

УДК 541(64+515+15)

МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ НЕЙТРАЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ И РОЛЬ ИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ПОЛИСТИРОЛА¹

© 1994 г. А. А. Зезин, В. И. Фельдман, Ф. Ф. Сухов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова

103064 Москва, ул. Обуха, 10

Поступила в редакцию 14.07.93 г.

С помощью ЭПР-спектроскопии и компьютерного моделирования спектров проведен качественный и количественный анализ накопления парамагнитных частиц при низкотемпературном радиолизе ПС в диапазоне доз до 130 кГр. Показано, что в области малых доз основными парамагнитными продуктами радиолиза являются стабилизированные электроны и замещенные бензильные радикалы, возникающие в результате реакций первичных катион-радикалов ПС. С ростом дозы накапливаются радикалы циклогексадиенильного типа, образующиеся во вторичных реакциях ионов. Предложен механизм радиолиза ПС, удовлетворяющий условию материального баланса активных частиц.

Развитие технологий получения новых полимерных материалов стимулировало появление работ, посвященных радиационному модифицированию ПС и его производных. Основным направлением исследований в этой области является поиск путей повышения эффективности радиационного сшивания ПС [1] и создания на основе производных ПС материалов для микролитографии [2]. Для решения подобных задач необходимо понимание механизма радиационно-химических процессов, протекающих в ПС.

Несмотря на то что механизм радиолиза ПС достаточно интенсивно исследовали методом ЭПР-спектроскопии [3 - 9], идентификация ряда парамагнитных частиц остается дискуссионной. До сих пор не предложен механизм радиолиза, удовлетворяющий условию материального баланса. При низкотемпературном радиолизе ПС наряду с нейтральными радикалами образуются заряженные парамагнитные частицы, которые преобладают при малых (около 10 кГр) дозах [4, 5]. В области доз выше 100 кГр в основном были идентифицированы циклогексадиенильные радикалы [4]. Механизмы процессов накопления парамагнитных частиц в промежуточной области доз (10 - 100 кГр) практически не изучены. Между тем подробное рассмотрение состава парамагнитных частиц, стабилизирующихся в этой области доз, может дать существенную информацию о характере реакций первичных активных частиц, образующихся в ПС, и в конечном итоге о механизме радиолиза этого полимера.

В настоящей работе проведен качественный и количественный анализ накопления заряженных

¹Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-04-4686).

и нейтральных парамагнитных частиц, стабилизирующихся в облученном при 77 К ПС в области доз 6 - 130 кГр.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ПС марки ПСМД-Э. Облучение проводили в ампулах из стекла марки СК-4Б на γ -установке ^{60}Co при 77 К. Дозу облучения варьировали от 6 до 130 кГр при мощности дозы 60 кГр/ч.

Методика эксперимента подробно описана ранее [10]. Спектры ЭПР регистрировали при 77 К на радиоспектрометре Х-диапазона с ВЧ-модуляцией 100 кГц.

Моделирование спектров проводили с использованием оригинальной программы, которая позволяла получать модельные спектры смесей, содержащие до трех радикалов, с варьированием ширины и формы линии, доли компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ЭПР полистирола, облученного при 77 К дозами 11 и 91 кГр. Они состоят из относительно узкого синглета ($\Delta H = 1.45$ мТл) и более широкой составляющей. Аналогичный спектр наблюдали ранее в ряде работ [4 - 7].

Относительно узкий синглет обычно относят к отрицательно заряженным парамагнитным частицам (анион-радикалам [4, 5] или стабилизированным электронам [7]). Ряд характерных особенностей поведения этих частиц, на наш взгляд, свидетельствует в пользу стабилизированных электронов [10].

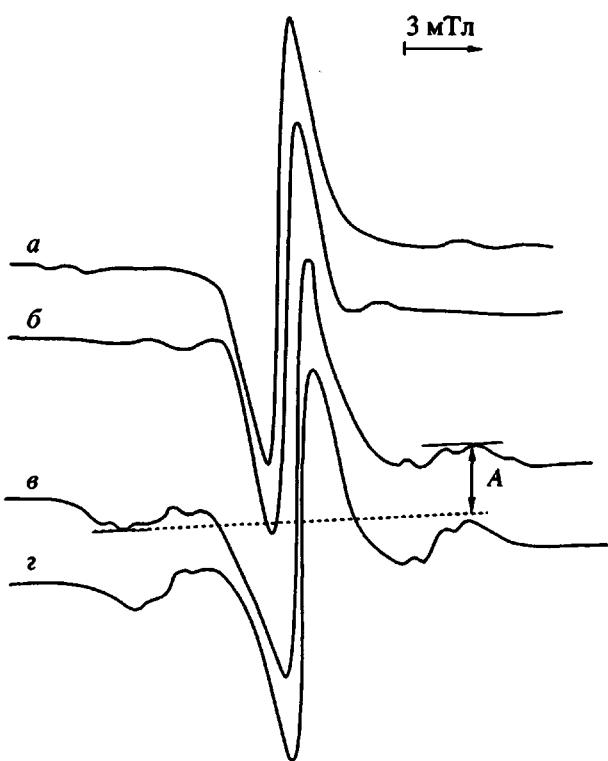


Рис. 1. Спектры ЭПР полистирола, облученного при 77 К до дозы 11 (а) и 91 кГр (в), а также модельные спектры, полученные сложением равных интегральных долей спектра бензильных радикалов и синглета шириной 1.45 мТл (б) и сложением спектров бензильных, циклогексадиенильных радикалов и синглета шириной 1.45 мТл с интегральными долями 0.5, 0.3 и 0.2 соответственно (г). Параметры модельных спектров бензильных и циклогексадиенильных радикалов приведены в тексте.

При дозе более 30 кГр в спектре облученного ПС становится хорошо заметна широкая составляющая, а при дозе 91 кГр отчетливо фиксируется мультиплетный спектр нейтральных радикалов (рис. 1). Как уже отмечалось, спектр ЭПР, наблюдавшийся в ПС, облученном большими дозами (>100 кГр) при 77 К, как правило, приписывали исключительно радикалам циклогексадиенильного типа [4, 11]. Такое отнесение сталкивается с проблемой материального баланса частиц. Действительно, независимо от механизма образования радикалы циклогексадиенильного типа формально представляют собой продукты присоединения атома водорода к бензольному кольцу. Следовательно, их образование должно сопровождаться возникновением эквивалентного количества продуктов отрыва атомов водорода (радикалов бензильного, фенильного или алкильного типа). Для преодоления этого противоречия в работе [4] было выдвинуто предположение, что рекомбинация замещенных бензильных радикалов протекает достаточно эффективно при 77 К до момента измерения. Такая реакция в жесткой матрице ПС представляется, однако, совершенно невероятной как по структурным, так и по кинетическим соображениям.

Согласно работе [12], радикалы фенильного типа в жестких неупорядоченных матрицах дают в спектрах ЭПР анизотропные плохо разрешенные сигналы сравнительно небольшой протяженности. Анализ спектров ЭПР облученного различными дозами ПС показывает, что подобные радикалы в заметных количествах не стабилизируются. В работе [13] сообщалось об образовании радикалов алкильного типа (продуктов отрыва атома водорода от метиленовой группы главной цепи) при разогреве облученных образцов ПС. Однако каких-либо свидетельств образования подобных радикалов при низкой температуре получено не было.

Спектр радикалов циклогексадиенильного типа в ПС представляет собой триплет триплетов (константы СТС $a_H(2H) = 4.7$ мТл, $a_H(3H) = -1.0$ мТл) [11]. Такой мультиплет (наряду с синглетом стабилизированных электронов) действительно отчетливо наблюдается в спектрах ПС, облученного дозами 50 кГр и более (рис. 1). Однако детальный анализ спектра показывает, что в действительности в нем присутствуют также сигналы других парамагнитных частиц с достаточно широкими линиями, причем их вклад может быть значительным.

Для интерпретации спектра необходимо рассмотреть возможную структуру замещенных бензильных радикалов, образования которых следует ожидать из условия материального баланса. Как уже отмечалось, радикалы бензильного типа не были ранее обнаружены при низкотемпературном радиолизе ПС. Имеющиеся данные о структуре и параметрах СТС этих радикалов про-

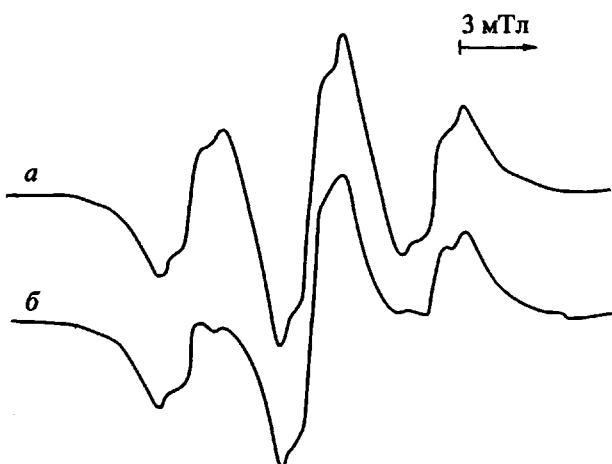


Рис. 2. Модельный спектр циклогексадиенильных радикалов (а); сумма равных интегральных долей модельных спектров циклогексадиенильных и бензильных радикалов (б). Параметры спектров приведены в тексте.

тиворечивы. В ранних работах [8, 9] бензильным радикалам приписывали триплет с расщеплением около 2.0 мТл, наблюдавшийся в ПС, облученном при комнатной температуре. С другой стороны, при УФ-фотолизе замороженных растворов ПС при 88 К наблюдали септетный спектр с расщеплением между компонентами 1.8 - 1.9 мТл, который также был приписан радикалам $-\text{CH}_2\text{C}^{\bullet}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{CH}_2-$ [14]. Однако параметры СТС, полученные в работе [14], не могут относиться к π -электронным радикалам такого строения. В работе [15] к замещенным бензильным радикалам был отнесен квинтет квартетов с расщеплениями 2.0 и 0.5 мТл соответственно, зафиксированный при УФ-фотолизе твердого ПС при 77 К.

В принципе бензильные радикалы принадлежат к числу классических π -электронных систем. Для радикала $\text{C}_6\text{H}_5\dot{\text{C}}\text{H}_2$ экспериментальные и расчетные данные дают величины спиновой плотности 0.57 на углеродном атоме метиленовой группы и 0.14 на одном *пара*- и двух *ортопротонов* фенильного кольца (без учета знака) [16]. Параметры СТС этого радикала, полученного из толуола [12], хорошо согласуются с таким распределением спиновой плотности. Расщепление на β -протонах в плоских π -электронных радикалах обусловлено сверхсопряжением и определяется конформацией в согласии с известным соотношением $a_{\beta}^{\text{H}} = b\rho_{\alpha}\cos^2\theta$ (так называемое правило $\cos^2\theta$), где $b = 5.85$ мТл [12], ρ_{α} – спиновая плотность на α -углеродном атоме, θ – диэдralный угол между $\text{C}_{\beta}-\text{H}$ -связью и осью орбитали неспаренного электрона. Для замещенных бензильных радикалов ($\rho_{\alpha} = 0.57$) это соотношение имеет вид $a_{\beta}^{\text{H}} = 3.3 \cos^2\theta$ (величина расщепления в мТл). При условии эквивалентности β -протонов в фрагменте цепи $-\text{CH}_2-\text{C}^{\bullet}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2$ – диэдralные углы для всех четырех протонов метиленовых групп составляют 30° и, следовательно, $a_{\beta}^{\text{H}} = 2.5$ мТл. Спектры ЭПР радикалов бензильного типа в реальном полимере могут иметь значительную ширину линии вследствие конформационной дисперсии. В то же время спектр радикалов циклогексадиенильного типа не зависит от конформации цепи, и для них ширина линии может быть меньше.

На рис. 2 приведены модельные спектры ЭПР циклогексадиенильных радикалов и смеси, содержащей равные количества бензильных и циклогексадиенильных радикалов. Спектры, полученные с использованием констант СТС, указанных выше, и ширины линии 0.8 и 1.15 мТл соответственно для радикалов бензильного и циклогексадиенильного типа. Спектр смеси радикалов значительно лучше согласуется с экспериментальным спектром, представленным на рис. 1

(спектр ν), чем спектр радикалов циклогексадиенильного типа. Отметим, что спектр, очень близкий к приведенному на рис. 2 спектру смеси радикалов, наблюдали ранее в работах [4, 11] для ПС, облученного значительными дозами (до 1 МГр), т.е. в условиях практически полного отсутствия стабилизированных электронов. В упомянутых работах этот спектр приписывали исключительно циклогексадиенильным радикалам, однако легко видеть, что в действительности его следует приписать смеси эквивалентных количеств радикалов бензильного и циклогексадиенильного типа в соответствии с условием материального баланса частиц.

Спектры ПС, облученного малыми дозами (до 100 кГр), как уже отмечалось, содержат кроме вклада нейтральных радикалов вклад стабилизированных электронов. Относительный вклад парамагнитных частиц в спектр ПС существенно изменяется в процессе их накопления по мере роста дозы. Для полукачественной иллюстрации этого вывода, имеющего большое значение для интерпретации механизма радиолиза, можно воспользоваться зависимостью условных параметров спектра от дозы. На рис. 3 представлены зависимости от дозы приведенных к дозе интенсивностей синглета стабилизированных электронов и амплитуды A широкой составляющей спектра, измеренной, как показано на рис. 1, между точками максимума и минимума крайних компонент спектра циклогексадиенильных радикалов. Хорошо видно, что в интервале доз 10 - 100 кГр приведенная к дозе интенсивность пика стабилизированных электронов уменьшается в несколько раз, в то время как приведенная к дозе величина A при этом постепенно растет.

Параметр A характеризует в основном поведение циклогексадиенильных радикалов (дифференциальная интенсивность сигнала бензильных радикалов в указанных точках незначительна). Поэтому можно утверждать, что увеличение A с ростом дозы происходит вследствие образования циклогексадиенильных радикалов во вторичных реакциях активных частиц, протекающих все более эффективно по мере роста дозы.

На рис. 4 показана зависимость суммарной концентрации парамагнитных частиц в ПС от дозы. При дозе, большей 20 кГр, эта зависимость становится существенно нелинейной, что свидетельствует о протекании бимолекулярной гибели первичных парамагнитных частиц. В частности, это может свидетельствовать о гибели электронов в реакциях с нейтральными радикалами.

Представленные данные позволяют сделать некоторые предположения о механизме радиолиза ПС. Анализ спектров показывает, что в области доз (до 15 кГр), в которой концентрация парамагнитных частиц линейно растет с дозой, около 50% интегрального вклада составляют стабилизированные электроны. Согласно условию мате-

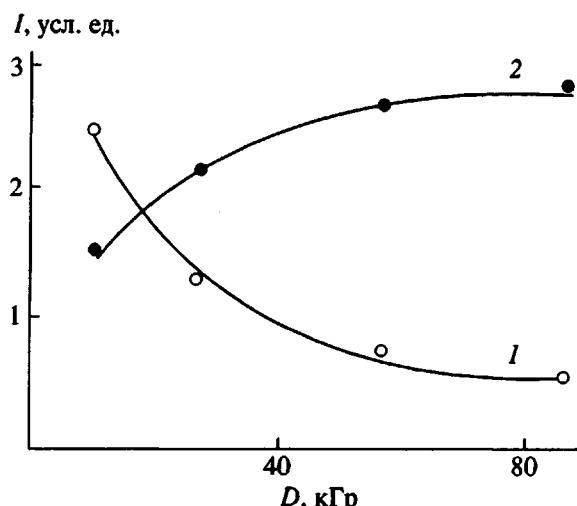


Рис. 3. Приведенные к дозе относительные интенсивности *I* сигналов ЭПР стабилизированных электронов (1) и циклогексадиенильных радикалов (2) в зависимости от дозы *D*.

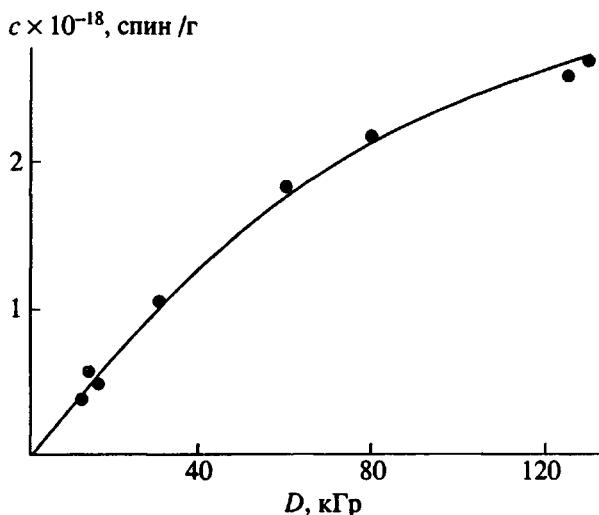
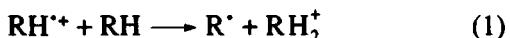


Рис. 4. Зависимость суммарной концентрации *c* парамагнитных частиц в облученном при 77 К ПС от дозы *D*.

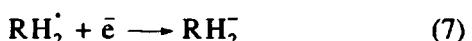
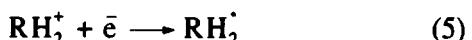
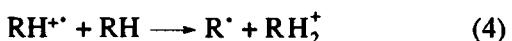
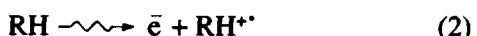
риального баланса, образование отрицательно заряженных парамагнитных частиц должно сопровождаться образованием эквивалентного количества катион-радикалов. Однако в спектрах ЭПР не наблюдаются сигналы этих частиц. В работе [10] высказано предположение о гибели образующихся катион-радикалов в результате ион-молекулярной реакции



На рис. 1 приведен модельный спектр, полученный сложением равных интегральных долей спектра бензильных радикалов и синглета стабилизированных электронов. Спектр бензильных

радикалов представляет собой широкий сигнал с малой интенсивностью на фоне относительно узкого синглета. Качественно такой же вид имеет и показанный на том же рисунке экспериментальный спектр образца, облученного дозой 11 кГр.

Учет реакции (1) позволяет представить общую схему радиолиза ПС, в целом удовлетворяющую условию материального баланса



Реакция (5) дает возможность качественно объяснить характер кривой накопления для циклогексадиенильных радикалов (рис. 3). Вероятность этого процесса должна возрастать по мере накопления ионов RH_2^+ с увеличением дозы. Для объяснения нелинейности суммарной кривой накопления парамагнитных частиц необходимо предположить также повышение эффективности захвата электронов радикалами бензильного типа (6) с ростом дозы. Подобные процессы действительно наблюдаются при радиолизе низкомолекулярных органических стекол [17, 18] и полимеров [19]. Реакция (7) аналогична реакции (6), однако ее значение при небольших дозах, по-видимому, существенно меньше, поскольку образование циклогексадиенильных радикалов само по себе является вторичным процессом. Отметим, что в принципе следует ожидать сопоставимой вероятности гибели электронов в реакциях (5) и (6),

так как ионы RH_2^+ и радикалы R^\cdot (бензильного типа) образуются по реакции (4) в эквивалентных количествах.

С ростом дозы облучения в спектре, как уже отмечалось, становится заметным вклад циклогексадиенильных радикалов. Одновременно снижается относительная концентрация стабилизированных электронов. На рис. 1 экспериментальному спектру ПС, облученного до дозы 91 кГр, соответствует модельный спектр, полученный сложением спектров бензильных, циклогексадиенильных радикалов и стабилизированных электронов, интегральные доли которых составляют 0.5, 0.3 и 0.2 соответственно. Модельный спектр достаточно хорошо воспроизводит особенности экспериментального спектра. Небольшие различия центральной части этих спектров можно объяснить анизотропией реальных сигналов циклогексадиенильных радикалов.

Суммарный радиационно-химический выход парамагнитных частиц, определенный на начальном линейном участке кривых накопления, составляет 0.58 ± 0.1 частиц/100 эВ. В литературе встречаются существенно более низкие величины суммарного выхода парамагнитных частиц при радиолизе ПС. Это может быть следствием использования сравнительно больших доз, что приводит к некорректному выделению начальных участков кривых накопления. Другими возможными причинами ошибок являются использование относительно высоких уровней СВЧ-мощности (напомним, что сигнал стабилизированных электронов легко насыщается) и случайная засветка образцов до момента измерения.

Полученная в настоящей работе величина суммарного выхода парамагнитных частиц не только не является завышенной, но, возможно, даже несколько занижена вследствие трудности учета интегрального вклада замещенных бензильных радикалов в области малых доз.

Таким образом, полученные результаты показывают, что процессы с участием первичных ионных частиц играют основную роль в образовании нейтральных радикалов при облучении ПС. При малых поглощенных дозах отрицательно заряженные парамагнитные частицы непосредственно стабилизируются в матрице ПС, а положительно заряженные частицы (катион-радикалы), по-видимому, дают бензильные радикалы в результате ион-молекулярной реакции. Из условия материального баланса следует, что вклад возбужденных состояний в образование наблюдаемых парамагнитных частиц в этой области доз незначителен. С увеличением дозы возрастает значение вторичных реакций, приводящих к образованию радикалов циклогексадиенильного типа и гибели части бензильных радикалов в реакциях с электронами. Как показано в работе [20], выход парамагнитных частиц в облученном при 77 К ПС возрастает в несколько раз в присутствии даже небольших количеств (менее 1 мол. %) хлороформа, который является эффективным акцептором электронов. Этот результат также можно рассматривать как свидетельство ионного механизма образования радикалов при радиолизе ПС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez D., Burillo G. Radiation Effects on Polymers / Ed. by Clough R.L., Shalaby S.W. ACS Symposium Series. V. 475. Washington: D.C., 1991. P. 262.
2. 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.
3. Shields H.W., Ard W.B., Gordy W. // Bull. Am. Phys. Soc. 1957. V. 2. № 1. P. 227.
4. Чернова И.К., Лещенко С.С., Голиков В.П., Карпов В.Л. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 10. С. 2175.
5. Алфимов М.В., Никольский В.Г., Бубен Н.Я. // Кинетика и катализ. 1964. Т. 5. № 2. С. 268.
6. Чернова И.К., Голиков В.П., Лещенко С.С., Муромцев В.И., Карпов В.Л. // Химия высоких энергий. 1974. Т. 8. № 4. С. 342.
7. Basheer R., Dole M. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. 1983. V. 21. № 7. P. 111.
8. Антуфьев В.И., Докукина А.Ф., Вотинов М.П., Сунцев Е.В., Болдырев А.Г. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 3. С. 380.
9. Verma G.S.P., Peterlin A. // J. Polym. Sci. B. 1969. V. 7. № 8. P. 587.
10. Фельдман В.И., Зезин А.А., Тихомиров В.С., Сухов Ф.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1405.
11. Ohnishi S., Tanei T., Nitta I. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. № 10. P. 2403.
12. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972.
13. Kellman R., Hill D.T.G., Hunter D.S., O'Donnell J.H., Pomery P.J. Radiation Effects on Polymers / Ed. by Clough R.L., Shalaby S.W. ACS Symposium Series. V. 475. Washington: D.C., 1991. P. 119.
14. Cozzens R.F., Moniz W.B., Fox R.B. // J. Chem. Phys. 1968. V. 48. № 2. P. 581.
15. Kuzina S.I., Mikhailov A.I., Gol'danskii V.I. // Int. J. Radiat. Phys. Chem. 1976. V. 8. № 4. P. 503.
16. Вертиц Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975.
17. Lin D.P., Willard J.E. // J. Phys. Chem. 1974. V. 78. № 11. P. 1135.
18. Баранова И.А., Фельдман В.И., Белевский В.Н. // Химия высоких энергий. 1986. Т. 20. № 5. С. 387.
19. Радиационная химия макромолекул / Под ред. Додула М. М.: Атомиздат, 1978. С. 159.
20. Зезин А.А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л.Я. Карпова, 1991.

The Mechanism of Formation of Neutral Radicals and the Role of Ionic Processes in the Radiolysis of Polystyrene

A. A. Zezin, V. I. Fel'dman, and F. F. Sukhov

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

Abstract – Qualitative and quantitative analysis of accumulation of paramagnetic species upon low-temperature radiolysis of polystyrene at total doses up to 130 kGy was carried out by means of ESR spectroscopy and computer simulation. It was concluded that at small doses trapped electrons and benzyl substituted radicals resulted from the reactions of primary radical cations of polystyrene were the principal paramagnetic species. With increasing the absorbed dose the built-up of cyclohexadienyl type radicals due to secondary ionic reactions is observed. The mechanism of polystyrene radiolysis is proposed which is consistent with the requirements of balance of active species.