

УДК 541.6 : 535.34.42

## ПРИМЕНЕНИЕ ЭПР В ПОЛИМЕРНОЙ ХИМИИ

*С. Е. Бреслер и Э. Н. Казбеков*

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Теоретические основы метода ЭПР . . . . .	720
II. Техника ЭПР . . . . .	727
III. Исследование свободных радикалов методом ЭПР . . . . .	729
IV. Реакции макрорадикалов в полимерах . . . . .	733
V. Макрорадикалы при механической деструкции полимеров . . . . .	742

Электронным парамагнитным резонансом — ЭПР называют резонансное поглощение энергии переменного магнитного поля парамагнитным веществом, в котором это поле стимулирует переходы неспаренных электронов между уровнями зеемановского расщепления. Явление ЭПР было открыто Завойским<sup>1</sup> и впервые теоретически интерпретировано Френкелем<sup>2</sup>. Особую ценность метод ЭПР представляет для изучения свободных радикалов, что объясняется его высокой чувствительностью, возможностью исследования свободных радикалов непосредственно в ходе реакций, а также полнотой и уникальностью получаемой информации об их строении. Число работ в области ЭПР свободных радикалов чрезвычайно велико. Мы в своем обзоре остановимся лишь на некоторых результатах, относящихся только к физике и химии полимеров.

## I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ МЕТОДА ЭПР

## 1. Сущность явления

Представим себе образец, содержащий неспаренные электроны, например реакционную смесь со свободными радикалами. В отсутствие внешнего магнитного поля любые ориентации спинов и магнитных моментов электронов обладают одинаковыми энергиями. Внешнее магнитное поле снимает вырождение — теперь уже возможны только две ориентации спинов и магнитных моментов электронов — вдоль и против поля, так как спин электрона равен  $S=1/2$ , и согласно правилам квантования, возможны только  $2S+1=2$  состояния. Значит нулевой уровень энергии расщепится на два подуровня (эффект Зеемана), и все электроны распределяются между этими подуровнями (рис. 1) в соответствии с законом Больцмана

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{\Delta E}{kT}}, \quad (1)$$

где  $n_1$  и  $n_2$  — числа электронов на верхнем и нижнем уровнях,  $\Delta E$  — разность энергии между уровнями,  $T$  — абсолютная температура,  $k$  — постоянная Больцмана. Величина зеемановского расщепления равна

$$\Delta E = g\beta H \quad (2)$$

В этом выражении  $\beta$  — магнетон Бора, а  $g$  — фактор спектроскопического расщепления, равный для «свободного» электрона 2,0023. В большинстве изученных радикалов  $g$ -фактор слабо отличается от этой величины. Если кроме постоянного магнитного поля  $H$  на образец воздействует также и переменное магнитное поле, частоты  $v$  такой, что

$$\hbar v = g\beta H \quad (3)$$

и направленное перпендикулярно постоянному магнитному полю, то электроны с нижнего уровня будут, поглощая энергию поля, переходить на верхний уровень. Одновременно будут индуцироваться переходы электронов с верхнего на нижний уровень с излучением энергии. Но так как согласно (1) число электронов  $n_2$  на нижнем уровне больше числа электронов на верхнем уровне, то в среднем в единицу времени будет больше переходов с нижнего на верхний уровень, чем обратно, т. е. переменное магнитное поле будет стремиться выровнять населенность уровней, и энергия этого поля будет поглощаться.

В то же время существуют так называемые релаксационные процессы, которые стремятся восстановить первоначальное «больцмановское» распределение электронов, переводя их избыточную энергию в тепловые колебания решетки (спин-решеточная релаксация), либо перераспределяя эту энергию между самими электронами (спин-спиновая релаксация). Скорость этих релаксационных процессов, которые могут быть охарактеризованы соответствующими временами релаксации  $T_1$  и  $T_2$  (время, в течение которого избыточная энергия уменьшается в  $e$  раз), определяет собой тот максимальный уровень мощности переменного магнитного поля, при котором еще сохраняется больцмановское распределение. Если, как это довольно часто бывает, например в случае макрорадикалов в полимерах, времена релаксации относительно велики, то тепловое равновесие нарушается уже при сравнительно низких уровнях мощности (порядка 1 mV), и поглощенная образцом мощность переменного поля перестает быть пропорциональной падающей мощности (эффект насыщения). Величина поглощаемой мощности, отнесенная к единице массы парамагнитного вещества, при отсутствии насыщения, определяется выражением

$$P_v = \frac{\pi^2}{2} \cdot \frac{N_0 g^2 \beta^2}{3kT} S(S+1) \tilde{I}(v) \quad (4)$$

Здесь  $N_0$  — количество неспаренных электронов в 1 г вещества,  $H$  — амплитуда переменного магнитного поля,  $I(v)$  — «функция формы линии». Эта функция учитывает конечную ширину линии парамагнитного поглощения и нормирована так, что  $\int_{-\infty}^{+\infty} I(v) dv = 1$ . Для случая  $S=1/2$ ,

учитывая, что для не слишком широких линий с достаточной точностью можно положить  $v=v_{\text{рез}}$  для полной интегральной мощности, погло-

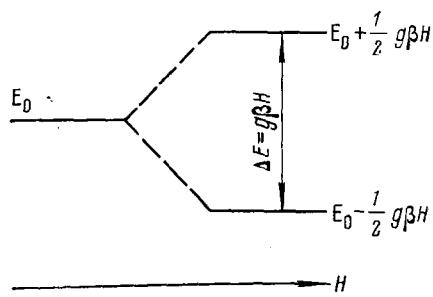


Рис. 1. Схема зеемановского расщепления электронных уровней

щаемой образцом единичной массы, получаем выражение

$$P = \pi^2 \frac{N_0 g^2 \beta^2}{3kT} H_{\sim}^2 v_{\text{рез}}^2 = \frac{\pi^2 g^4 \beta^2}{3kT h^2} H_{\text{рез}}^2 H_{\sim}^2 N_0 \quad (5)$$

Условие отсутствия насыщения может быть представлено в виде

$$\frac{1}{4} \gamma^2 H_{\sim}^2 T_1 T_2 \ll 1 \quad (6)$$

где  $\gamma$  — гиromагнитное отношение для электрона.

## 2. Параметры спектральной линии

На рис. 2 представлена зависимость мощности переменного магнитного поля  $P$ , поглощаемой парамагнитным образцом от напряженности постоянного магнитного поля  $H$  при постоянной частоте переменного магнитного поля. Именно эту зависимость имеют в виду, когда говорят о «спектре» ЭПР. На рис. 2 изображен синглетный спектр, соответствующий структуре энергетических уровней, показанных на рис. 1.

ЭПР спектр можно охарактеризовать следующими основными параметрами: интенсивностью,  $g$ -фактором (или резонансным значением напряженности магнитного поля  $H_{\text{рез}}$ ) и шириной и формой линий.

**Интенсивность спектра.** Под интенсивностью ЭПР спектра понимают площадь  $S$  под кривой, описывающей зависимость поглощаемой образцом мощности переменного магнитного поля от напряженности  $H$  постоянного магнитного поля (рис. 2). Как следует из формулы (4), интенсивность спектра при прочих равных условиях пропорциональна количеству неспаренных электронов в 1 г исследуемого вещества:

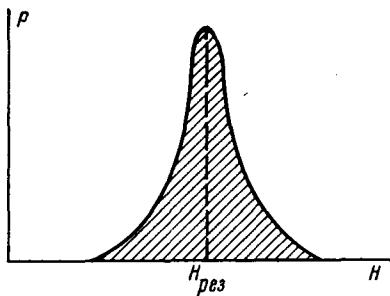


Рис. 2. Синглетный спектр ЭПР

Здесь  $a$  — коэффициент пропорциональности, зависящий от единиц, в которых измеряется  $S$  и параметров измерительной схемы. Таким образом,

если известна величина коэффициента  $a$ , то для определения концентрации неспаренных электронов в образце нужно на опыте измерить величину  $S$ . С другой стороны, если  $a$  неизвестен, то можно в идентичных условиях определить значения  $S$  и  $S_{\text{ст}}$  для исследуемого и некоторого стандартного образца с известной концентрацией  $N_{\text{ст}}$  неспаренных электронов. Тогда концентрация неспаренных электронов в исследуемом образце будет равна

$$N_0 = N_{\text{ст}} \frac{S}{S_{\text{ст}}} \quad (8)$$

Именно последним способом обычно и пользуются на практике.

**$g$ -Фактор.** Величина  $g$ -фактора является мерой вклада орбитального магнетизма в полный магнитный момент неспаренного электрона. Чем слабее взаимодействие между спином и орбитой, тем меньше отличается  $g$ -фактор исследуемого парамагнитного вещества от  $g$ -фактора свободного электрона. Именно так, как уже говорилось, обстоит дело со сво-

бодными радикалами. Так как свободные радикалы в большинстве случаев представляют собой сложные асимметричные молекулы, то орбитальное вырождение у них снимается внутренним электрическим полем, возникающим от окружающих атомов, а орбитальный магнетизм сильно подавляется. Поэтому спин-орбитальная связь неспаренного электрона в свободных радикалах обычно весьма слаба. Лишь в редких случаях  $g$ -фактор свободных радикалов отличается от  $g$ -фактора свободного электрона более чем на несколько тысячных (например, у радикалов с неспаренным электроном на сере  $g > 2,01$ ). У парамагнитных же ионов, неспаренные электроны которых относятся к глубокой  $d$ -оболочке, часто наблюдается заметная спин-орбитальная связь. Величина  $g$ -фактора может быть определена с весьма высокой точностью; поэтому его измерение может дать определенную информацию о величине спин-орбитальной связи и может послужить для идентификации свободных радикалов.

Следует отметить, что  $g$ -фактор является, вообще говоря, тензорной величиной. Поэтому в монокристаллических (или сильно ориентированных) образцах может иногда наблюдаться анизотропия  $g$ -фактора. В остальных случаях анизотропия  $g$ -фактора может привести к некоторому уширению резонансных линий.

*Форма и ширина линий.* Время жизни неспаренных электронов в возбужденном состоянии (т. е. на верхнем зеемановском уровне) определяет согласно соотношению неопределенности ширину линии ЭПР спектра.

Следующие основные процессы определяют время жизни возбужденных неспаренных электронов: а) спин-решеточное взаимодействие; б) спин-спиновое дипольное взаимодействие; в) обменное взаимодействие.

В основе механизма *спин-решеточной* релаксации лежит передача энергии от неспаренных электронов молекулам вещества или решетке. Связь между системой спинов и решеткой — магнитная (спин-орбитальное взаимодействие). Но, как было уже сказано, спин-орбитальная связь у свободных радикалов слабая. Поэтому время спин-решеточной релаксации  $T_1$  сравнительно велико (оно может достигать нескольких секунд) и не может внести заметного вклада в уширение резонансной линии. В то же время именно большая величина  $T_1$  может явиться причиной эффекта насыщения.

*Спин-спиновое взаимодействие.* На каждый неспаренный электрон, находящийся в постоянном внешнем магнитном поле  $H$ , помимо этого поля действуют локальные поля  $H_{лок}$ , создаваемые магнитными моментами других электронов. Это приводит к тому, что условия резонанса (3) будут выполняться для отдельных неспаренных электронов при различных значениях  $H$ , т. е. к уширению резонансной линии. Напряженность локальных полей обратно пропорциональна кубу расстояний между неспаренными электронами. Поэтому спин-спиновое взаимодействие растет с увеличением концентрации неспаренных электронов в образце и именно это взаимодействие часто и определяет ширину и форму спектральных линий. Возможны два предельных случая спин-спинового взаимодействия:

а. Парамагнитные частицы находятся на больших расстояниях друг от друга и взаимодействуют только при столкновениях, длительность которых мала по сравнению с периодами времени между столкновениями (этот случай реализуется в газовой и жидкой фазах при низких концентрациях парамагнитных частиц). В этом случае форма линии описывается лоренцевой кривой.

$$I_{\text{л}}(H) = \frac{I_{\text{л}}(H_0)}{1 + \left(\frac{H - H_0}{\Delta H_{\text{л}}}\right)^2} \quad (9)$$

б. Парамагнитные частицы находятся в отличающихся друг от друга квазистационарных локальных магнитных полях (твердая фаза, высокая концентрация парамагнитных частиц). Форма линии в этом случае в отсутствие обменного взаимодействия будет гауссовой.

$$I_{\text{г}}(H) = I_{\text{г}}(H_0) e^{-\frac{(H-H_0)^2}{\Delta H_{\text{г}}^2}} \quad (10)$$

Характеристические параметры линий  $\Delta H_{\text{л}}$  и  $\Delta H_{\text{г}}$  следующим образом связаны с измеряемой на опыте шириной линии на половине высоты  $\Delta H_{1/2}$ ,

$$\Delta H_{\text{л}} = 0,5 \Delta H_{1/2}; \quad \Delta H_{\text{г}} = \frac{1}{2 \ln 2} \Delta H_{1/2} \quad (11)$$

*Обменное сужение.* Если локальные магнитные поля, в которых находятся парамагнитные частицы, изменяются достаточно быстро, то это приводит к их усреднению и, следовательно, к сужению линий. Такое усреднение может быть обусловлено обменным эффектом. Этот эффект возникает в том случае, когда вследствие высокой концентрации парамагнитных частиц их электронные облака начинают перекрываться. К усреднению локальных магнитных полей может привести также сильная делокализация неспаренных электронов и быстрое движение парамагнитных частиц. Во всех этих случаях линии парамагнитного резонанса будут сужаться в центральной части, приближаясь по форме к «лоренцовой» линии.

### 3. Сверхтонкая структура (СТС) спектров ЭПР

СТС спектров ЭПР обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с парамагнитными ядрами. Магнитный момент ядра, обладающего спином  $I$ , в соответствии с правилами квантования имеет  $2I+1$  возможных ориентаций по отношению к внешнему магнитному полю. Каждой из этих ориентаций соответствует свое значение добавочного магнитного поля, которое ядро создает в месте расположения электрона. Поэтому каждый уровень расщепится на  $2I+1$  подуровней. Переменное магнитное поле не вызывает переориентаций ядра, так как его частота не является резонансной для ядерных переходов. Поэтому при электронных переходах действуют следующие правила отбора:  $\Delta M_I = 0$ ,  $\Delta S_z = \pm 1$  ( $M_I$  — ядерное магнитное квантовое число,  $S_z$  — проекция спина электрона на направление поля). В результате в спектре появляются  $2I+1$  равноотстоящих линий. На рис. 3 в качестве примера показана схема расщепления электронных уровней при взаимодействии неспаренного электрона с одним протоном ( $I=1/2$ ). Мы видим, что вместо синглетного спектра получается дублет. В большинстве современных ЭПР спектрометров записывается не сама линия поглощения, а ее производная по магнитному полю  $dI/dH$ . Поэтому спектральные линии будут иметь вид, представленный в нижней части рис. 3.

Если неспаренный электрон взаимодействует с несколькими магнитными ядрами, то в спектре появляется  $\prod (2I_r + 1)$  линий равной интен-

сивности ( $I_r$  — спин ядра  $r$ ). Когда расщепления от различных ядер кратны друг другу, некоторые линии перекрываются. Интенсивности компонент такого спектра оказываются в простых кратных отношениях между собой. На практике часто встречается случай одинакового взаимодействия неспаренного электрона с несколькими протонами. При этом число линий в спектре равно  $n+1$  (где  $n$  — число протонов), а относительная интенсивность  $k$ -й от края спектра линии дается коэффициентом бинома Ньютона:

$$C_n^{k-1} = \frac{n!}{(k-1)! (n-k+1)!} \quad (12)$$

Так, при взаимодействии с двумя протонами появляются три линии с соотношением интенсивностей  $1:2:1$ , а при взаимодействии с тремя протонами — четыре линии с соотношением интенсивностей  $1:3:3:1$ .

Взаимодействие спина электрона с магнитным моментом ядра состоит из двух частей<sup>3</sup>. Первая часть аналогична обычному диполь-дипольному взаимодействию между двумя магнитными моментами. Это взаимодействие зависит от направления внешнего магнитного поля по отношению к радиусу-вектору, соединяющему электрон с ядром, и называется поэтому анизотропным. Вторая часть обусловлена изотропным контактным взаимодействием, не зависящим от направления и пропорциональным квадрату модуля волновой функции электрона в точке, где находится ядро.

Так как большинство свободных радикалов изучается в некристаллическом (или поликристаллическом) состоянии, то анизотропное взаимодействие в них, как правило, не вызывает образования СТС, а приводит лишь к уширению линий спектра. Поэтому чаще всего в свободных радикалах СТС обусловлена изотропным взаимодействием. Это взаимодействие будет отличным от нуля только в том случае, когда плотность облака неспаренного электрона в месте расположения ядра не равна нулю. Только  $s$ -орбиты атомов или  $\sigma$ -орбиты молекул будут иметь конечную электронную плотность в месте расположения ядра и, следовательно, могут участвовать в изотропном сверхтонком взаимодействии.

С этой точки зрения, в ароматических свободных радикалах не должно быть контактного сверхтонкого взаимодействия, так как в этих радикалах неспаренные электроны находятся на  $\pi$ -орбитах, имеющих нулевую плотность электронного облака в плоскости кольца, где расположены атомы водорода. Тем не менее спектры большинства ароматических свободных радикалов обладают сложной и хорошо разрешенной СТС. Это можно легко понять в рамках конфигурационного взаимодействия<sup>4</sup>. Такое взаимодействие приводит к тому, что к чистому  $\pi$ -орбитальному состоянию электрона примешивается некоторая доля возбужденного  $\sigma$ -орбитального состояния.

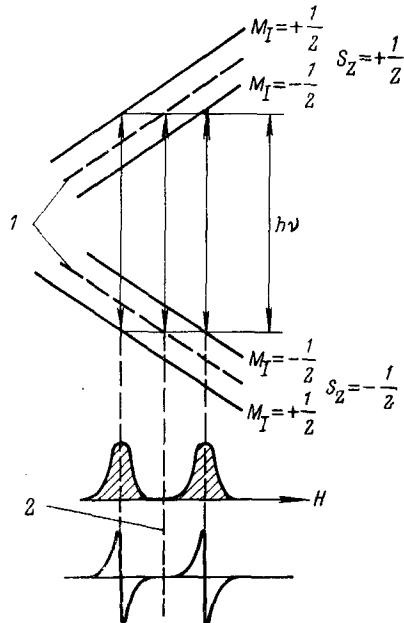


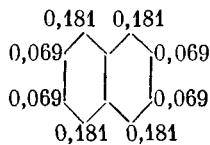
Рис. 3. Образование сверхтонкой структуры ЭПР спектра: 1 — первоначальные электронные уровни, 2 — положение линии в отсутствие сверхтонкого расщепления

В результате появляется отличная от нуля плотность электронного облака в плоскости кольца, приводящая к образованию СТС.

Величина сверхтонкого расщепления  $\Delta H$  может быть вычислена по формуле:

$$\Delta H = Q\rho \quad (13)$$

где  $Q$  — некоторая постоянная (равная 28 э для ароматической CH-связи),  $\rho$  — плотность неспаренного электрона у углеродного атома, с которым связан данный атом водорода. Распределение электрона в сопряженных системах между различными углеродными атомами рассчитывается обычными методами квантовой химии — методом валентных схем или методом молекулярных орбит. Приведем распределение электронной плотности в ион-радикале нафталина,  $C_{10}H_8^-$ , хорошо известном инициаторе анионной полимеризации. Из расчетов, выполненных методом молекулярных орбит, следует распределение



Следовательно, теория предсказывает, что по своему взаимодействию с неспаренным электроном протоны делятся на 2 группы. Каждая из них включает по 4 протона, поэтому можно было бы ожидать спектр, состоящий из  $(4+1)(4+1)=25$  линий, что и наблюдается на опыте.

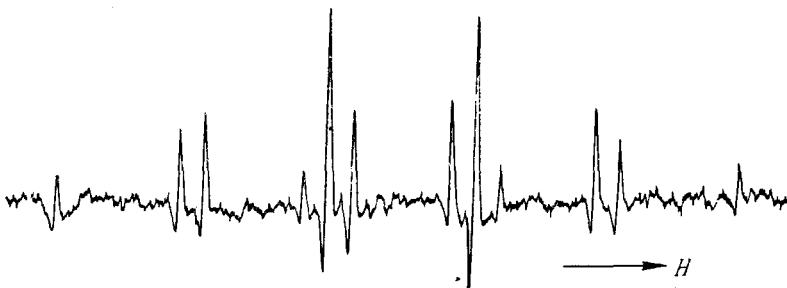


Рис. 4. ЭПР спектр этильного радикала

В несопряженных системах основным механизмом взаимодействия неспаренного электрона с атомами водорода является так называемое сверхсопряжение. Сущность этого явления заключается в перекрытии орбит  $\pi$ -электрона радикала с электронными оболочками других атомов. В результате может появиться отличная от нуля плотность неспаренного электрона в месте расположения ядер этих атомов. Так, например, в радикалах этила  $CH_3-CH_2\cdot$  неспаренный электрон взаимодействует не только с двумя протонами метиленовой группы, но и с тремя протонами метильной группы. Спектр этильных радикалов, полученных при облучении этана<sup>5</sup>, показывает, что неспаренный электрон взаимодействует несколько сильнее с протонами метильной группы. Это вызывает образование СТС из двенадцати линий (рис. 4). Теория сверхсопряжения была развита в работах Мулликена и сотрудников<sup>6-9</sup> и применена впервые для расчета ЭПР спектров Мак-Лачланом<sup>10</sup>.

Волькенштейн и Милевская<sup>11, 12</sup> использовали эту теорию для расчетов спектров полимерных радикалов. Эти авторы получили выражения для величины сверхтонкого расщепления на протонах метильной и метиленовой групп, присоединенных к углеродному атому с неспаренным электроном. Применение этих выражений позволяет в случае, когда известны возможные конформации макрорадикалов и статистические веса этих конформаций, оценить СТС спектра. И наоборот, если имеется хорошо разрешенная структура ЭПР спектра, то по ней возможно оценить конформации радикалов.

## II. ТЕХНИКА ЭПР

Подавляющее большинство используемых в настоящее время ЭПР спектрометров работает в СВЧ диапазоне, а именно на частоте  $10^{10}$  Гц (длина волны 3 см). При этом напряженность постоянного магнитного поля оказывается  $\sim 3000$  э.

На рис. 5 приведена блок-схема ЭПР спектрометра. Основные элементы этой схемы имеются в большинстве спектрометров, несмотря на их большое конструктивное многообразие. Источником электромагнитных колебаний обычно служит отражательный кристаллон. Электромагнитные волны от кристаллона по волноводу поступают в объемный резонатор, в котором расположен исследуемый образец. Частота колебаний кристаллона с помощью специальной электронной схемы поддерживается с высокой точностью, равной собственной частоте резонатора. Резонатор располагается между полюсами магнита (обычно электромагнита) таким образом, чтобы СВЧ магнитное поле в образце было перпендикулярным постоянному магнитному полю.

Вторым волноводом резонатор связан с кристаллическим детектором СВЧ колебаний. Если теперь менять напряженность магнитного поля, то при выполнении условия резонанса СВЧ мощность, рассеиваемая в резонаторе, увеличится, и на детектор будет поступать меньшая мощность. Возможны различные способы регистрации сигнала парамагнитного резонанса. Один из способов заключается в том, что напряженность постоянного магнитного поля устанавливают близкой к резонансному значению и затем с помощью специальных катушек создают в зазоре магнита дополнительное низкочастотное магнитное поле, амплитуда которого значительно превосходит ширину линии поглощения. Тогда на выходе детектора будет появляться с частотой, равной удвоенной частоте модуляции, сигнал, отвечающий по форме линии поглощения. После усиления этого сигнала широкополосным усилителем, он может быть зарегистрирован на экране осциллографа. Однако необходимость использования при таком способе регистрации сигнала широкополосного усилителя сильно снижает чувствительность спектрометра, так как наряду с полезным сигналом будут усиливаться и вред-

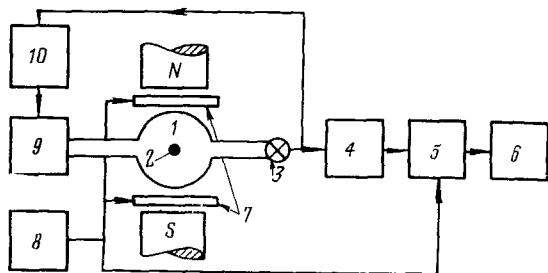


Рис. 5. Блок-схема ЭПР спектрометра: 1 — резонатор, 2 — образец, 3 — кристаллический детектор, 4 — усилитель, 5 — фазочувствительный детектор, 6 — самописец, 7 — модулирующие катушки, 8 — генератор модуляции, 9 — кристаллон, 10 — АПЧ

ные шумовые сигналы, источниками которых могут являться клистронный генератор и детектор. Поэтому такой способ применим только в том случае, когда исследуемый образец содержит большое количество свободных радикалов.

Если же необходима высокая чувствительность, то используется иной способ регистрации сигнала ЭПР. При этом способе магнитное поле электромагнита линейно меняется во времени (рис. 6), проходя через резонансное значение. Одновременно с помощью модуляционных катушек создается и радиочастотное магнитное поле. Только теперь уже

его амплитуда должна быть меньше ширины резонансной линии. Как нетрудно видеть, в таком случае на выходе детектора мы будем иметь переменное напряжение с частотой, равной частоте модуляции. Это напряжение усиливается узкополосным резонансным усилителем и выпрямляется фазочувствительным детектором, снабженным очень узкополосным фильтром. Выпрямленный сигнал по форме будет соответствовать первой производной от линии поглощения. Сигнал записывается на ленте «самописца». Возможность использования при таком способе регистрации весьма узкополосных фильтров ( $\sim 0,1 \text{ Гц}$ ) сильно увеличивает отношение полезного сигнала к шуму, так как величина последнего пропорциональна корню квадратному из полосы пропускания. Уменьшению шума способствует также и то обстоятельство, что частоту модуляции магнитного поля выбирают обычно достаточно высокой (до  $1 \text{ мГц}$ ). Это дает возможность в значительной степени избавиться от низкочастотных шумов кристаллического детектора, на которые приходится максимум спектральной плотности.

Описанный спектрометр является одним из наиболее распространенных.

Тип резонатора, используемого в спектрометре, определяется спецификой проводимого исследования. Возможно использовать не только проходной резонатор, но также и отражательный резонатор с СВЧ балансом. Используется, хотя и значительно реже, и супергетеродинный способ детектирования сигнала.

Мы не будем, однако, подробно останавливаться здесь на этих вопросах и отсылаем читателей к соответствующей литературе<sup>13, 14</sup>. Отметим только в заключение этого раздела, что максимальная чувствительность существующих спектрометров составляет  $10^{-12} - 10^{-13} \text{ М}$  кристаллического свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Однако, если учесть, что в большинстве случаев приходится иметь дело не с кристаллическими веществами, а с растворами (или же, например, полимеризационными смесями), то больший интерес представляет концентрационная чувствительность, т. е. та минимальная концент-

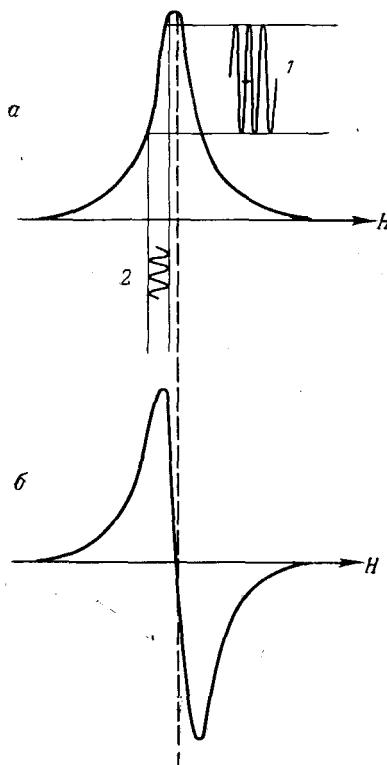


Рис. 6. Метод малой модуляции магнитного поля: 1—результатирующая модуляция СВЧ сигнала, 2 — модуляция магнитного поля

тор, изображенный на рис. 5, но также и отражательный резонатор с СВЧ балансом. Используется, хотя и значительно реже, и супергетеродинный способ детектирования сигнала.

Мы не будем, однако, подробно останавливаться здесь на этих вопросах и отсылаем читателей к соответствующей литературе<sup>13, 14</sup>. Отметим только в заключение этого раздела, что максимальная чувствительность существующих спектрометров составляет  $10^{-12} - 10^{-13} \text{ М}$  кристаллического свободного радикала дифенилпикрилгидразила (ДФПГ). Однако, если учесть, что в большинстве случаев приходится иметь дело не с кристаллическими веществами, а с растворами (или же, например, полимеризационными смесями), то больший интерес представляет концентрационная чувствительность, т. е. та минимальная концент-

рация радикалов, которая может быть измерена. В наиболее благоприятных случаях (образец обладает малыми диэлектрическими потерями, правильно выбраны соотношения размеров резонатора и образца) чувствительность составляет приблизительно  $10^{-7}$  моль/л при ширине спектра  $\sim 3$  э.

### III. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ МЕТОДОМ ЭПР

Все работы в области ЭПР свободных радикалов можно разделить на две большие группы — изучение стабильных свободных радикалов и изучение активных промежуточных радикалов и реакций, в которых они принимают участие.

#### 1. Стабильные свободные радикалы. Изучение ингибиции полимеризации

Кроме рассмотренного выше ион-радикала нафталина были изучены многочисленные стабильные и семистабильные радикалы с более или менее сложной системой сопряженных связей — трифенилметил, семихиноны, а, а-дифенил-β-пикрилгидразил и многие другие.

В последние годы большое внимание уделяют синтезу полимеров с системой сопряженных π-связей. Эти полимеры являются органическими полупроводниками. В таких полимерах часто наблюдают узкий синглетный сигнал ЭПР.

Семистабильные и стабильные радикалы образуются из ингибиторов радикальных реакций — окисления и полимеризации. Таковы радикалы хинонов и семихинонов, ароматических аминов, нитроароматических соединений полициклических углеводородов. Использование метода ЭПР позволяет количественно подойти к процессам ингибиции.

Исследуя этим методом ингибирование полимеризации<sup>15</sup>, удалось открыть новый важный факт — затрату до 4 молекул ингибитора и образование такого же числа стабильных радикалов на каждый ликвидированный активный радикал. Подобный огромный «стехиометрический коэффициент» равный:

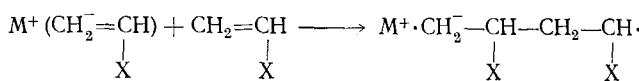
$$\frac{\text{число израсходованных молекул ингибитора}}{\text{число дезактивированных радикалов}}$$

свидетельствует о том, что при реакции активного радикала с молекулой ингибитора образуется вначале «горячий» радикал с избытком колебательной энергии, способный к дальнейшим реакциям с мономером или с новыми молекулами ингибитора. Только после нескольких подобных актов энергия радикалов понижается настолько, что они уже не инициируют полимеризацию. Если ввести в систему инертный растворитель, то горячие радикалы «охлаждаются» вследствие соударений с молекулами растворителя, и стехиометрический коэффициент стремится к единице. Наличие горячих радикалов при полимеризации свидетельствует о возможности возникновения энергетических цепей даже при реакциях в жидкой фазе.

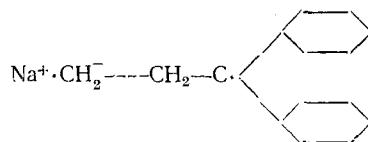
#### 2. Активные свободные радикалы. Изучение полимеризации

Как уже указывалось, чувствительность современных ЭПР спектрометров в большинстве случаев недостаточна для изучения свободнорадикальных реакций в жидкой фазе. Однако с их помощью удалось разрешить некоторые важные вопросы теории полимеризации. Примером подобного рода является механизм инициирования полимеризации щелочными металлами.

Предполагавшаяся схема полимеризации заключалась в следующем. Комплекс из молекулы мономера и атома металла (комплекс с переносом заряда) атакует новую молекулу мономера и образуется ион-радикал, который в дальнейшем либо рекомбинирует по радикальному центру, либо растет сразу в двух направлениях



Для подтверждения этого механизма необходимо было обнаружить наличие свободных радикалов в полимеризующейся системе. Это было сделано для случая полимеризации дифенилэтилена под действием металлического натрия<sup>16</sup>.



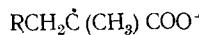
В этом случае радикал оказался настолько стабильным, что не подвергался рекомбинации, а рост цепи шел в анионном центре.

Классические случаи радикальной полимеризации можно было исследовать лишь при специальных обстоятельствах.

В 1953 г. Бамфорд и Дженкинс показали<sup>17</sup>, что при полимеризации некоторых мономеров, в которых не растворяются образующиеся полимеры, часть макрорадикалов захватывается выпадающим в осадок гелем и стабилизируется. ЭПР спектры таких радикалов были изучены в полиакрилонитриле Бамфордом и сотрудниками<sup>18</sup>.

В 1958 г. Инграм и сотрудники<sup>19</sup> путем добавления осадителя к полимеризационной системе сумели исследовать этим способом спектры многих свободных макрорадикалов. Другой метод создания значительных количеств макрорадикалов был использован в работах<sup>20, 21</sup>. Он заключается в том, что в систему добавляют некоторое количество сшивающего агента. При полимеризации часть радикалов остается уловленной в образующейся пространственной сетке. Наконец, в работах<sup>20, 22</sup> наблюдались спектры радикалов, уловленных в полиметилметакрилате и поливинилацетате после наступления так называемого гель-эффекта при фотополимеризации. Однако, как было показано в работе<sup>22</sup>, уловленные радикалы являются побочным продуктом реакции и их концентрация не связана непосредственно с кинетикой процесса.

В работе<sup>23</sup> изучали полимеризацию барийдигидратметакрилата в твердой фазе. При облучении при  $-196^\circ$  монокристалла барийдигидратметакрилата возникают полностью изотропные спектры, которые приписывают радикалам  $(CH_3)_2\dot{C} COO^-$ , образующимся при присоединении водорода к двойной связи метакрилатного иона. При нагревании до  $20^\circ$  появляется новый анизотропный спектр, имеющий 9 линий, если магнитное поле параллельно оси *a* или *b* псевдоромбического кристалла, и 13 линий, если поле параллельно оси *c*. Этот спектр приписывают радикалу растущей цепи



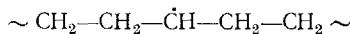
Анизотропные свойства спектра показывают, что растущие радикалы имеют определенную кристаллографическую ориентацию, иначе говоря, расположение молекул мономера в кристаллической решетке определяет собой расположение растущего макрорадикала.

### 3. Макрорадикалы в твердых полимерах. Структура и спектры

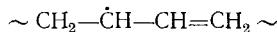
В 1951 г. Шнейдер с сотрудниками<sup>24</sup> обнаружили ЭПР спектр в облученном рентгеновскими лучами полиметилметакрилате. Полученные ими результаты, а также последующие исследования показали, что полимеры являются прекрасными средами, способными улавливать свободные радикалы. Большим преимуществом полимерных матриц является возможность изучения образующихся в них радикалов при сравнительно высоких температурах (вплоть до температур размягчения полимеров), что связано с сильной заторможенностью движения полимерных цепей. Это значительно расширяет круг свободно-радикальных процессов, которые возможно изучать методом ЭПР, делая полимер незаменимой модельной системой для изучения элементарных реакций свободных радикалов. При этом применяют разнообразные методы получения радикалов: радиолиз под воздействием излучений всех видов, улавливание свободных радикалов в процессах полимеризации, механическое разрушение полимеров.

Наибольшее число работ по ЭПР облученных полимеров посвящено расшифровке ЭПР спектров и определению структуры макрорадикалов.

В настоящее время можно считать установленным<sup>25-27</sup>, что при облучении полиэтилена при низкой температуре в нем в результате отрыва атомов водорода образуются алкильные радикалы:

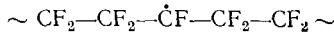


Спектр их содержит 6 линий, соответствующих взаимодействию неспаренного электрона с одним  $\alpha$ -протоном и с 4  $\beta$ -протонами. При повышении температуры (а также в случае, если облучение производится при комнатной температуре) этот спектр исчезает, и наблюдается спектр другого радикала с нечетным числом линий. Этот спектр, вероятнее всего, принадлежит радикалу аллильного типа:



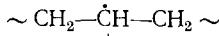
Такой радикал возникает в результате миграции неспаренного электрона вдоль полимерной цепи (путем последовательной эстафетной передачи атомов H) и его улавливания двойной связью, образовавшейся вследствие радиолиза.

ЭПР спектр макрорадикалов в облученном тефлоне наблюдали в работах<sup>28-30</sup>. Спектр этот принадлежит фторалкильному радикалу.



При комнатной температуре спектр состоит из 10 линий, обусловленных взаимодействием неспаренного электрона с атомами фтора в  $\alpha$ - и  $\beta$ -положениях. При высокой температуре ( $250^\circ$ ) удается наблюдать дополнительное расщепление, обусловленное взаимодействием неспаренного электрона с атомами фтора в  $\gamma$ -положении.

Спектр свободных радикалов полистирола был изучен при механической деструкции полистирола в вакууме<sup>31,32</sup> (рис. 7). Он представляет собой плохо разрешенный триплет с расстоянием между компонентами 19 э. Вероятнее всего, этот спектр принадлежит радикалу типа



который может образоваться вследствие отрыва водорода от полимерных цепей более активными первичными радикалами, возникающими при механическом разрушении полистирола. Сверхтонкая структура образуется вследствие взаимодействия неспаренного электрона с протонами соседних метиленовых групп. Неэквивалентность протонов (при эквивалентном взаимодействии неспаренного электрона с 4 протонами мы имели бы спектр из 5 линий) объясняется невозможностью свободного вращения этих групп вокруг C—C-связей. Сравнительно небольшая величина

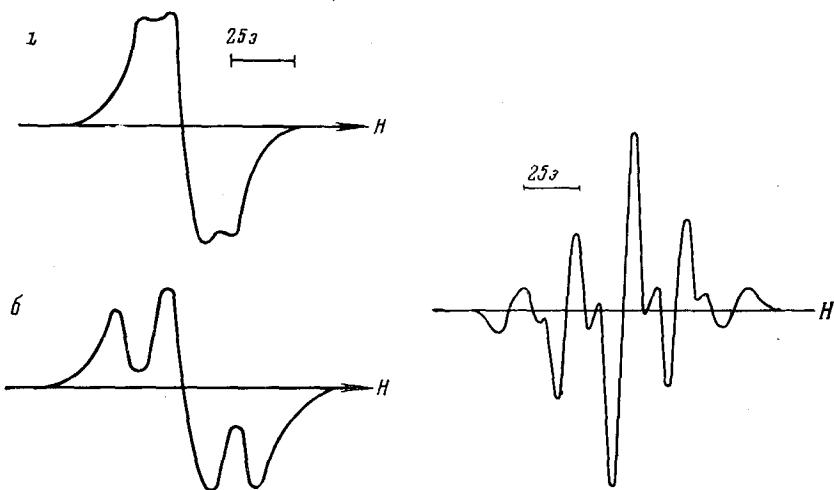


Рис. 7. ЭПР спектры макрорадикалов полистирола: *а* — атактический, *б* — изотактический

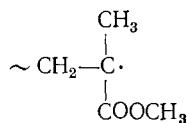
Рис. 8. ЭПР спектр макрорадикалов полиметилметакрилата

сверхтонкого расщепления спектра объясняется значительной делокализацией неспаренного электрона по фенильному кольцу и уменьшением его плотности на атомах углерода в цепи. Такая делокализация оказывается возможной, если плоскость кольца совпадает с плоскостью соответствующего участка цепи. Вместе с тем электронная плотность у отдельных атомов внутри кольца недостаточна для того, чтобы вызвать появление дополнительных линий, а обусловливает только некоторое уширение основных линий. Интересно, что в спектре макрорадикалов, возникающих при механическом разрушении изотактического полистирола<sup>31</sup>, величина сверхтонкого расщепления равна 34 Г. Такое различие можно объяснить тем, что в изотактическом полистироле фенильные кольца располагаются в плоскостях, почти перпендикулярных главной цепи, и потому не могут втягивать электрон путем сопряжения. Соотношение величины расщепления в случае атактического и изотактического полистирола хорошо соответствует рассчитанному методом молекулярных орбит отношению плотностей неспаренного электрона у  $\alpha$ -атома радикала полистирола для случаев параллельной и перпендикулярной ориентаций фенильного кольца<sup>12</sup>.

На рис. 8 показан спектр макрорадикалов в полиметилметакрилате. Он сохраняет свой вид независимо от способа получения радикалов и представляет собой наложение двух серий линий сверхтонкой структуры: квинтиплета и квадруплета с биномиальным отношением интенсивностей в каждой серии. Расстояние между соседними линиями в обеих

сериях одинаково и равно 26 э. Центры этих спектров совпадают так, что линии квадруплета размещаются в промежутках между линиями квинтиплета.

В 1958 г. в работах Ингрэма и других<sup>19</sup> и Абрагама и других<sup>38</sup> была выдвинута гипотеза о том, что ЭПР спектр в полиметилметакрилате принадлежит радикалу растущей полимерной цепи:



При этом наличие в спектре двух серий линий объясняется существованием двух определенных конформаций таких радикалов, возникающих вследствие невозможности свободного вращения метиленовой группы. В одной из конформаций оба протона метиленовой группы лежат вблизи от узловой плоскости  $\pi$ -электронного облака неспаренного электрона и слабо взаимодействуют с последним. Такой конформации соответствует квадруплетный спектр, отражающий эквивалентное взаимодействие неспаренного электрона с тремя протонами метильной группы. В другой конформации один из протонов метиленовой группы располагается вблизи меридианальной плоскости облака неспаренного электрона и взаимодействует с ним так же, как и протоны метильной группы. Четыре эти протона дают квинтиплет. Второй же proton метиленовой группы очень слабо взаимодействует с неспаренным электроном. Такое предположение было впоследствии подтверждено в экспериментах с дейтерозамещенными производными ПММА<sup>34,35</sup>. При замещении обоих атомов водорода метиленовой группы на атомы дейтерия в ЭПР спектре остается только квадруплетная серия. Это объясняется тем, что СТС от атомов дейтерия обычно не разрешается. Поэтому замещение атома водорода на дейтерий эквивалентно исключению этого атома из участия в создании СТС. Остающийся после замещения водородов метиленовой группы на дейтерий квадруплетный спектр соответствует взаимодействию неспаренного электрона с протонами метильной группы. При замещении же протонов метильной группы на атомы дейтерия остается лишь дублетный спектр, отвечающий взаимодействию неспаренного электрона с одним из протонов метиленовой группы. Недавно Фишер<sup>36</sup> исследовал полимеризацию ММА в водной эмульсии и установил, что возникающие при этом спектры представляют собой уже известные группы из четырех и пяти линий, однако каждая из этих линий, в свою очередь, расщепилась еще на несколько линий. Это связано, по-видимому, с тем, что при наблюдении спектров радикалов в жидкой фазе удается разрешить дополнительное расщепление от протонов метиленовой группы, которое в твердой фазе маскируется вследствие уширения линий благодаря анизотропному взаимодействию.

#### IV. РЕАКЦИИ МАКРОРАДИКАЛОВ В ПОЛИМЕРАХ

##### 1. Гибель макрорадикалов

Процессы гибели макрорадикалов в полиэтилене после радиолиза изучали несколько групп исследователей. Во всех работах было установлено, что алкильные радикалы быстро погибают при повышении температуры образца, а аллильные гибнут гораздо медленнее. Кинетика процесса гибели радикалов оказалась различной в работах разных авторов. Так, Лаутон и другие<sup>27</sup> нашли, что кинетика гибели алкильных радика-

лов соответствует уравнению первого порядка. Чарльзби и другие<sup>37</sup> наблюдали гибель алкильных радикалов по бимолекулярному закону. Krakko и другие<sup>38</sup> установили, что алкильные радикалы рекомбинируют по закону первого порядка, но с двумя различными константами скорости. Аллильные же радикалы погибают согласно<sup>37</sup> по закону, отличному от законов как первого, так и второго порядков, а согласно<sup>27</sup> — по закону первого порядка. Лаутон<sup>27</sup> объясняет наблюдавшуюся им кинетику гибели радикалов как результат неоднородного распределения их по объему. Чарльзби и другие<sup>37</sup> предполагают равномерное распределение радикалов, а ответственным за гибель радикалов считают механизм миграции радикального состояния вдоль цепи.

Причину различия в скоростях гибели радикалов в цитированных работах следует, вероятно, искать в различии исследованных образцов полиэтилена (так, например, в работе<sup>37</sup> установлено, что скорость гибели алкильных радикалов в образцах полиэтилена низкого давления значительно выше, чем в полиэтилене высокого давления). Возможно, что этим объясняются и различные закономерности кинетики процессов гибели.

Процессы рекомбинации радикалов в тефлоне подробно исследованы в работе<sup>39</sup>. Изучалась рекомбинация как исходных фторалкильных, так и перекисных радикалов, возникающих при взаимодействии исходных радикалов с кислородом. Установлено, что реакцию рекомбинации в тефлоне можно описать обычным бимолекулярным законом, предполагая при этом, что константа скорости рекомбинации в аморфной фазе больше, чем в кристаллической (исследовались образцы различной степени кристалличности). Из кинетики рекомбинации перекисных и фторалкильных радикалов были определены значения констант скорости рекомбинации.

Кинетику гибели радикалов в облученном полиметилметакрилате изучали в работе<sup>40</sup>. Было установлено, что по прошествии нескольких часов с момента начала реакции начинает точно выполняться бимолекулярный закон гибели радикалов. В первые же часы наблюдаются отклонения от закона второго порядка. Шида и другие<sup>41</sup> исследовали гибель радикалов в облученном полиметилметакрилате в начальные моменты времени (до 20 мин.) и обнаружили мономолекулярный закон гибели радикалов. Ониши и другие<sup>40</sup> определили энергию активации рекомбинации радикалов; она оказалась равной 28 ккал/моль. Эти авторы предполагают, что радикалы рекомбинируют вследствие вращения молекулярных сегментов, энергия активации которого имеет такую же величину<sup>42</sup>. В работе<sup>40</sup> было обнаружено ускоряющее влияние кислорода на гибель радикалов; однако объяснение этому явлению не дано.

Процессы рекомбинации макрорадикалов в  $\gamma$ -облученном поливинилхлориде изучали Кури и другие<sup>43</sup>, а также Егорова и другие<sup>44</sup>. В обеих работах установлено, что гибель радикалов идет по закону второго порядка с энергией активации 38 ккал/моль<sup>43</sup> или 44 ккал/моль<sup>44</sup>. Аналогично работе<sup>40</sup> в работе<sup>43</sup> было замечено, что кислород ускоряет процесс гибели радикалов.

Следует отметить, что во всех рассмотренных работах (за исключением, пожалуй, работы<sup>37</sup>) предполагается, что гибель радикалов в полимерах происходит при их столкновении в процессе вращения или перемещения меньших или больших участков полимерных цепей. Однако анализ имеющихся данных<sup>45,46</sup> о диффузионной подвижности полимерных молекул показывает, что идея о взаимодействии макрорадикалов путем столкновений не может быть применима к твердому телу. Кроме того,

на основании представления о механизме гибели свободных радикалов в полимерах как о простом их столкновении в результате механического перемещения невозможно объяснить ускоряющее влияние кислорода на процессы гибели макрорадикалов и различие в скоростях гибели перекисных и углеводородных радикалов. Поэтому приходится предположить, что в полимерах существует иной механизм взаимодействия радикалов. Таким механизмом является миграция радикальных состояний, существование которой было установлено в работе<sup>32</sup>. Этот механизм заключается в отрыве макрорадикалами атомов водорода от соседних цепей, что приводит к перемещению радикального центра по объему полимера. Такая миграция продолжается до тех пор, пока два радикальных центра не столкнутся и не уничтожат друг друга рекомбинацией или диспропорционированием. В этой работе изучали процессы гибели макрорадикалов, образованных при механическом разрушении полистирола, полиметилметакрилата и поливинилацетата. Опыты показали, что гибель радикалов на начальных стадиях процесса точно соответствует уравнению бимолекулярной кинетики, а определенные по кинетическим кривым константы скоростей реакции — уравнению Аррениуса. Полученные значения констант реакций гибели макрорадикалов приведены в табл. 1.

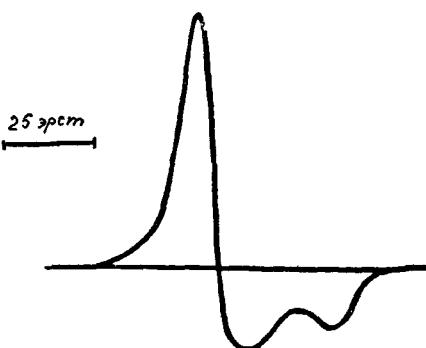


Рис. 9. ЭПР спектр перекисных макрорадикалов

ТАБЛИЦА I

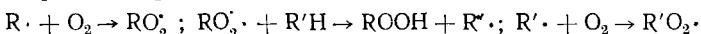
Полимер	$K = \frac{k}{V}$ , моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>
Полиметилметакрилат	$10^{18} \exp [(-29000 \pm 2000)/RT]$
Поливинилацетат	$10^{20} \exp [(-23000 \pm 1000)/RT]$
Полистирол	$10^{20} \exp [(-24000 \pm 2000)/RT]$

Следует отметить, что значения констант, приведенные в табл. 1, определены с точностью до множителя, имеющего размерность объема. Это объясняется тем, что, как показывают опыты по реакциям макрорадикалов, возникающих при механическом разрушении полимеров с различными газообразными агентами, эти радикалы распределены не равномерно по всему объему полимера, а сосредочены в тонком поверхностном слое, толщина которого неизвестна. При напускании кислорода в ампулу, содержащую частицы полимера с макрорадикалами, с очень большой скоростью происходит окисление радикалов, и они количественно превращаются в перекисные радикалы со свойственным последним характерным несимметричным спектром (рис. 9). При температурах ниже  $-50^\circ$  количество перекисных радикалов не изменяется с заметной скоростью. При повышении температуры они начинают взаимодействовать и исчезают во много раз быстрее, чем радикалы с неспаренным электроном на углероде. В данном случае кинетические уравнения бимолекулярной реакции полностью удовлетворяются. Полученные значения констант скорости гибели перекисных радикалов приведены в табл. 2.

ТАБЛИЦА 2

Полимер	$K = \frac{k}{V}$ , моль <sup>-1</sup> ·сек <sup>-1</sup>	Давление кислорода, мм рт.ст.
Полиметилметакрилат	$10^{21} \exp [(-23000 \pm 500)/RT]$	760
Поливинилацетат	$10^{14} \exp [(-14500 \pm 500)/RT]$	760
Полистирол	$10^{15} \exp [(-12000 \pm 500)/RT]$	760
Полистирол	$10^{14} \exp [(-12000 \pm 500)/RT]$	0,1

Мы видим, что в полистироле, например, при 20° перекисные макрорадикалы исчезают в 1000 раз быстрее, чем собственные макрорадикалы полистирола. Этот факт находится в непримиримом противоречии с объяснением гибели радикалов путем столкновений, ибо ясно, что механическая подвижность исходных и перекисных радикалов одинакова. С точки зрения реакции отрыва водорода вся картина становится понятной: первичные радикалы малоактивны и с большим трудом отрывают водород от соседних цепей. Перекисные же радикалы весьма реакционноспособны по отношению к акту отрыва водорода. Имеется еще одно наблюдение, подтверждающее механизм миграции радикальных состояний. Если после полного окисления всех исходных радикалов понизить давление кислорода, то скорость гибели радикалов уменьшается. Этот факт на первый взгляд кажется чрезвычайно удивительным, поскольку молекулярный кислород, казалось бы, никак не может влиять на поведение перекисных радикалов. Однако с точки зрения механизма миграции радикального состояния это явление совершенно естественно. Если бы в полимере не было избытка растворенного кислорода, то процесс миграции остановился бы на том, что перекисные радикалы перешли во вторичные углеводородные радикалы. Этим бы все и кончилось. Если же в системе есть кислород, то он опять присоединяется к этому новому радикалу и снова отрывает водород и т. д. до тех пор, пока в силу случайной встречи два радикала не уничтожат друг друга. Таким образом, процесс эстафетной передачи водорода сопровождается цепным окислением полимера:



и так далее. Накопление перекисей в полимере было подтверждено специальным экспериментом.

## 2. Окисление

Возможность изучения реакций макрорадикалов в полимерах с различными газообразными агентами была продемонстрирована в нескольких работах. Так, Кури и Уеда<sup>47</sup> исследовали влияние SO<sub>2</sub> на радикалы различных облученных полимеров. В работе<sup>48</sup> было установлено, что такие газы, как H<sub>2</sub>S, NO, NO<sub>2</sub>, I<sub>2</sub> очень быстро ликвидируют радикалы в облученном поливинилхлориде, а водород и SO<sub>2</sub> не реагируют с радикалами. В работе<sup>48</sup> наблюдались реакции различных газов с радикалами в облученных акриламине и метакриламине. Исследование реакций полимерных радикалов с различными газообразными агентами проведено в работах Цветкова, Лебедева и Воеводского<sup>49</sup>; авторы изучали реакции окисления фторалкильных радикалов и их взаимодействие с водородом и окисью азота.

Несколько типичных реакций, таких как окисление, отрыв водорода и присоединение мономера, было изучено в работе<sup>50</sup>. В этой работе макрорадикалы образовывались при механическом разрушении полистирола, полиметилметакрилата и поливинилацетата. Окисление радикалов

было исследовано при давлении кислорода, равном 760 мм рт. ст., и при низких температурах. За кинетикой процесса следили по нарастанию спектра перекисных радикалов. Для того чтобы разделить перекрывающиеся спектры перекисных и исходных углеводородных радикалов, работу вели при сравнительно высоком уровне СВЧ мощности в резонаторе ( $\sim 25$  мВ). В этом случае имеет место сильное насыщение спектров первичных радикалов, вследствие чего они не видны, и спектры перекисных радикалов, насыщающиеся гораздо слабее, наблюдаются практически на нулевом фоне. Кинетика реакции окисления хорошо удовлетворяет мономолекулярному закону, показывая, что радикалы расположены в непосредственной близости к поверхности, образовавшейся при разрушении полимеров. В табл. 3 приведены значения констант

ТАБЛИЦА 3

Полимер	$K = k[\text{O}_2]$ , $1/\text{сек}^{-1}$	$k$ , $\text{см}^3/\text{сек}$
Полиметилметакрилат	$20 \exp [(-4000 \pm 200)/RT]$	$6,0 \cdot 10^{-15} \exp [(-7900 \pm 500)/RT]$
Поливинилацетат	$3 \exp [(-2000 \pm 200)/RT]$	$1,6 \cdot 10^{-15} \exp [(-5900 \pm 500)/RT]$
Полистирол	$0,2 \exp [(-1200 \pm 200)/RT]$	$4,0 \cdot 10^{-17} \exp [(-5300 \pm 500)/RT]$

стант скоростей реакций окисления, рассчитанные на основании экспериментальных данных. Следует иметь в виду, что таким образом мы определяем не истинное значение константы скорости реакции окисления, а ее произведение на концентрацию кислорода. Но при переходе от одной температуры к другой концентрации адсорбированного и растворенного кислорода меняются. Поэтому для определения истинных значений констант реакций окисления были проведены исследования процессов растворения и адсорбции кислорода в полимерах и определена температурная зависимость концентраций сорбированного кислорода<sup>51</sup>. Истинные значения констант реакций окисления полимерных радикалов  $k$  определяются делением экспериментально найденных значений констант  $K$  на концентрации кислорода  $[\text{O}_2]$ .

### 3. Реакция отрыва водорода

Следующий тип исследованных реакций — это отрыв водорода макрорадикалами. В качестве донора водорода применяли кумол. При впуске паров кумола в ампулу с образцом, содержащим свободные радикалы, наблюдается уменьшение интенсивности спектра исходных радикалов. При этом новый спектр не появляется, так как образующиеся в ходе этой реакции низкомолекулярные кумильные радикалы быстро рекомбинируют. Так как коэффициенты диффузии кумола в полимерах очень малы, то следовало ожидать, что реакция радикалов с кумолом будет проходить только на поверхности полимера. Действительно, опыт показывает, что гибель радикалов точно соответствует мономолекулярной кинетике. Рассчитанные по экспериментальным данным константы скоростей реакции  $K$  приведены в табл. 4.

ТАБЛИЦА 4

Полимер	$K = k[\text{кумол}]$ , $\text{сек}^{-1}$	$k$ , $\text{см}^2/\text{сек}$
Полиметилметакрилат	$2 \cdot 10^5 \exp [(-13000 \pm 1000)/RT]$	$2 \cdot 10^4 \exp [(-38000 \pm 1500)/RT]$
Поливинилацетат	$3 \cdot 10^{10} \exp [(-16000 \pm 1000)/RT]$	$2 \cdot 10^9 \exp [(-36000 \pm 1500)/RT]$

Если же учесть значения констант адсорбции кумола, то получаются истиные значения констант  $k$  реакций отрыва водорода (последний столбец табл. 4). Что касается радикалов полистирола, то в изученном интервале температур они не реагируют с кумолом с заметной скоростью. Этот факт может показаться удивительным, поскольку, судя по энергиям активации процессов рекомбинации и окисления радикалов, полистирольные радикалы должны быть не менее активными, чем другие изученные радикалы. Следовательно, мы видим, что отсутствует прямая корреляция между активностью радикала в данной реакции и соответствующей энергией активации. Это происходит потому, что фактором, определяющим скорость реакции в такой же мере, как энергия активации, в данном случае является величина предэкспоненциального множителя, которая очень сильно меняется при переходе от одного радикала к другому. Действительно, если мы, например, сосчитаем величины экспонент в константах реакций радикалов полиметилметакрилата и поливинилацетата с кумолом для  $T = 250^\circ\text{K}$ , то увидим, что они отличаются всего в 50 раз. В то же время предэкспоненциальные множители этих констант отличаются в  $10^5$  раз.

#### 4. Реакция присоединения мономера

Было изучено присоединение мономера метилметакрилата к макрорадикалам в полистироле и поливинилацетате. При впуске в ампулу, содержащую образец разрушенного полимера, паров мономера при давлении 10 мм рт. ст. с очень большой скоростью (при температурах,

ТАБЛИЦА 5

Полимер	$K=k$ [мономер], $\text{сек}^{-1}$	$k$ , $\text{см}^2/\text{сек}$
Поливинилацетат	$3 \cdot 10^{13} \exp [(-22000 \pm 1000)/RT]$	$10^{12} \exp [(-35000 \pm 1500)/RT]$
Полистирол	$2 \cdot 10^2 \exp [(-7500 \pm 500)/RT]$	$2 \exp [(-19800 \pm 1000)/RT]$

близких к комнатной) происходит замена спектра исходных радикалов метилметакрилата. За кинетикой процесса в этом случае следили по нарастанию нового спектра, так как он значительно шире спектров исходных радикалов, и крайние линии его сверхтонкой структуры не перекрываются с исходными спектрами, что дает возможность разделить спектры метилметакрилатных и других радикалов. Ход кинетических кривых и в этом случае точно соответствует закону мономолекулярной кинетики, а температурная зависимость констант скоростей реакций соответствует закону Аррениуса. Значение констант  $K$  скоростей реакций приведены в табл. 5. Там же приведены значения констант, определенные с учетом констант адсорбции мономера.

#### 5. Некоторые вопросы реакционной способности макрорадикалов

При рассмотрении полученных в работах<sup>32, 50</sup> экспериментальных данных обращают на себя внимание большие значения энергий активации изученных реакций по сравнению с реакциями в газовой или жидкой фазах. Действительно, реакция рекомбинации радикалов в газовой и жидкой фазах идет с очень малыми (практически нулевыми) энергиями активации. Найденные же значения энергий активаций процессов гибели макрорадикалов в твердых полимерах превышают 20 ккал/моль. Реакцию отрыва водорода макрорадикалами можно сопоставить с ре-

акцией передачи цепи при полимеризации. Но энергии активации реакций передачи цепи при жидкофазной радикальной полимеризации винильных мономеров равны в среднем  $10 \div 15$  ккал/моль, т. е. меньше найденных энергий активации в реакциях макрорадикалов с кумолом в два с лишним раза. То же самое можно сказать и о реакции присоединения мономера: аналогичная ей реакция роста цепи при полимеризации идет со значительно меньшими энергиями активации.

Рассмотрим вопрос о том, какова должна быть абсолютная скорость реакции гибели макрорадикалов исходя из механизма миграции радикальных состояний. Для того чтобы свободный радикал смог оторвать атом водорода от соседнего звена полимерной цепи, он прежде всего должен переместиться на расстояние  $\delta$ , отделяющее его от этого звена, т. е. в среднем на расстояние  $3 \div 5$  Å (диаметр поперечного сечения полимерной цепи). Время, которое для этого потребуется, будет выражаться формулой

$$\tau = \tau_0 \exp(E_\pi/RT) \quad (14)$$

где  $E_\pi$  — энергия активации процесса перемещения радикального центра, а предэкспоненциальный множитель  $\tau_0$  равен  $h/kT$  ( $h$  — постоянная Планка,  $k$  — постоянная Больцмана,  $T$  — абсолютная температура). Следовательно, частота соударений данного радикала с водородными атомами будет

$$v = \frac{1}{\tau} = \frac{kT}{h} \exp(-E_\pi/RT) \quad (15)$$

Однако не каждое столкновение, естественно, приведет к отрыву водорода. Частота эффективных столкновений, т. е. тех, которые приведут к отрыву атома водорода радикалом, очевидно, будет равна:

$$v_{\text{эфф}} = v e^{\frac{-E_1 + S_1 T}{RT}} \quad (16)$$

где  $E_1$  — энергия активации, а  $S_1$  — энтропия активированного состояния реакции отрыва водорода.

Средняя скорость движения радикального центра в таком случае будет равна

$$V = \delta \cdot v_{\text{эфф}} = \delta \frac{kT}{h} e^{S_1/R} \cdot e^{-\frac{E_\pi + E_1}{RT}} \quad (17)$$

Отсюда получаем, что число столкновений радикальных центров друг с другом в единицу времени будет равно

$$N = V \sigma n^2 = \frac{\delta kT}{h} e^{S_1/R} \cdot e^{-\frac{E_\pi + E_1}{RT}} \sigma \cdot n^2 \quad (18)$$

где  $\sigma$  — эффективное сечение для столкновения двух радикальных центров,  $n$  — число радикальных центров в единице объема. Зная число соударений, мы можем представить скорость бимолекулярной реакции рекомбинации или диспропорционирования в виде

$$-\frac{dn}{dt} = N e^{S_2/R} \cdot e^{-E_2/RT} \quad (19)$$

где  $S_2$  — энтропия активированного состояния в реакции радикалов друг

с другом, а  $E_2$  — энергия активации этой реакции. Комбинируя (18) и (19), получаем окончательно

$$-\frac{dn}{dt} = Ae^{\frac{S_1+S_2}{R}} e^{-\frac{E_{\Pi}+E_1+E_2}{RT}} n^2 \quad (20)$$

Таким образом, мы видим, что измеряемая энергия активации является суммой энергий трех процессов. Для определения значения энергии активации собственно процесса рекомбинации макрорадикалов нужно из найденной на опыте величины вычесть энергию активации перемещения радикального центра и отрыва водорода. Первая из этих энергий, вероятно, не сильно отличается от энергии активации процесса диффузии низкомолекулярных веществ в полимерах, скажем мономера, т. е. равна 13—15 ккал/моль. Что касается энергий активации отрыва водорода, то они, по-видимому, должны совпадать с энергиями активации передачи цепи при полимеризации, т. е. быть  $\sim 10 \pm 15$  ккал/моль. Следовательно, сумма этих двух энергий будет равна 23—30 ккал/моль. Мы видим, что эти значения очень близки к найденным на опыте значениям энергий активации процессов гибели исходных углеводородных радикалов. Отсюда следует вывод, что величина энергии активации собственно процесса рекомбинации макрорадикалов практически равна нулю в точном соответствии со всеми данными по рекомбинации радикалов в газовой и жидкой фазах.

Что касается реакций макрорадикалов с различными агентами, то, как нетрудно видеть, в величины констант скоростей реакций должны входить в качестве сомножителей коэффициенты диффузии молекул низкомолекулярных агентов в твердых полимерах\*. Это ясно из следующих рассуждений. Как известно<sup>52</sup>, диффузия в твердых телах осуществляется путем последовательных скачков молекул (или атомов) между некоторыми положениями равновесия. Пусть время жизни молекул низкомолекулярного реагента в положении равновесия равно  $\tau$ , а расстояние между двумя соседними положениями равновесия  $\delta$ . Тогда средняя скорость передвижения этих молекул будет

$$\bar{u} = \delta/\tau \quad (21)$$

а число двойных соударений молекул реагента со свободными радикалами в 1 сек. будет равно

$$N = \bar{u}\sigma [R][C] \quad (22)$$

где  $\sigma$  — эффективное сечение соударения,  $[R]$  и  $[C]$  — концентрации радикалов и молекул реагента. Но согласно<sup>52</sup> коэффициент диффузии может быть следующим образом выражен через  $\delta$  и  $\tau$ :

$$D = \frac{\delta^2}{\tau} \quad (23)$$

Из трех последних уравнений получаем следующее выражение для числа двойных соударений:

$$N = A_1 D [R][C] \quad (24)$$

\* Следует подчеркнуть, что речь идет не о диффузии этих молекул из внешнего пространства в полимер, а об их тепловом движении внутри поверхностного слоя, настолько тонкого, что время установления в нем стационарной концентрации реагирующих молекул значительно меньше времени реакции.

Следовательно, константа скорости реакции может быть записана в таком виде:

$$k = A_1 D e^{-\frac{\varepsilon}{RT}} \quad (25)$$

где  $\varepsilon$  — энергия активации реакции.

Но коэффициент диффузии  $D$ , в свою очередь, зависит от температуры:

$$D = D_0 e^{-\frac{E}{RT}}. \quad (26)$$

Здесь  $E$  — энергия активации процесса диффузии.

Подставляя (26) в (25), получаем окончательное выражение для константы скорости реакции:

$$k = A_2 e^{-\frac{E+\varepsilon}{RT}} \quad (27)$$

Таким образом, измеряемая на опыте величина энергии активации, по сути дела, является суммой энергий активации собственно реакции радикала с молекулой реагента и диффузии этой последней. В табл. 6 приведены значения реакций присоединения мономера, полученные путем вычитания из экспериментально найденных значений (табл. 5) величины энергий активации диффузии мономера в полимерах.

ТАБЛИЦА 6

Полимер	$E$ , кал/моль
Поливинилацетат	11000 $\pm$ 2000
Полистирол	6800 $\pm$ 1000

Мы видим, что полученные таким образом значения энергий активации очень близки к значениям, известным для реакций в жидкой фазе. Это говорит в пользу правильности сделанного предположения о влиянии диффузии на скорость реакции.

На основании представленных данных можно сделать заключения об относительной реакционноспособности макрорадикалов в реакциях окисления, отрыва водорода и раскрытия двойной связи. Данные по взаимодействию макрорадикалов с кумолом и метилметакрилатом показывают, что энергия активации не является исчерпывающей характеристикой реакционноспособности свободных радикалов.

ТАБЛИЦА 7

Мономер ( $T=30^\circ$ )	$A/\text{моль}\cdot\text{сек}$	$E$ , ккал/моль	Предэкспоненциальный множитель $A \times 10^7$ $A/\text{моль}\cdot\text{сек}$
Винилацетат	1240	7,3	24,0
Стирол	55	7,8	2,2
Метилметакрилат	143	6,1	0,5
Метилакрилат	720	7,1	10,0

С точки зрения теории абсолютных скоростей реакций, различие в реакционноспособности радикалов объясняется разницей свободных энергий активированных комплексов. Именно свободная энергия, складывающаяся из энергий атомов, связанных в молекулу за вычетом умноженной на абсолютную температуру энтропии молекул, может служить истинной мерой активности того или иного радикала. Нет ничего удивительного в том, что при переходе в состояние активированного комплекса число степеней свободы системы, состоящей из радикала и атакуемой им молекулы, может существенно меняться, хотя бы потому что такая атака предполагает весьма специфическое взаимное расположение. Значит, будет сильно меняться и энтропия системы, т. е. в конечном итоге мы

часто решающим фактором является величина предэкспоненциального множителя.

С точки зрения теории абсолютных скоростей реакций, различие в реакционноспособности радикалов объясняется разницей свободных энергий активированных

получим большие отклонения величины предэкспоненциального множителя от значения, даваемого теорией столкновений. Любопытно отметить, что явление, подобное описанному выше, наблюдается и в обычной радикальной полимеризации. В табл. 7 приведены данные о скоростях роста цепи при полимеризации некоторых винильных мономеров. Эти данные заимствованы нами из работы<sup>53</sup>.

Мы видим, что в пределах одного винилового ряда различия в абсолютных скоростях роста цепи достигают отношения 25 : 1 (винилацетат — стирол). В то же время энергии активации почти одинаковы. Это означает, что причиной всех различий является стерический фактор, т. е. стерические условия при сближении макрорадикала с мономерной молекулой.

Изученные нами макрорадикалы можно расположить по отношению к реакциям присоединения мономера и реакциям окисления в тот же ряд активностей: винилацетат, стирол, метилметакрилат. По отношению к реакции отрыва водорода от кумола ряд активностей меняется, так как стирол оказывается практически инертным при исследованных температурах.

#### V. МАКРОРАДИКАЛЫ ПРИ МЕХАНИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ ПОЛИМЕРОВ

В 1959 г. в работе<sup>31</sup> впервые методом ЭПР были обнаружены свободные радикалы, возникающие в полимерах при их механическом разрушении. Впоследствии этот метод получения радикалов в полимерах использован в работах<sup>54, 55</sup>. Изучение методом ЭПР свободных радикалов, возникающих при механической деструкции полимеров, несомненно сыграет большую роль в выяснении физики самого процесса механического воздействия на полимеры. Так, в работе<sup>56</sup> исследовались радикалы, возникающие при одноосном сжатии эбонита, и их накопление при увеличении деформации. При релаксации деформации число радикалов уменьшается. Изучение радикалов, возникающих при растяжении капроновых волокон<sup>57</sup>, дало возможность обнаружить большое сходство кривых накопления радикалов с кривыми ползучести материала, что указывает на связь ползучести с накоплением разрывов химических связей.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Е. К. Завойский, Докт. диссертация, ФИАН, М., 1944.
2. Я. И. Френкель, ЖЭТФ, **15**, 409 (1954).
3. А. Абрахам, М. Н. Л. Райсе, Proc. Roy. Soc., **A205**, 135 (1951).
4. Н. М. McConnell, D. B. Chestnut, J. Chem. Phys., **27**, 984 (1957).
5. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, Там же, **33**, 935 (1960).
6. R. S. Mulliken, C. C. J. Roothaan, Chem. Rev., **41**, 219 (1947).
7. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, J. Am. Chem. Soc., **63**, 41, 1770 (1941).
8. R. S. Mulliken, J. Chem. Phys., **7**, 339 (1932).
9. N. Miller, L. W. Picket, R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., **76**, 4770 (1954).
10. A. D. McLachlan, Molec. Phys., **1**, 233 (1958).
11. И. С. Милевская, М. В. Волькенштейн, Оптика и спектроск., **11**, 349 (1961).
12. И. С. Милевская, М. В. Волькенштейн, Там же, **12**, 381 (1962).
13. G. Feher, Bell. Syst. Tech. Journ., **36**, 4444 (1957).
14. D. J. E. Ingram, Free radicals as studied by electron spin resonance, London, 1958.
15. Ф. Тюдош, Некоторые проблемы кинетики радикальной полимеризации, Будапешт, 1965.
16. K. Hirota, K. Kuwata, J. Polymer Sci., **60**, S52 (1962).
17. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, Proc. Roy. Soc., **A249**, 445 (1959).
18. C. H. Bamford, A. D. Jenkins, D. J. E. Ingram, M. C. R. Symmons, Nature, **175**, 894 (1955).

19. D. J. E. Ingram, M. C. R. Symmons, M. G. Townsend, Trans. Faraday Soc., **54**, 409 (1958).
20. G. K. Fraenkel, J. M. Hirshon, C. Walling, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3606 (1954).
21. M. M. Atherton, H. W. Melville, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., **54**, 1300 (1958).
22. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Высокомол. соед., **1**, 1519 (1959).
23. J. H. O'Donnell, B. McGarvey, H. Morawetz, J. Am. Chem. Soc., **86**, 2322 (1964).
24. E. E. Schneider, M. J. Day, G. Stein, Nature, **168**, 644 (1951).
25. А. Т. Корицкий, Ю. Н. Молин, В. Н. Шамшев, Н. Н. Бубен, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **1**, 1182 (1959).
26. B. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., **28**, 1169 (1958).
27. E. J. Lawton, J. S. Balwit, R. S. Powell, Там же, **33**, 295 (1960).
28. E. E. Schneider, Там же, **23**, 978 (1955).
29. H. N. Rexroad, W. Gordy, Там же, **30**, 399 (1959).
30. Я. С. Лебедев, Ю. Н. Цветков, В. В. Воеводский, Оптика и спектроск., **8**, 811 (1960).
31. С. Е. Бреслер, С. Н. Журков, Э. Н. Казбеков, Е. М. Саминский, Э. Е. Томашевский, ЖТФ, **29**, 359 (1959).
32. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Ф. Сеч, П. Смейтек, ФТТ, **5**, 675 (1963).
33. R. J. Abraham, H. W. Melville, D. W. Ovendall, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., **54**, 1133 (1958).
34. P. Kourim, K. Vacek, Tetrahedron Letters, **23**, 1051 (1962).
35. M. Lazar, F. Szocs, Polymer letters (в печати).
36. H. Fischer, J. Polymer Sci., **2**, 529 (1964).
37. A. Charlesby, D. Libby, M. G. Ormeod, Proc. Roy. Soc., A262, 207 (1961).
38. F. Cracco, A. J. Arvia, M. Dole, J. Chem. Phys., **37**, 2449 (1962).
39. Ю. Д. Цетков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **3**, 882 (1961).
40. S. I. Ohnishi, J. Nitta, J. Polymer Sci., **38**, 451 (1959).
41. S. Shida, J. Higuchi, R. Kusaku, T. Miyamae, Симпозиум по радиационной химии, Япония, 1958 (цит. по <sup>31</sup>).
42. J. G. Powells, J. Polymer Sci., **22**, 79 (1956).
43. Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, J. Chem. Phys., **32**, 371 (1960).
44. З. С. Егорова, Ю. М. Малинский, В. Л. Карпов, А. Е. Калмансон, Л. А. Блюменфельд, Высокомол. соед., **4**, 64 1962.
45. F. Bueche, W. M. Cashin, P. Debue, J. Chem. Phys., **20**, 1956 (1952).
46. T. G. Fox, P. J. Flory, J. Appl. Phys., **21**, 581 (1950).
47. Z. Kuri, H. Ueda, J. Polymer Sci., **50**, 349 (1961).
48. Z. Kuri, H. Ueda, S. Shida, J. Chem. Phys., **32**, 371 (1960).
49. Ю. Д. Цетков, Я. С. Лебедев, В. В. Воеводский, Высокомол. соед., **1**, 1934 (1959).
50. С. Е. Бреслер, Э. Н. Казбеков, В. Н. Фомичев, Кинетика и катализ, **6**, 820 (1965).
51. Э. Н. Казбеков, Кандид. диссертация, ИВС АН СССР, Л., 1963.
52. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд. АН СССР, М., 1945.
53. W. J. Bengough, H. W. Melville, Proc. Roy. Soc., A230, 429 (1955).
54. П. Ю. Бутягин, А. А. Берлин, Высокомол. соед., **1**, 865 (1959).
55. С. Н. Журков, Э. Е. Томашевский, В. А. Закревский, ФТТ, **3**, 2841 (1961).
56. С. Н. Журков, В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, ФТТ, **6**, 1912 (1964).
57. Е. Н. Журков, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, ДАН 159, 303, (1964).

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР  
Ленинград