание масштабной молекулярной подвижности при низких температурах компенсируется уменьшением расстояния между частицами в этих условиях, так что реакции радикалов полностью не вымораживаются. Этот эффект является принципиальной особенностью радиационной химии и не реализуется при других способах генерации частиц. Таким образом, исследования рекомбинации радикалов, образующихся при облучении полимеров при предельно низких температурах, могут давать уникальную информацию о природе низкотемпературных локальных молекулярных движений. В работе [35] было непосредственно изучено влияние изменения пространственного распределения радикалов на эффективность их реакций при низких температурах. Изменение распределения достигалось путем УФ-фотолиза облученного образца. Анализ кривых насыщения сигнала ЭПР показал, что в этом случае действительно происходит снижение локальной концентрации радикалов без заметного изменения их средней концентрации, что было объяснено протеканием реакций



Атомы водорода, возникающие в реакции (9), обладают избытком кинетической энергии, вследствие чего образование радикалов по реакции (10) происходит на некотором расстоянии от места диссоциации первоначально возбужденного радикала, и распределение становится более диффузным. Кроме того, может происходить качественное изменение распределения, т.е. образование межмолекулярных пар вместо внутримолекулярных. В результате этого в образцах, подвергнутых пострадиационному фотолизу, эффективность рекомбинации при последующем разогреве должна снижаться, что действительно наблюдалось в эксперименте [35] (рис. 4). Данные работы [35] демонстрируют принципиальную возможность управления эффективностью и селективностью низкотемпературной рекомбинации за счет влияния на характер пространственного распределения частиц.

Необходимо отметить, что рекомбинация радикальных пар в кристаллических областях ПЭ не оказывает большого влияния на состав радикалов, т.е. радикалы, стабилизированные на *гош*-конформерах (см. выше), заметно не гибнут в этих условиях. В то же время при разогреве до 80 - 90 К, как уже отмечалось, происходит превращение *гош*-конформеров радикалов в *транс*-конформеры без заметного изменения концентрации парамагнитных частиц [36]. Это, по-видимому, связано с размораживанием локальных молекулярных движений другого типа в области дефектов кристаллитов, которое приводит к межмолекулярному перескоку атома водорода с образованием *транс*-конформеров алкильных радикалов вместо *гош*-конформеров. Активация молекулярных движений в высоко-кристаллическом ПЭ в области 80 - 100 К зафиксирована также в ряде других экспериментов; она способствует, в частности, гибели комплексов двойных связей с карбониевыми ионами [96, 108] и возникновению пика РТЛ в ПЭ с КВЦ [105]. Важный результат состоит в том, что при низких температурах разные типы молекулярных движений могут селективно активировать различные химические реакции в облученном полимере.

При более высоких температурах гибель радикалов в основном коррелирует с релаксационными переходами в ПЭ (табл. 2). Конкретная природа молекулярной подвижности в области этих переходов в ряде случаев дискуссионна. При температурах выше 220 К наблюдаются размораживание движений большого масштаба в аморфных областях, и объемная рекомбинация радикалов проходит очень эффективно. Наибольший интерес представляет исследование реакций при относительно высоких температурах в образцах ПЭ, организованных специальным образом (ПЭ с КВЦ, высокомодульный ПЭ, полученный при ультраориентации матов монокристаллов). Аномально высокая стабильность значительной части радикалов в этих образцах может быть обусловлена высокой степенью кристалличности или специфическим строением аморфных областей, которое определяет специфику молекулярной динамики.

На рис. 5 представлены кривые размораживания радикалов в образцах матов монокристаллов, высокомодульного ориентированного ПЭ (кратность вытяжки 200) и ПЭ с КВЦ по данным [96, 98]. Главной особенностью радикальных процессов в ПЭ с КВЦ и высокомодульном ПЭ является то, что значительная часть алкильных радикалов в них выживает при температурах, существенно выше температуры стеклования ПЭ. Так, в ПЭ с КВЦ, облученном при 77 К, около 50% радикалов сохраняется при разогреве до комнатной температуры. Гибель радикалов при 350 - 360 К, по-видимому, связана с релаксацией некоторых специфических напряженных участков це-

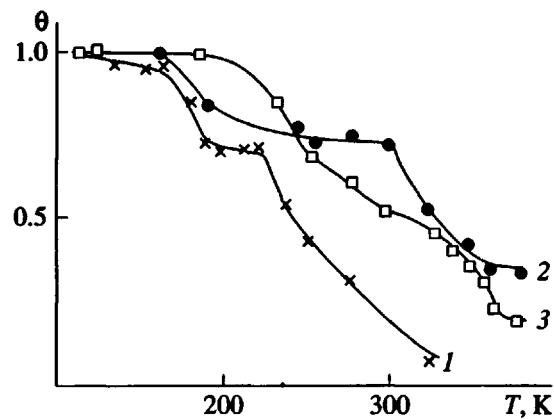


Рис. 5. Кривые размораживания радикалов в образцах матов монокристаллов ПЭ (1), высокомодульного ПЭ (2) и ПЭ с КВЦ (3), облученных при 77 К [96, 98]. По оси ординат – доля радикалов, выживших при выдерживании образца в течение 10 мин при данной температуре.

пей в межкристаллитных областях [96], тогда как радикалы внутри достаточно совершенных кристаллитов могут сохраняться до температур, близких к температуре плавления. Еще более сильное влияние структуры некристаллических областей на кинетику гибели радикалов наблюдали в случае высокомодульного ПЭ [98]. Этот образец обладает практически такой же рентгеновской степенью кристалличности (т.е. истинной трехмерной упорядоченности), как и исходные (невытянутые) маты монокристаллов, но характеризуется очень высокой долей выпрямленных проходных макромолекул в аморфных областях. Как видно из рис. 5, гибель радикалов в высокомодульном ПЭ в классической области стеклования ПЭ практически не наблюдается, что было объяснено исключительно высокой жесткостью выпрямленных проходных цепей [98]. Таким образом, в высокомодульном ПЭ большая часть активных частиц не реализуется в виде продуктов (поперечных сшивок) вследствие жестких ограничений, накладываемых на динамику макромолекул в некристаллических областях. В целом полученные результаты показывают, что эффективность высокотемпературной рекомбинации радикалов в частично кристаллических полимерах определяется не столько объемной степенью кристалличности, сколько структурой и свойствами межкристаллитных областей.

В заключение этого раздела представляет интерес рассмотреть вопрос о влиянии структурных и динамических факторов на механизм элементарных актов миграции радикального центра и рекомбинации радикалов, определяющих селективность радикальных реакций. Как уже отмечалось, в случае ПЭ элементарный акт передачи радикального центра представляет собой пере-

скок атома водорода. В кристаллических областях при низких температурах происходит преимущественно туннельный перенос атома водорода вдоль цепи, в то время как для аморфных областей ситуация менее определенная [35, 91, 92]. Однако при более высоких температурах, когда амплитуда межмолекулярных колебаний становится значительной, межмолекулярная миграция может стать более эффективной. В литературе рассматривался как внутримолекулярный перенос атома водорода вдоль цепи [109, 110], так и межмолекулярная миграция [95, 97, 111]. На наш взгляд, изящные эксперименты с канальными комплексами ПЭ с мочевиной [95, 97] дали убедительные аргументы в пользу предпочтительности межмолекулярного переноса.

Структурный и динамический аспекты проблемы подробно рассмотрены в работах [91, 95, 111]. Основным теоретическим возражением против внутримолекулярного переноса атома водорода вдоль цепи полимера по классическому механизму (так называемого 1,2-Н-сдвига) является высокая энергия активации этого процесса вследствие крайне невыгодного переходного состояния [111]. В то же время с точки зрения расстояния переноса внутримолекулярная миграция существенно более предпочтительна (0.19 нм и 0.27 - 0.35 нм для внутримолекулярного и различных вариантов межмолекулярного переноса в кристалле ПЭ соответственно [95]). С позиций молекулярной динамики большая вероятность межмолекулярного переноса объясняется существенно большей амплитудой межмолекулярных колебаний решетки (по сравнению с внутримолекулярными) вследствие жесткости полимерной цепи [95]. Показано [91], что проведенный анализ позволяет хорошо объяснить кажущиеся противоречия между результатами исследований в области низких (до 100 К) и высоких (100 - 400 К) температур. При высоких температурах по указанным причинам преобладает классическая межмолекулярная миграция радикального центра между участками соседних цепей. Однако при температурах до 100 К амплитуды межмолекулярных колебаний в кристалле ПЭ слишком малы для осуществления классического переноса атома водорода.

Главным критерием для туннельного переноса является расстояние туннелирования, которое минимально для перескока атома водорода между соседними звенями полимерной цепи. Активация торсионных колебаний малой амплитуды в кристалле способствует повышению эффективности внутримолекулярного туннелирования. Таким образом, при низких температурах происходит преимущественно относительно медленный туннельный перенос атома Н вдоль цепи на небольшие расстояния (несколько скачков), а при повышении температуры он полностью подавляется более быстрым классическим межмолеку-

лярным переносом, осуществляющим миграцию радикального центра на большие расстояния. Это является фундаментальной основой различия в селективности низкотемпературных и высокотемпературных процессов.

Важно отметить, что рассмотренные выше процессы транспорта радикального центра лишь создают условия для сближения пар реагирующих радикалов до некоторого критического расстояния (радиуса рекомбинации). Осуществление заключительного акта – собственно рекомбинации – также требует выполнения некоторых геометрических условий и связано с особенностями структуры и микроскопической динамики полимера [112]. Так, по совершенно очевидным причинам межмолекулярная рекомбинация радикалов, находящихся на соседних участках выпрямленных полимерных цепей в идеальном кристалле или в квазикристаллических межкристаллитных областях, образованных выпрямленными проходными макромолекулами в ultraориентированном высокомодульном ПЭ, сопряжена с очень большими структурными напряжениями. Поэтому подобные процессы рекомбинации не наблюдаются вплоть до температур, близких к температуре плавления кристалла [98]. В общем случае межмолекулярная рекомбинация радикалов с образованием поперечных сшивок происходит в аморфных областях ПЭ или дефектных областях кристаллитов при условии межмолекулярных колебаний достаточной амплитуды и подходящей симметрии. Однако эти условия не необходимы для осуществления внутримолекулярной туннельной 1,2-рекомбинации, которая может эффективно протекать и в совершенном кристалле [102]. Таким образом, избирательность радикальных реакций в полимерах может определяться не только миграцией радикального центра, но и особенностями акта рекомбинации.

ОСОБЕННОСТИ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СИСТЕМАХ

В предыдущих разделах было показано, что селективность радиационно-химических процессов в углеводородах определяется в общем случае их химической структурой, надмолекулярной организацией и фазовым состоянием. Реальные полимеры, как правило, являются системами с неоднородной химической структурой. Так, в ПЭ обычно присутствуют разветвления, ненасыщенные связи различного типа, окисленные группы и другие химические дефекты. Накопление продуктов радиолиза приводит к дальнейшему усложнению химического состава облученного полимера (иногда в этом смысле говорят о "радиационно-

индуцированных дефектах"). Надмолекулярная организация полимеров весьма разнообразна и характеризуется микроскопической и макроскопической неоднородностью. Для частично кристаллических полимеров характерно выраженное микрофазовое разделение. Таким образом, изучение особенностей радиационно-химических процессов в многокомпонентных микрогетерогенных системах имеет общее значение для интерпретации селективных эффектов в радиационной химии реальных полимеров.

Существует, однако, определенный класс полимерных систем со специфической организацией, в котором размеры микрофаз сопоставимы с характерным масштабом радиационно-химических процессов (как правило, 1 - 10 нм). Именно в таких системах следует ожидать наиболее существенного влияния фазовой морфологии и строения межфазной границы (или переходной области) на локализацию радиационно-химических эффектов и реакции активных частиц. Учет принципиальных особенностей этих систем составляет самостоятельный аспект проблемы селективности радиационно-химических процессов в полимерах, который до сих пор разработан очень мало.

В этой связи в данном обзоре представляет интерес отдельно рассмотреть результаты недавних экспериментальных исследований механизма радиационно-химических процессов в микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимерах, которые являются, вероятно, первым примером систематических исследований в указанном направлении. Бутадиен-стирольные блок-сополимеры отличаются хорошо контролируемой фазовой морфологией. Современные синтетические возможности позволяют варьировать состав и микроструктуру блок-сополимеров в широких пределах. Таким образом, они представляют весьма удачные (а в некоторых отношениях – даже уникальные) объекты для подобных исследований.

Первые работы, посвященные изучению изменения свойств бутадиен-стирольных блок-сополимеров в результате действия ионизирующего излучения, появились в 70-е годы [113, 114]. На основании исследования динамических свойств облученных образцов [113] и гель-анализа [114] был сделан вывод об отсутствии дальнодействующего защитного эффекта блоков ПС в блок-сополимерах. Подробные исследования образования и реакций парамагнитных частиц, а также процессов сшивания в облученных бутадиен-стирольных блок-сополимерах были предприняты позднее Бэширом и Доулом [59, 75, 115, 116]. Наличие отрицательного отклонения от аддитивности в образовании радикалов в блок-сополимерах, облученных при 77 К, было интерпретировано как свидетельство передачи энергии на значительные (в молекулярном масштабе) рас-

стояния [59]. Однако конкретный механизм неаддитивных эффектов и влияние размеров и формы микродоменов на характер радиационно-химических процессов не обсуждались.

Недавно были предприняты обширные исследования особенностей радиационно-химических процессов в бутадиен-стирольных блок-сополимерах различного состава и микроструктуры [117, 118]. Основное внимание в этих работах было уделено изучению влияния фазового смешения в микрогетерогенных системах на радиационные эффекты (образование парамагнитных частиц, сшивание). В работе [117] сообщалось о наличии корреляции между долей межфазного слоя, формально определенной по смещению температуры стеклования ПБ-фазы, и отклонением от аддитивности в образовании парамагнитных частиц и поперечных сшивок. Это позволило сделать вывод об эффективной передаче энергии в диффузной области (межфазном слое) блок-сополимеров.

Необходимо отметить, что во всех рассмотренных выше работах анализировались преимущественно интегральные количественные характеристики облученных образцов (суммарный выход парамагнитных частиц, выход сшивания, изменение макроскопических свойств). Такой подход не позволяет выявить качественные различия в характере процессов, протекающих в различных микрообластях организованных систем, и присвоить конкретный физический смысл формальным понятиям "защитный эффект" или "передача энергии". На этом уровне противоречия между выводами различных работ о пространственных масштабах и микроструктурной селективности неаддитивных эффектов остаются трудно разрешимыми.

В работах [53, 60, 61, 119] был проведен последовательный качественный и количественный анализ образования парамагнитных частиц при низкотемпературном радиолизе алken-арomaticих систем с различной организацией (от низкомолекулярных смешанных стекол до бутадиен-стирольных микрогетерогенных блок-сополимеров). В результате этих исследований были выделены три основных типа процессов, существенных для радиационной химии блок-сополимеров.

1. Радиационно-химические процессы в микрофазах отдельных компонентов. Как было показано выше, образование радикалов в ПБ и ПС происходит преимущественно по ионному механизму, т.е. в результате реакций первичных положительных ионов. Соответствующие процессы рассмотрены во втором разделе обзора.

2. Процессы передачи положительного заряда и возбуждения между звенями полимеров, находящимися в непосредственном контакте, на границе раздела фаз (или в межфазном слое).

3. Межфазные реакции активных частиц. В этом случае имеется в виду, что высокоподвижные активные частицы (в принципе речь может идти об электронах, атомах или низкомолекулярных радикалах), рожденные в микрофазе одного компонента, мигрируют в соседний микродомен и реагируют там с макромолекулами или продуктами их радиолиза. Для бутадиен-стирольных блок-сополимеров экспериментально наблюдалась межфазная миграция электронов [61, 119].

Представляет интерес более подробно остановиться на процессах двух последних типов, поскольку они специфичны для двухкомпонентных микрогетерогенных систем. Прежде всего рассмотрим характер передачи энергии на границе раздела фаз. В исследуемой системе с точки зрения расположения энергетических уровней компонентов возможны как передача положительного заряда (дырки), так и передача синглетного (но не триплетного) возбуждения от ПБ к ПС [53]. Оба процесса, по-видимому, протекают в гомогенных алken-ароматических системах при низких температурах [53, 120]. Однако образование наблюдаемых аллильных радикалов в алкенах и ПБ связано преимущественно с реакциями катион-радикалов (см. выше), поэтому подавление образования радикалов в смесях должно быть обусловлено в первую очередь передачей дырки [53]. Этот процесс протекает со сравнительно низкой эффективностью даже в гомогенных системах (гептен-толуол [53], ПБ-толуол [60]). Согласно работе [53], формальный радиус реакции предшественников аллильных радикалов с молекулами толуола при 77 К составляет 0.3 нм, т.е. процесс осуществляется только в условиях непосредственного контакта молекул или звеньев. Для большинства исследованных бутадиен-стирольных блок-сополимеров характерно выраженное микрофазовое разделение и доля межфазного слоя достаточно мала. В таких условиях эффективность подавления образования радикалов по указанному механизму невелика, и отклонение от аддитивности в образовании парамагнитных частиц должно быть незначительно. Действительно, для блок-сополимеров с размерами микродоменов 8 - 12 нм и содержанием блоков ПС до 50% (по массе) это отклонение не превышает 10 - 15% [60, 61].

Однако в блок-сополимерах с большим содержанием блоков ПС наблюдается существенно большее отрицательное отклонение от аддитивности в образовании парамагнитных частиц при примерно тех же размерах микродоменов [61, 119]. В указанных работах этот эффект был интерпретирован как результат межфазной миграции электронов. Такой вывод сделан на основе сравнительного анализа экспериментальных и аддитивных спектров ЭПР, не проводившегося в более ранних работах. Было показано, что в реальных спектрах одновременно наблюдается де-

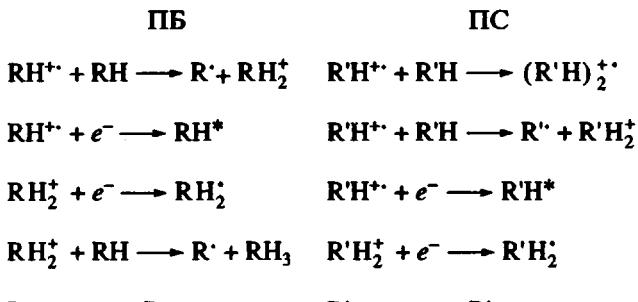
фицит электронов, стабилизированных в микродоменах ПС, и аллильных радикалов, образующихся в микрофазе ПБ, т.е. с формальной точки зрения происходит как бы взаимная защита компонентов. Согласно работам [61, 119], это можно объяснить тем, что часть электронов, возникающих при радиолизе в микродоменах ПС, мигрирует в микрофазу ПБ, где они реагируют с аллильными радикалами. Отметим, что концентрация нейтральных радикалов, являющихся эффективными акцепторами электронов, в микрофазе ПБ в несколько раз выше, чем в микродоменах ПС. Таким образом, в облученных блок-сополимерах возникает микрофазовая неоднородность распределения акцепторов электронов. По данным работы [61], радиус захвата электронов в ПС эффективными низкомолекулярными акцепторами сопоставим с размерами микродоменов в блок-сополимерах, т.е. с точки зрения масштаба рассмотренный межфазный процесс представляется вполне реальным.

Межфазная миграция электронов осуществляется в блок-сополимерах различного состава, но ее вклад более заметен при большой доле ПС-компонента. В работе [61] было высказано предположение, что значительное повышение эффективности этого процесса при массовой доле ПС-компонента более 50% связано с изменением фазовой морфологии системы, т.е. формы микродоменов. Это предположение создает интересные возможности для развития нового направления селективной радиационной химии организованных систем, но оно нуждается в экспериментальной проверке.

В более ранней работе [60] было показано, что межфазная миграция электронов может происходить также при фотовозбуждении электронов, захваченных в структурных ловушках микродоменов ПС.

Общая схема процессов, протекающих при радиолизе блок-сополимеров, может быть представлена в следующем виде [61, 76, 119]:

Процессы в отдельных микрофазах



Процессы на границе раздела фаз (область контакта)



Межфазные процессы



В этой схеме радикалы отрыва атома водорода (аллильные и бензильные в случаях ПБ и ПС соответственно) обозначены как R' и R'' , а радикалы присоединения атома водорода (алкильного и циклогексадиенильного типа) – как RH_2' и $R'H_2''$.

В заключение данного раздела рассмотрим некоторые общие закономерности радиационно-химических процессов в микрогетерогенных полимерных системах и возможности селективного радиационного модифицирования подобных систем. Прежде всего отметим, что относительно низкая эффективность передачи заряда в бутадиен-стирольных блок-сополимерах обусловлена тем, что процессы миграции дырки на значительные расстояния нехарактерны для ПБ и алkenов при низких температурах (напомним, что основное состояние катион-радикала является локализованным, и перенос дырки для несопряженных алkenов, вероятно, осуществляется межмолекулярным путем, т.е. вследствие миграции по матрице, эффективность которой должна сильно зависеть от межмолекулярного взаимодействия и регулярности структуры). Кроме того, разность потенциалов ионизации алkenов и алкилароматических углеводородов достаточно мала (~0.2 эВ для пары гептен–толуол), в результате чего тунNELНЫЙ перенос дырки на большие расстояния неэффективен [53]. Однако для других двухкомпонентных систем, в частности для микрогетерогенных систем, состоящих из насыщенного и ненасыщенного компонентов, эффективность передачи заряда и возбуждения на значительные расстояния может быть существенно выше. В таком случае при достаточно малых размерах микрофаз можно ожидать, что положительный заряд или возбуждение, генерированные в фазе насыщенного компонента, будут эффективно собираться в межфазном слое (диффузной области). Результатом этого может являться не только защитный эффект, но и избирательное распределение продуктов радиолиза, в частности сшивок.

Интересное направление исследований связано с изучением и использованием процессов межфазной миграции активных частиц. В случае миграции электронов эффект может быть усилен путем селективного введения низкомолекулярного акцептора электронов или химического модифицирования одной из микрофаз. Это позволяет в принципе осуществить эффективное микрофазовое разделение зарядов при облучении и может представлять интерес для различных приложений. Наряду с миграцией электронов в микрогетерогенных системах могут происходить процессы межфазного массопереноса, т.е. миграция атомов Н или низкомолекулярных радикалов (прежде всего метильных). Атомы водорода образуются при радиолизе многих полимеров. Длина их пробега и реакционная способность зависят от кинетической энергии. В качестве генераторов метильных радикалов могут служить блоки с ме-

тильными разветвлениями (или соответствующие компоненты микрогетерогенных смесей). Известно, что метильные радикалы диффундируют на значительные расстояния в твердых полимерах до реакции и могут выходить из полимера в газовую фазу [112], однако их реакции в микрогетерогенных системах не изучены. Общей характеристикой процессов с участием межфазной миграции активных частиц является то, что частицы, возникающие в микрофазе одного компонента, вступают в реакцию с образованием специфических продуктов в микродомене другого компонента. Развитие исследований в этой области будет определяться возможностями создания подходящих микрогетерогенных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментальные результаты, рассмотренные в настоящем обзоре, позволяют сделать некоторые общие выводы о природе селективности радиационно-химических процессов в углеводородных полимерах различного строения.

Прежде всего можно считать установленным, что селективность первичных разрывов химических связей в значительной мере определяется структурой и свойствами ионизированных макромолекул (катион-радикалов). Фундаментальной реакцией катион-радикалов в конденсированной фазе, характерной для всех изученных классов углеводородов, является ион-молекулярная реакция, которая приводит к пространственному разделению катионного и радикального центров (т.е. заряда и неспаренного электрона). Экспериментальные данные, полученные в работах последних лет, показали, что во всех изученных случаях эта реакция представляет собой перенос протона от катион-радикала к нейтральной молекуле. Дальнейшая судьба катионного центра (протонированной молекулы) пока практически не изучена. В то же время имеется достоверная экспериментальная информация о структуре и свойствах радикальных продуктов, полученная методом ЭПР. Эти результаты показывают, что депротонирование катион-радикала происходит по месту с наибольшей спиновой плотностью, т.е. селективность образования нейтральных радикалов коррелирует с электронной структурой и прочностью связей в ионе, а не в нейтральной молекуле. Именно это является причиной конформационной селективности первичных радиационно-химических процессов, поскольку распределение спиновой плотности в катион-радикале весьма чувствительно к его конформации.

Для молекул, имеющих π -связи и способных образовывать специфические ассоциаты, кроме мономерных катион-радикалов, возможно также образование ионизированных димеров (при наличии соответствующих геометрических условий). Свойства димерных катион-радикалов зависят от

их строения. В случае алканов и полимеров с двойными связями может происходить внутреннее перераспределение электронной плотности в ионизированном димере с образованием межмолекулярной связи. Этот процесс также ведет к разделению катионного и радикального центра (образованию дистонического катион-радикала), однако он не сопровождается переносом протона. С точки зрения радиационной химии полимеров он представляет собой элементарный акт попечного сшивания. Для ароматических углеводородов димерные катион-радикалы имеют структуру типа "сандвича" и обладают значительной устойчивостью, что ведет к росту радиационной стойкости полимера.

В целом наиболее интересный результат, ка-сающийся селективности первичных процессов, состоит в том, что весьма малые с энергетической точки зрения эффекты (конформационные различия, образование "слабых" π -ассоциатов) оказывают решающее влияние на локализацию радиационно-химических актов в полимерах, не имеющих полярных функциональных групп. В результате действие излучений высокой энергии даже на начальной стадии процесса оказывается значительно более селективным, чем можно было бы ожидать из формальных энергетических соображений.

Принципиальная роль молекулярной динамики заключается в том, что она определяет уровень реализации первичных радиационно-химических эффектов в виде стабильных продуктов радиолиза и изменений структуры материала. Диапазон условий, в которых могут протекать пострадиационные реакции активных частиц, очень широк. В одних случаях процессы гибели и взаимопревращений радикалов и ионов происходят уже при температурах ниже 77 К, а в других активные частицы сохраняются в облученных полимерах в течение достаточно длительного времени при комнатной и более высоких температурах. Особенно сложная картина наблюдается для частично кристаллических полимеров. В целом чем ниже температура и чем выше уровень структурной организации материала, тем более селективными оказываются радиационно-химические эффекты.

Большое значение для понимания специфики реакций активных частиц в облученных твердых полимерах, особенно при низких температурах, имеет учет неоднородности пространственного распределения первичных продуктов радиолиза. В настоящем обзоре показано, что важно принимать во внимание не только количественный, но и качественный аспект динамики радикальных пар. Миграция радикального центра может быть достаточно селективной. По этой причине различные типы локальных молекулярных движений активируют различные химические процессы в облученном полимере.

Специфическая организация микрогетерогенных двухкомпонентных полимерных систем (блок-сополимеров и микрогетерогенных смесей) может приводить к проявлению дополнительных селективных радиационно-химических эффектов. В таких системах необходимо учитывать особенности радиационно-химических процессов в области границы раздела фаз, а также возможность межфазной миграции активных частиц. Указанные процессы пока изучены очень мало. Исследования в этом направлении представляют значительный интерес с точки зрения селективного радиационного модифицирования материалов.

Существенный вопрос состоит в том, в какой мере результаты, полученные в модельных условиях (низкие и крайне низкие температуры, малые поглощенные дозы), могут быть использованы для интерпретации радиационно-химического поведения реальных систем. Часто полагают, что процессы, наблюдавшиеся при низких температурах в лабораторном масштабе времени, аналогичны реакциям, протекающим при более высоких температурах за очень короткие времена (на ранних стадиях процесса радиолиза). Такую аналогию следует использовать осторожно. Во-первых, температура существенно влияет на конформационный состав и межмолекулярное взаимодействие макромолекул и, следовательно, на локализацию первичных эффектов. Во-вторых, как было показано, в частности, в работах [3, 33, 34], первоначальное пространственное распределение активных частиц может зависеть от температуры облучения в силу ряда причин, не рассматривавшихся в данном обзоре. Наконец, температурная зависимость кинетики различных физико-химических процессов в структурно-неоднородном твердом полимере весьма разнообразна, и процесс, протекающий при самой низкой температуре, не обязательно будет самым быстрым при более высоких температурах. Тем не менее качественные выводы о факторах, влияющих на селективность радиационно-химических процессов, имеют общее значение и могут быть использованы в широком диапазоне изменения условий облучения.

С ростом поглощенной дозы повышается концентрация радиационно-индуцированных дефектов (активных частиц, стабильных продуктов радиолиза, наведенных дефектов структуры полимера). Во многих случаях это приводит к участию радиационных дефектов в процессах локализации первичных актов даже при сравнительно небольших поглощенных дозах. Такую ситуацию можно охарактеризовать как конкуренцию структурных и радиационных дефектов за первичные активные частицы. Именно такая конкуренция за электроны между структурными ловушками, радикалами и ионами имеет место при радиолизе ПС и объясняет характер накопления

активных частиц. Другой случай подобной конкуренции наблюдался при низкотемпературном радиолизе ПЭ с КВЦ, где даже при небольших дозах значительная часть двойных связей возникает первоначально вблизи дефектов радиационного происхождения – карбониевых ионов [96]. Специфический вариант такого же эффекта обнаруживается для микрогетерогенных бутадиен-стирольных блок-сополимеров: конкуренция за электроны между структурными ловушками в микродоменах ПС и аллильными радикалами, возникающими в микродоменах ПБ. В общем случае роль радиационных дефектов тем больше, чем выше степень организации и совершенство структуры полимера. Это обстоятельство также нужно учитывать при рассмотрении селективности радиационно-химических процессов.

Можно заключить, что в настоящее время отсутствует возможность создания количественной теории селективности радиационно-химических процессов в твердых углеводородных полимерах вследствие чрезвычайной сложности этой проблемы. Однако уже сегодня можно говорить о новом уровне понимания природы селективных эффектов, который открывает широкие возможности для реализации новых подходов в области использования ионизирующего излучения для избирательного модифицирования полимерных материалов.

Авторы считают своим долгом отметить, что развитие изложенных в обзоре представлений о селективности радиационно-химических процессов в значительной мере связано с экспериментальными исследованиями последних лет, в которых принимали участие С.М. Борзов, А.А. Зезин и Е.А. Улюкина.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сайтоу О. // Радиационная химия макромолекул / Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978. С. 205.
2. Kimura K., Ogawa M., Matsui M., Karasawa T., Ima-mura M., Tabata M., Oshima K. // J. Chem. Phys. 1975. V. 63. № 5. P. 1797.
3. Gillbro A., Lund A. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. № 5. P. 625.
4. Chappas W.J., Silverman J. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 16. № 6. P. 437.
5. Ichikawa T., Yoshida H. // J. Phys. Chem. 1992. V. 96. № 19. P. 7661.
6. Партидж Р. // Радиационная химия макромолекул / Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978. С. 26.
7. Tagawa S., Hayashi N., Yoshida Y., Washio M., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. № 4. P. 503.
8. Tagawa S. Radiation Effects on Polymers / Ed. by Clough R.L., Shalaby S.W. // ACS Symposium Series. V. 475. Washington: D.C., 1991. P. 2.
9. Каплан И.Г., Митерев А.М. // Химия высоких энергий. 1985. Т. 19. № 3. С. 208.
10. Ausloos P. // Radiat. Phys. Chem. 1982. V. 20. № 1. P. 87.
11. Житнева Г.П., Пшежецкий С.Я. // Физическая химия: Современные проблемы / Под ред. Колотыркина Я.М. М.: Химия, 1980. С. 85.
12. Shida T., Kato T. // Chem. Phys. Lett. 1979. V. 68. № 1. P. 106.
13. Symons M.C.R. // Chem. Soc. Rev. 1984. V. 13. № 4. P. 393.
14. Белевский В.Н., Белопушкин С.И., Фельдман В.И. // Докл. АН СССР. 1990. Т. 310. № 4. С. 897.
15. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словакотова Н.А. // Хим. физика. 1986. Т. 5. № 4. С. 510.
16. Iwasaki M., Toriyama K., Nunome K. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 103. № 12. P. 3591.
17. Ceulemans J., Crauwels M., Strobbe M. // J. Molec. Struct. 1982. V. 80. P. 135.
18. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 15. P. 4496.
19. Qin X.-Z., Trifunac A.D. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 11. P. 4751.
20. Qin X.-Z., Trifunac A.D. // J. Phys. Chem. 1990. V. 94. № 7. P. 3188.
21. Радиационная химия углеводородов / Под ред. Фельдиака Г. М.: Атомиздат, 1985.
22. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Am. Chem. Soc. 1981. V. 85. № 15. P. 2149.
23. Wang J.T., Williams F. // Chem. Phys. Lett. 1981. V. 82. № 1. P. 177.
24. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Chem. Phys. 1982. V. 77. № 12. P. 5891.
25. Lund A., Lindgren M., Dolivo G., Tabata M. // Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 26. № 5. P. 491.
26. Lindgren M., Lund A., Dolivo G. // Chem. Phys. 1985. V. 99. № 1. P. 103.
27. Dolivo G., Lund A. // Z. Naturforsch. A. 1985. V. 40. P. 52.
28. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Phys. Chem. 1986. V. 90. № 26. P. 6836.
29. Iwasaki M., Toriyama K., Nunome K. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 21. № 1/2. P. 147.
30. Luyckx G., Ceulemans J. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1991. V. 87. № 21. P. 3499.
31. Stienlet D., Ceulemans J. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1992. № 9. P. 1449.
32. Iwasaki M., Toriyama K., Fukaya M., Muto H., Nunome K. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 24. P. 5278.
33. Nunome K., Muto H., Toriyama K., Iwasaki M. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. № 3. P. 542.
34. Toriyama K., Muto H., Nunome K., Fukaya M., Iwasaki M. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 1041.
35. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словакотова Н.А. // Хим. физика. 1987. Т. 6. № 4. С. 477.
36. Feldman V.I., Borzov S.M., Sukhov F.F., Slovokhotova N.A. // 10th European Symp. Polymer Spectroscopy. St.-Pbg., 1992. P. C13.
37. Wang H.Y., Willard J.E. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 7. P. 2964.

38. Улюкина Е.А., Фельдман В.И., Словохотова Н.А., Сухов Ф.Ф. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 67. № 3. С. 474.
39. Mehnert R., Brede O., Cserp Gy. // Radiochem. Radioanal. Lett. 1981. V. 47. № 3. P. 173.
40. Shida T., Egawa Y., Kubodera H., Kato T. // J. Chem. Phys. 1980. V. 73. № 12. P. 5963.
41. Shiotani M., Nagata Y., Sohma J. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 18. P. 4078.
42. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // Chem. Phys. Lett. 1984. V. 107. № 1. P. 86.
43. Belville D.J., Bauld N.L. // J. Am. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 1. P. 294.
44. Fujisawa J., Sato S., Shimokoshi K., Shida T. // J. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 25. P. 5481.
45. Sjökvist L., Shiotani M., Lund A. // Chem. Phys. 1990. V. 141. № 2/3. P. 417.
46. Улюкина Е.А., Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. 1990. Т. 9. № 8. С. 1053.
47. Фельдман В.И., Улюкина Е.А., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. 1993. Т. 12. № 12. С. 1613.
48. Улюкина Е.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1991.
49. Фельдман В.И., Улюкина Е.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28.
50. Fujisawa J., Sato S., Shimokoshi K. // Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 29. № 5. P. 393.
51. Smith D.R., Okenka F., Pierroni J.J. // Canad. J. Chem. 1967. V. 45. № 8. P. 833.
52. Рогинский В.А., Пищежецкий С.Я. // Химия высоких энергий. 1970. Т. 4. № 3. С. 240.
53. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Хим. физика. 1992. Т. 11. № 1. С. 99.
54. Борзов С.М., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 2. С. 128.
55. Кузьминский А.С., Федосеева Т.С., Махлис Ф.А. // Радиационная химия полимеров / Под ред. Каргина В.А. М.: Наука, 1973. С. 306.
56. Böhm I. // Rubber Chem. Technol. 1982. V. 55. № 3. P. 575.
57. Козлов В.Т., Тарасова З.Н. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 5. С. 943.
58. Umez K., Shimada S., Kashiwabara H., Sohma J. // Rep. Progr. Polym. Phys. Japan. 1968. V. 11. P. 475.
59. Basheer R., Dole M. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 1053.
60. Фельдман В.И., Зезин А.А., Тихомиров В.С., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1405.
61. Зезин А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1992.
62. Owczarczyk A., Stachowicz W. // Radiat. Phys. Chem. 1977. V. 10. № 5/6. P. 319.
63. Зигмунт М.М., Ильичева З.Ф., Шапиро Б.И., Дегтева Н.А., Словохотова Н.А. // Химия высоких энергий. 1979. Т. 13. № 5. С. 416.
64. Козлов В.Т., Капунов М.Я., Тарасова З.Н., Догадкин Б.А. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 5. С. 987.
65. Edlund O., Kinell P.-O., Lund A., Shimizu A. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 9. P. 3679.
66. Iwasaki M., Toriyama K., Nunome K. // J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983. № 6. P. 320.
67. Tabata M., Lund A. // Z. Naturforsch. A. 1983. V. 38. P. 428.
68. Ramakrishna Rao D.N., Chandra H., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1984. № 7. P. 1205.
69. Ramakrishna Rao D.N., Symons M.C.R. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1985. № 7. P. 991.
70. Krusic P.J., Kochi J.K. // J. Am. Chem. Soc. 1968. V. 90. № 25. P. 7155.
71. Ohnishi S., Tanei T., Nitta I. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 10. P. 2402.
72. Алфимов М.В., Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 2. С. 268.
73. Чернова И.К., Голиков В.П., Лещенко С.С., Муромцев В.И., Карпов В.Л. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 4. С. 342.
74. Чернова И.К., Лещенко С.С., Голиков В.П., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2175.
75. Basheer R., Dole M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1984. V. 22. № 8. P. 1313.
76. Зезин А.А., Фельдман В.И., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 2.
77. Нагамов Н.А., Сивохин В.С., Батрак Г.В., Ефимов А.А., Минскер К.С. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 7. С. 505.
78. Washio M., Tagawa S., Tabata Y. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 21. № 1/2. P. 239.
79. Tagawa S. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 27. № 6. P. 455.
80. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 192.
81. Tabata Y., Tagawa S., Washio M. Materials for Micro-lithography / Ed. by Thompson L.F., Willson C.G., Frechet J.M.J. // ACS Symposium Series. V. 266. Washington: D.C., 1984. P. 151.
82. Golub M.A., Stephens C.L., Brash J.L. // J. Chem. Phys. 1966. V. 45. № 5. P. 1503.
83. Барлтроп Дж., Коул Дж. // Возбужденные состояния в органической химии. М.: Мир, 1978. С. 275.
84. Франкевич Е.Л. // Успехи химии. 1966. Т. 35. № 7. С. 1161.
85. Сухов Ф.Ф., Ильичева З.Ф., Тихомиров В.С., Словохотова Н.А. // Тез. докл. Всесоюз. конф. по теор. и прикл. радиационной химии. Обнинск, 1984. С. 350.
86. Baranova I.A., Feldman V.I., Belevskii V.N. // J. Radioanal. Nucl. Chem., Lett. 1988. V. 126. № 1. P. 39.
87. Nara S., Kashiwabara H., Sohma J. // J. Polym. Sci. A-2. 1967. V. 5. № 5. P. 929.
88. Nara S., Kashiwabara H., Sohma J. // J. Polym. Sci. A-2. 1968. V. 6. № 8. P. 1435.
89. Доул М. // Радиационная химия макромолекул / Под ред. Доула М. М.: Атомиздат, 1978. С. 306.

90. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Пицежецкий С.Я. // Макрорадикалы. М.: Химия, 1980. С. 177.
91. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. 1988. Т. 7. № 6. С. 781.
92. Фельдман В.И., Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Хим. физика. 1989. Т. 8. № 7. С. 949.
93. Антонова Е.Д., Ахвledиани И.Г., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. Б. 1976. Т. 18. № 11. С. 806.
94. Hashimoto T., Ogita K., Umemoto S., Sakai T. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 8. P. 1347.
95. Hori Y., Kitahara T., Kashiwabara H. // Radiat. Phys. Chem. 1982. V. 19. № 1. P. 23.
96. Сухов Ф.Ф., Фельдман В.И., Борзов С.М., Словохотова Н.А. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 10. С. 2213.
97. Shimada S., Hori Y., Kashiwabara H. // Polymer. 1977. V. 18. № 1. P. 25.
98. Feldman V.I., Sukhov F.F., Slovokhotova N.A., Zubov Yu.A. // Europhys. Conf. Abstr. 1992. V. 16D. P. 210; Int. J. Polymeric Mater. 1993 (in press).
99. Iwasaki M., Toriyama K., Muto H., Nunome K. // Chem. Phys. Lett. 1976. V. 39. № 1. P. 90.
100. Iwasaki M., Toriyama K., Muto H., Nunome K. // J. Chem. Phys. 1976. V. 65. № 2. P. 596.
101. Papir J.S., Baer E. // J. Appl. Phys. 1971. V. 49. № 12. P. 4667.
102. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флеров В.Н. // Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. С. 120.
103. Frank W., Wilke W. // Colloid. Polym. Sci. 1981. V. 259. № 8. P. 797.
104. Frank W., Schmidt H., Wulf W.J. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 61. P. 317.
105. Аулов В.А. // Докл. АН СССР. 1987. Т. 293. № 1. С. 105.
106. Johnson D.R., Wen W.J., Dole M. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. № 18. P. 2174.
107. Wen W.Y., Johnson D.R., Dole M. // Macromolecules. 1974. V. 7. № 2. P. 199.
108. Борзов С.М., Сухов Ф.Ф., Словохотова Н.А. // Химия высоких энергий. 1984. Т. 18. № 1. С. 15.
109. Hama Y., Hamanaka K., Horiuchi T. // Radiat. Phys. Chem. 1979. V. 13. № 1. P. 13.
110. Chappas W.J., Silverman J. // Radiat. Phys. Chem. 1980. V. 16. № 6. P. 431.
111. Bartos J., Tino J. // Polymer. 1986. V. 27. № 2. P. 281.
112. Бучаченко А.Л., Эмануэль Н.М. Химическая физика старения и стабилизации полимеров. М.: Наука, 1982.
113. Samuels S., Wilkens F. // Polym. Eng. Sci. 1973. V. 13. № 4. P. 280.
114. Туторский И.А., Кондратьев А.Н., Шаталов В.П., Финкель Э.Э. // Каучук и резина. 1973. № 11. С. 134.
115. Basheer R., Dole M. // Makromolek. Chem. 1982. B. 183. № 9. S. 2141.
116. Basheer R., Dole M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 1. P. 111.
117. Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н., Изюмников А.Л., Клинишонт Э.Р. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 1. С. 147.
118. Больбит Н.М., Корнеев Ю.Н. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 4. С. 799.
119. Zezin A.A., Feldman V.I., Sukhov F.F. // 10th European Symp. Polymer Spectroscopy. St.-Pbg. 1992. P. C14.
120. Miyazaki T., Yamamoto M. // Radiat. Phys. Chem. 1977. V. 10. № 4. P. 247

Selectivity of Radiation-Induced Chemical Processes in Low- and High-Molecular-Mass Hydrocarbons

V. I. Feldman, F. F. Sukhov, and N. A. Slovokhotova

Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The factors determining the selectivity of radiation induced processes in solid hydrocarbons of various classes and related polymers are reviewed. Special attention is paid to the recent experimental results. The following aspects of the problem of selectivity are considered: 1) localization of primary radiation-induced effects at the level of specific links and chemical bonds; 2) effect of molecular dynamics on the selectivity of the reactions of active species in irradiated polymers; 3) specific features of radiation induced processes in microheterogeneous bicomponent polymer systems (with the example of styrene-butadiene block-copolymers). It is concluded that the selectivity of primary bond scission in hydrocarbons and polymers correlates with the structure of the corresponding ionized molecules (radical cations) and appears to be determined by conformations and molecular interactions. Local radical reactions in irradiated polymers, which occur under the conditions of inhomogeneous spatial distribution of active species at low temperatures, are found to be rather specific from the viewpoint of mechanism and reaction products. These processes are very sensitive to small-scale molecular motion. In microheterogeneous polymer systems, in addition to the processes occurring independently in separate microphases, one has to take into account the possibilities of charge and excitation transfer in the interface region and of the interphase migration of active species.