

КАТИОН-РАДИКАЛЫ В ОБЛУЧЕННЫХ ТВЕРДЫХ
n-АЛКАНАХ И ПОЛИЭТИЛЕНЕ

© 2017 г. В. И. Боровков*, академик РАН Ю. Н. Молин

Поступило 07.11.2016 г.

Для регистрации и идентификации катион-радикалов, возникающих на самых ранних стадиях после импульса облучения полиэтилена и трикозана в твердой фазе, применен метод времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар. Из анализа кривых ВМЭ получены значения ширины неразрешенных спектров ЭПР катион-радикалов и оценены их *g*-факторы. Полученные результаты показывают, что в полиэтилене, в отличие от *n*-алканов, первичные катион-радикалы за время порядка 1 нс или быстрее локализуются на химических дефектах полимерной цепи.

DOI: 10.7868/S0869565217080138

Известно, что в основном состоянии катион-радикалов (КР) нормальных алканов, возникающих под действием ионизирующей радиации, неспаренный электрон делокализован вдоль углеродной цепи по системе сигма-связей. Поэтому протяженность (второй момент) их спектров ЭПР уменьшается с ростом длины цепочки алкана как в низкотемпературных матрицах [1, 2], так и в растворах [3, 4]. При этом время жизни КР алканов в растворах составляет по меньшей мере десятки наносекунд и возрастает с длиной цепи [3–6].

Можно было бы ожидать, что в линейных алифатических полимерах, таких как полиэтилен, первичные КР имеют характерное время жизни того же порядка, что и в достаточно длинных *n*-алканах, а их спектры ЭПР характеризуются чрезвычайно малой шириной из-за делокализации неспаренного электрона по обширным фрагментам полимерной цепи. Однако, несмотря на многочисленные исследования, в литературе отсутствуют сведения о сигналах ЭПР, которые можно было бы приписать катион-радикалам, непосредственно сформировавшимся в результате ионизации полиэтилена, даже при низких температурах. В то же время регистрация и идентификация КР, возникающих на самых ранних стадиях после импульса облучения полиэтилена, была бы очень

важна для построения модели радиационно-иницированных процессов в этом практически важном полимере.

Для регистрации короткоживущих КР, образующихся при облучении полиэтилена, мы применили метод времяразрешенного магнитного эффекта (ВМЭ) в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар [7]. Этот подход часто оказывается более чувствительным к короткоживущим ион-радикалам, чем оптически детектируемый ЭПР, который, в свою очередь, значительно превосходит по чувствительности традиционный метод ЭПР. Достоинством метода ВМЭ является возможность определять вторые моменты спектров ЭПР партнеров пары по положению максимумов на кривых ВМЭ даже при времени жизни ион-радикалов в единицы наносекунд [8].

Для генерации ион-радикальных пар полиэтилен, допированный пердейтерированным *para*-терфенилом (*p*ТР), который одновременно служил и люминофором, и акцептором электрона, облучали рентгеновскими импульсами длительностью около 1 нс. По аналогии с ранее исследованными случаями нормальных и разветвленных алканов [3, 4, 9], магниточувствительная флуоресценция в этих условиях должна возникать за счет рекомбинации синглетно-коррелированных пар, образованных анион-радикалом *p*ТР и КР, возникшим вследствие ионизации полимера. Причем в анион-радикале дейтерированного *p*ТР сверхтонкие взаимодействия (СТВ) малы настолько, что их влиянием на магниточувствительную флуоресценцию в диапазоне времен до 100 нс можно пренебречь.

Институт химической кинетики и горения
им. В.В. Воеводского
Сибирского отделения Российской Академии наук,
Новосибирск

Новосибирский государственный университет

*E-mail: borovkov@kinetics.nsc.ru

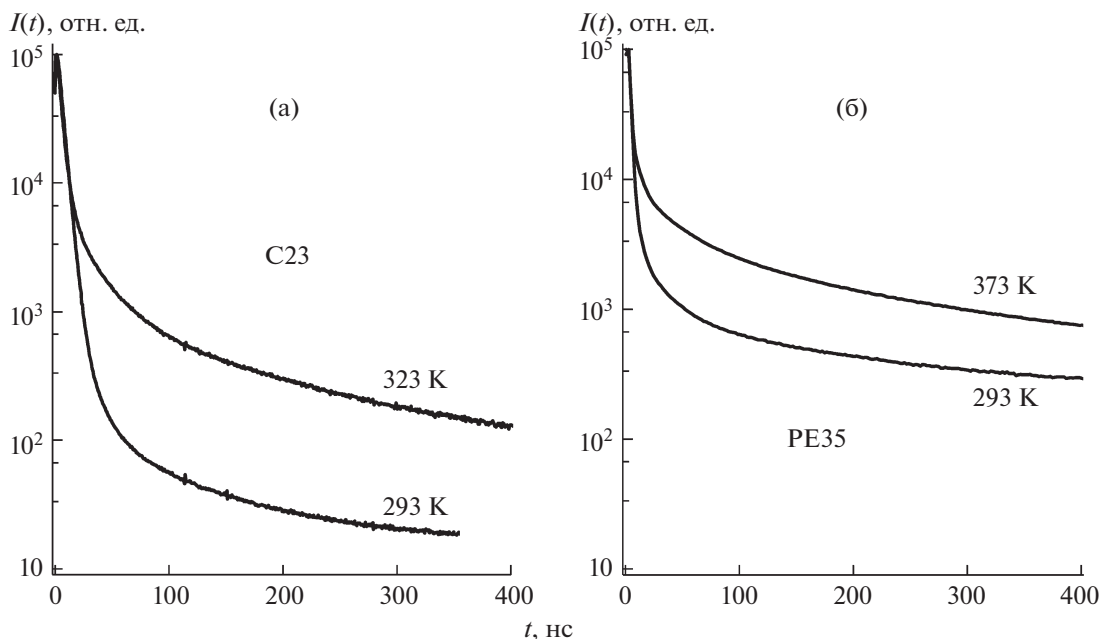


Рис. 1. Кинетика спада интенсивности флуоресценции, возбуждаемой рентгеновскими импульсами в растворе 0.05 мМ рТР в трикозане (а) и 1 мМ рТР в полиэтилене РЕ35 (б) в жидкой фазе (верхние кривые) и в твердой фазе (293 К) в нулевом магнитном поле.

Люминофор вводили в образец при плавлении в вакууме. Сосуд с раствором люминофора в полимере остужали жидким азотом. Эксперименты также проводили в отсутствие воздуха. Исследованные образцы полиэтилена (“Sigma-Aldrich”) имели средний молекулярный вес 35 тыс. а.е. (РЕ35) и 4 тыс. а.е. (РЕ4). Для сопоставления полиэтиленов с *n*-алканами был также исследован трикозан (С 23, 99%, “Sigma-Aldrich”) как в жидкой, так и кристаллической фазах. Концентрация люминофора в трикозане была взята низкой с тем, чтобы избежать захвата КР на молекулы добавки в исследованном диапазоне времен в случае жидкого образца. Кинетические кривые спада флуоресценции регистрировали с помощью наносекундного рентгеновского флуориметра [10] методом счета фотонов. Кривые ВМЭ получали как отношение $I_B(t)/I_0(t)$ — кинетик спада флуоресценции в сильном (0.1–1.8 Тл) и нулевом (<0.05 мТл) магнитных полях соответственно. Отметим, что хотя у внешнего вида и прозрачности полимерных образцов, а также формы кинетики спада радиационно-иницированной флуоресценции обнаружена зависимость от скорости остывания образцов, на вид кривых ВМЭ этот фактор заметного влияния не оказывал.

На рис. 1 приведена кинетика спада интенсивности радиационно-индуцированной флуоресценции образцов С23 и РЕ35 с добавлением рТР при различных температурах. Все кривые нормированы на максимум, что по порядку величины соответствует одинаковой поглощенной дозе.

Кинетические кривые интенсивности $I(t)$ имеют характерный для внутротрековой рекомбинации вид, близкий к гиперболической зависимости, причем от концентрации люминофора форма кривых $I(t)$ при данной температуре практически не зависит. Относительная интенсивность долговременной части кинетики при переходе к твердому состоянию в обоих случаях падает, хотя в полиэтилене и не так значительно.

На рис. 2 показаны кривые ВМЭ для С23 и РЕ35, а также результаты численного моделирования для С23 в предположении, что магнитный эффект дают ион-радикальные пары только одного типа. Отметим, что в случае полиэтилена такая простая модель не позволяет удовлетворительно описать ход экспериментальных кривых ВМЭ в исследованном диапазоне времен.

Само по себе наличие магнитного эффекта позволяет утверждать, что наблюдаемая флуоресценция возникает в результате рекомбинации спин-коррелированных ион-радикальных пар. Такая рекомбинация в твердой фазе, вероятно, происходит за счет туннелирования электрона на значительные расстояния [11], однако детали механизма рекомбинации не должны оказывать сильного влияния на ход эволюции спинового состояния пар. Отметим, что доля магниточувствительной люминесценции в полиэтилене оказывается даже большей, чем в растворе в жидком С23.

Временное положение максимума τ на кривой ВМЭ позволяет оценить второй момент σ^2 спектра ЭПР ион-радикала — партнера спин-коррелированной пары с помощью соотношения

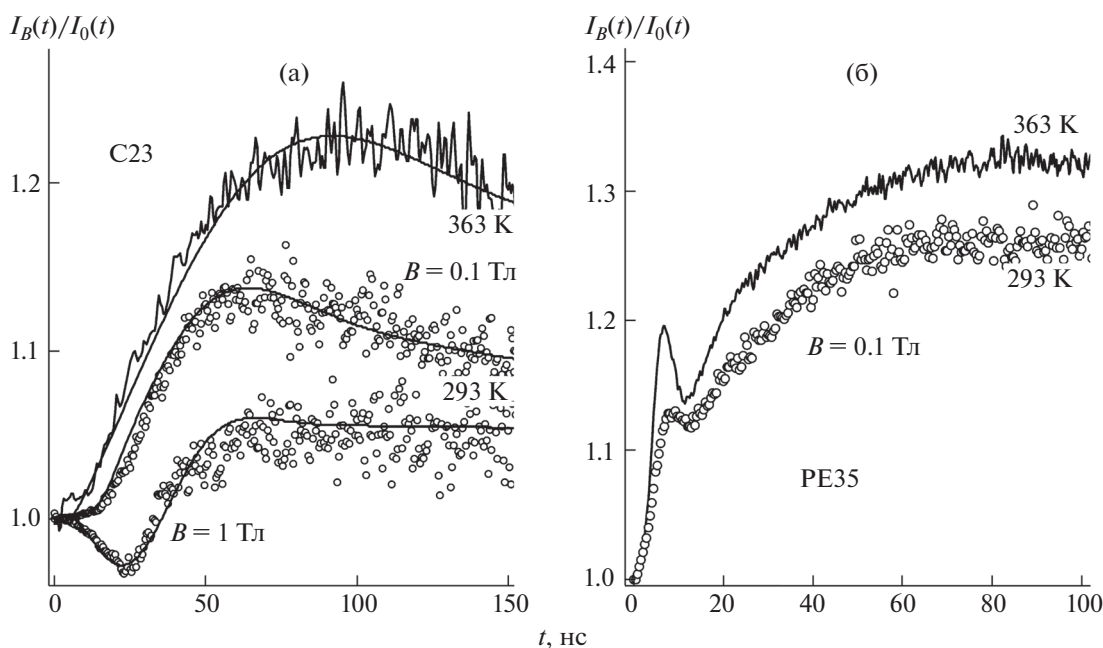


Рис. 2. Кривые отношения кинетик интенсивности флуоресценции, $I_B(t)/I_0(t)$, в сильном и нулевом магнитных полях в растворе 0.05 мМ рТР в трикозане (а) и 1 мМ рТР в полиэтилене РЕ35 (б) при различных значениях температуры. Моделирование для С23 проведено при варьировании второго момента и g -фактора спектра ЭПР катион-радикала. Значение $(0.07 \text{ мТл})^2$ второго момента спектра ЭПР для анион-радикала рТР взято из [7].

$\sigma \approx 9 \text{ (мТл)}/\tau(\text{нс})$ [7, 12]. Найденная таким образом в трикозане (рис. 2а, две верхние кривые) ширина спектра КР составляет в твердой фазе около 0.15 мТл, тогда как в жидком состоянии это значение уменьшается до 0.1 мТл. Исходя из аналогии с *n*-алканами [3], можно предположить, что указанное обужение спектра ЭПР происходит за счет достаточно быстрых вращений метильных групп и концевых фрагментов в КР С23.

Благодаря относительно малой ширине спектра КР удастся, увеличив напряженность магнитного поля, зафиксировать появление провала на кривой ВМЭ (рис. 2а, нижняя кривая) и оценить сдвиг g -фактора КР трикозана как ≈ 0.00105 относительно g -фактора анион-радикала рТР, 2.0028 [7]. Близкий сдвиг наблюдался ранее в первичном КР 2,6,10,14,19,23-гексаметилтетракозана [9], что дополнительно подтверждает отнесение сигнала. Таким образом, в данных экспериментах впервые удалось наблюдать первичный КР трикозана не только в жидкой, но и в кристаллической фазе.

Эксперименты с полиэтиленом, допированным рТР (рис. 2б), показали, что первый локальный максимум на кривых ВМЭ присутствует на гораздо более коротких временах, чем в С23. Высокая скорость нарастания кривой ВМЭ в эксперименте является следствием высокой скорости синглет-триплетных переходов, обусловленных, в свою очередь, значительными сверхтонкими взаимодействиями неспаренного электрона в КР. Оценка, аналогичная приведенной выше, дает значение $\sigma \approx 2\text{--}2.2 \text{ мТл}$. Отсюда следует, что в

данном эксперименте наблюдаются локализованные КР, так как именно в этом случае второй момент спектра ЭПР должен быть существенно больше по сравнению со случаем значительной делокализации спиновой плотности. Очевидно, что указанный пик может быть виден только в том случае, когда время формирования частиц, ответственных за его появление, заметно меньше его длительности.

Каких-либо существенных различий между РЕ4 и РЕ35 при комнатной температуре зафиксировать не удастся. Однако при повышении температуры такие различия появляются. Их характер продемонстрирован на рис. 3, где сопоставлены кривые ВМЭ, полученные в образцах РЕ4 и РЕ35 при 350 К. Во-первых, в образце РЕ4 на временах около 25 нс при $B = 0.1 \text{ Тл}$ наблюдается особенность — небольшой провал. Это указывает на наличие в квантовых биениях в синглет-триплетной эволюции ансамбля ион-радикальных пар характерной частоты, соответствующей, согласно полученным ранее теоретическим результатам [7], СТВ с протонами с константой СТВ около 1.4 мТл. Если воспользоваться оценкой для случая N магнитоэквивалентных протонов с константой СТВ a , $\sigma^2 = a^2 \cdot N/4$, то количество таких протонов должно быть 8–10. Можно предположить, что при повышении температуры скорость конформационной динамики молекул в исследованном образце полимера РЕ4 возрастает настолько, что это приводит к усреднению констант СТВ с разными

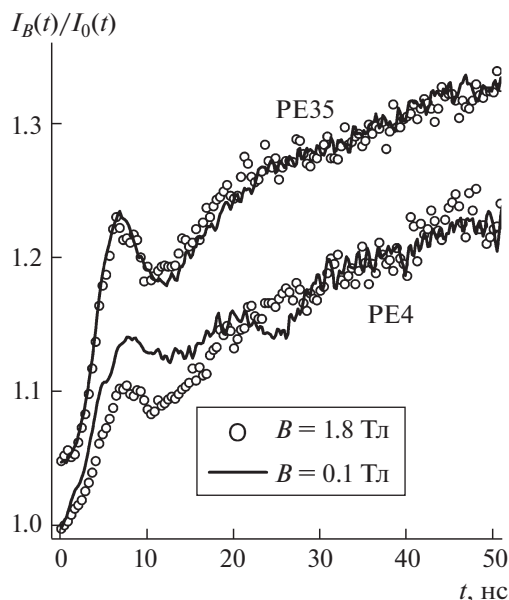


Рис. 3. Кривые отношения кинетик интенсивности флуоресценции, $I_B(t)/I_0(t)$, в сильном и нулевом магнитных полях в растворах 1 мМ рГР в полиэтиленах PE35 и PE4 при 350 К и значениях магнитного поля $B = 0.1$ Тл и $B = 1.8$ Тл. Кривые для PE35 смещены вертикально вверх на 0.05.

протонами и, следовательно, к появлению выделенной частоты в синглет-триплетных переходах.

Во-вторых, на кривые ВМЭ по-разному влияет значительное увеличение внешнего магнитного поля. Если в образце PE35 заметных изменений в кривой ВМЭ при увеличении индукции магнитного поля B до 1.8 Тл не обнаруживается, то в PE4 первый пик в результате такого увеличения заметно уменьшается по амплитуде, а вышеупомянутый провал становится подавленным. Эти различия объясняются наличием в случае PE4 значительной разницы в g -факторах ион-радикалов, рекомбинация которых приводит к наблюдаемой флуоресценции. Оценки показывают, что разница g -факторов между КР, наблюдаемыми в облученном PE4 при 350 К, и анион-радикалами рГР должна составлять не менее 0.001, т.е. наблюдаемые КР в разных образцах полиэтилена различны.

На основании полученных данных можно сделать вывод, что значительная делокализация в первичных КР полиэтилена если и существует, то она определяет, в свою очередь, и значительный эффективный радиус, а также и высокую скорость реакции переноса заряда на группы с низким потенциалом ионизации. К числу таких групп могут быть отнесены двойные связи, которые в небольших концентрациях всегда присутствуют в полимере, продукты окисления полиэтилена, а также разветвления полимерной цепи.

На данном этапе исследований полученные данные по значениям ширины спектров и сдви-

гам g -фактора наблюдаемых в полиэтилене КР пока не позволяют однозначно указать тип дефекта, на котором локализована спиновая плотность. В частности, обнаруженные значения σ в случае обоих образцов полиэтилена близки к значениям, ранее полученным для КР разветвленных алканов [9], однако и при локализации на двойной связи можно ожидать близкие значения [13]. Вместе с тем, эти новые результаты существенно дополняют существующие представления о первичных радиационно-иницированных процессах в облученном полиэтилене.

Таким образом, с помощью метода времязрешенного магнитного эффекта в рекомбинационной флуоресценции спин-коррелированных ион-радикальных пар впервые определены магниторезонансные характеристики катион-радикалов, возникающих в облученном полиэтилене в наносекундном диапазоне времен. Установлено, что в исследованных образцах полиэтилена, в отличие от n -алканов, первичные катион-радикалы за время порядка 1 нс или быстрее локализуются на химических дефектах полимерной цепи.

Авторы благодарят Г.А. Летягина за помощь в подготовке экспериментов.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 16–13–10163).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Toriyama K., Nunome K., Iwasaki M. // J. Phys. Chem. 1981. V. 85. P. 2149–2152.
2. Werst D.W., Bakker M.G., Trifunac A.D. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 40–50.
3. Borovkov V.I., Bagryansky V.A., Yeletskikh I.V., Molin Yu.N. // Mol. Phys. 2002. V. 100. P. 1379–1384.
4. Borovkov V.I., Gritsan N.P., Yeletskikh I.V., et al. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 12752–12759.
5. Mehnert R. In: Radical Ionic Systems. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1991. P. 231–284.
6. Tagawa S., Hayashi N., Yoshida Y., et al. // Radiat. Phys. Chem. 1989. V. 34. P. 503–511.
7. Багрянский В.А., Боровков В.И., Молин Ю.Н. // Усп. химии. 2007. Т. 76. № 6. С. 535–549.
8. Borovkov V.I., Beregovaya I.V., Shchegoleva L.N., et al. // J. Phys. Chem. A. 2015. V. 119. P. 8443–8451.
9. Potashov P.A., Borovkov V.I., Shchegoleva L.N., et al. // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 3110–3117.
10. Анищик С.В., Григорянц В.М., Шеболаев И.В. и др. // ПТЭ. 1989. № 4. С. 74–76.
11. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф., Жданов В.П. Туннелирование электрона в химии: Химические реакции на больших расстояниях. Новосибирск: Наука, 1985. 317 с.
12. Borovkov V., Stass D., Bagryansky V., Molin Y. In: Applications of EPR in Radiation Research. B.: Springer Intern. Publ., 2014. P. 629–663.
13. Magnetic Properties of Free Radicals. Organic Cation-Radicals, Bi- and Polyradicals. In: Landolt-Börnstein – Group II Molecules and Radicals / Fischer H. Ed. B.; Heidelberg: Springer, 1990. V. 17h.