Les résonances des spins électroniques des radicaux libres dans les polymères -irradiés

Autor(en): **Abraham, R.J. / Ovenall, D.W. / Whiffen, D.H.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Archives des sciences [1948-1980]**

Band (Jahr): **10 (1957)**

Heft 6: **Colloque Ampère**

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-738749

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Les résonances des spins électroniques des radicaux libres dans les polymères γ-irradiés

par R. J. Abraham, D. W. Ovenall et D. H. Whiffen
Department of Chemistry, University of Birmingham

Plus de vingt polymères ont été irradiés dans le vide pendant quelques heures par les rayons γ d'une source de Co^{60} à $1 \cdot 5 \times 10^5$ R/hr. Les spectres des radicaux produits ont été observés. Le spectromètre était utilisé à la longueur d'onde d'environ 3,3 cm avec un champ magnétique de 3200 gauss. La dérivée de l'absorption est enregistrée par un récepteur à plume plutôt qu'à l'oscillographe parce que cette technique permet d'observer la structure hyperfine.

Les spectres des radicaux de polymethylmetacrylate, de l'acide polymetacrylique, de polyethylmetacrylate et de polyglycoldimetacrylate obtenus sont identiques et consistent en une structure composée de neuf pics. Ils correspondent à ceux des spectres des radicaux de polymethylmetacrylate obtenus avec les rayons X par Schneider [1] et par irradiation avec des électrons accélérés. Le même spectre est obtenu avec les radicaux formés dans l'accroissement des chaînes de polymères, ainsi que Fraenkel, Hirshon et Walling [2] l'ont démontré. Dans le vide, les radicaux sont stables pendant six mois. Il est possible que dans tous les cas le radical soit du genre $R - CH_2 - C^{\cdot}(CH_3)\,COOR'$.

Par contre, avec l'acide polyacrylique, le spectre consiste en trois pics, et celui du polymethyl-α-chloracrylate montre cinq raies hyperfines dans la courbe dérivée; cette structure est pratiquement noyée dans la courbe d'absorption.

Quelques autres polymères, comme par exemple le polyvinylacétate, le polyvinylformal, le polyvinylchlorure, etc., donnent des spectres faibles avec un seul pic qui montre, parfois, une structure hyperfine non résolue parce que les raies individuelles sont plus larges. L'alcool polyvinylique donne un spectre de trois pics bien résolus avec les intensités 1 : 2 : 1 et avec une séparation de 34 gauss entre les pics. Ce spectre se modifie graduellement et après quelques semaines il n'en reste qu'un seul pic.

Le cas du polyéthylène de Ziegler est très intéressant parce qu'après irradiation dans le vide, il ne montre aucun spectre; ce n'est que lorsque le tube est rompu (entrée d'air), qu'un gros signal apparaît, atteignant son intensité finale en 24 heures. Cette ligne est très asymétrique et elle est due, probablement, aux radicaux $R - O_2^{\cdot}$ qui possèdent des facteurs g différents pour les champs parallèles ou perpendiculaires à la direction de la liaison O — O. Ce cas est proche de l'observation faite sur le polytetrafluoréthylène par Gordy [3].

Les pics hyperfins, quand ils sont bien résolus, sont séparés l'un de l'autre par environ 10-40 gauss et ils sont dus aux moments nucléaires des protons. Les spectres individuels seront montrés et discutés à Saint-Malo et seront publiés ailleurs.

1. Schneider, *Disc. Far. Soc.*, *19* (1955), 159.
2. Fraenkel, Hirshon et Walling, *J. Amer. Chem. Soc.*, *76* (1954), 3606.
3. Gordy, *Disc. Far. Soc.*, *19* (1955), 182.