

Zeitschrift: Archives des sciences [1948-1980]
Herausgeber: Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève
Band: 10 (1957)
Heft: 6: Colloque Ampère

Artikel: Les résonances des spins électroniques des radicaux libres dans les polymères -irradiés
Autor: Abraham, R.J. / Ovenall, D.W. / Whiffen, D.H.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-738749>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 30.03.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://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 1.5×10^5 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 polyméthylmétacrylate, de l'acide polymétacrylique, de polyéthylmétacrylate et de polyglycoldimétacrylate obtenus sont identiques et consistent en une structure composée de neuf pics. Ils correspondent à ceux des spectres des radicaux de polyméthylmétacrylate 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 $\text{R} - \text{CH}_2 - \dot{\text{C}}(\text{CH}_3) \text{COOR}'$.

Par contre, avec l'acide polyacrylique, le spectre consiste en trois pics, et celui du polyméthyl- 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 polyvinyle 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 $R - O_2$ 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 polytétrafluoréthylène 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.
-