

# Взаимодействие оксидов азота с полимерами<sup>†</sup>

Г.Б.Парийский, И.С.Гапонова, Е.Я.Давыдов

Институт биохимической физики им. Н.М.Эмануэля Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косыгина, 4, факс (095) 137–4101

Рассмотрены механизмы реакций оксидов азота с твердыми полимерами различных классов. Особое внимание уделено анализу механизмов образования стабильных нитроксильных радикалов. Показано, что активными участниками реакций с оксидами азота являются двойные связи, амидные группы макромолекул, гидропероксиды и пероксидные макрорадикалы. Обсуждены возможности применения оксидов азота для получения спин-меченых полимеров и использования последних в ЭПР-томографии при изучении фронта реакции нитрования твердых полимеров.

Библиография — 111 ссылок.

## Оглавление

I. Введение	1071
II. Взаимодействие полимеров с диоксидом азота	1072
III. Влияние монооксида азота на полимеры	1081
IV. Заключение	1084

## I. Введение

Исследования зависимости процессов термического, термоокислительного, фотохимического, фотоокислительного, механохимического старения полимеров разных классов, а также их стабилизации от разрушающих воздействий проводятся давно. Главная цель этих исследований — сохранение эксплуатационных характеристик полимерных материалов.

Среди многочисленных публикаций, в которых обобщены результаты таких исследований (см., например,<sup>1–20</sup>), можно выделить монографии академиков Н.М.Эмануэля и А.Л.Бучаченко.<sup>2,4</sup> В этих работах кинетические закономерности старения полимеров под действием различных факторов проанализированы с учетом специфики протекания элементарных стадий соответствующих химических твердофазных превращений.

Во второй половине XX в. пришло понимание того, что все возрастающее количество выбрасываемых в атмосферу продуктов промышленного производства загрязняет ее такими агрессивными соединениями, как сернистый ангидрид, оксиды азота, озон, что приводит к возникновению кислотных дождей и туманов,<sup>21</sup> под действием которых портятся конструкционные материалы (бетон, мрамор, кирпич, полимерные материалы, лаки и краски).

**Г.Б.Парийский.** Кандидат химических наук, заведующий лабораторией кинетики инициированной деструкции и модификации полимеров ИБХФ РАН. Телефон: (095)939–7103.

**И.С.Гапонова.** Научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–7103.

**Е.Я.Давыдов.** Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (095)939–7446.

Область научных интересов авторов: химическая кинетика, деструкция и стабилизация полимеров, влияние агрессивных газов на полимерные материалы.

Одним из важных факторов, обуславливающих ухудшение свойств полимеров, является их взаимодействие с оксидами азота. Изучение процессов нитрования органических веществ в жидкой и газовой фазах началось в середине XIX в. В качестве нитрующих агентов использовали как азотную кислоту, так и оксиды азота. Нитрование ароматических соединений является, как правило, ионным процессом,<sup>22–24</sup> а парафиновых углеводородов — свободнорадикальным процессом, инициированным диоксидом азота NO<sub>2</sub>.<sup>25–27</sup> Азотная кислота в этом случае являлась источником оксидов азота. Небольшие добавки диоксида азота, с одной стороны, инициируют вырожденно-разветвленное цепное окисление углеводородов в жидкой фазе, а с другой, — обрывают цепи реакций окисления.<sup>28</sup>

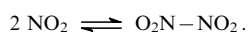
Систематические исследования влияния оксидов азота на стабильность полимерных материалов начались в конце 1950-х годов.<sup>29–32</sup> Наибольший вклад в решение этой проблемы внес Еллинек, исследовавший деструкцию полимеров разных классов в атмосфере диоксида азота и его димера при температурах, близких к комнатной, а также при комбинированном воздействии диоксида азота, кислорода и света ближней УФ- и видимой частей спектра.<sup>32</sup>

Существует восемь оксидов азота, однако только три из них — NO, NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> — считают загрязнителями атмосферы.<sup>33</sup> Содержание в атмосфере остальных оксидов азота слишком мало, поэтому их влияние на старение полимеров в естественных условиях несущественно.

Концентрация оксидов азота в окружающей среде подвержена значительным суточным и сезонным колебаниям, зависит от местоположения и метеорологических условий. Предельно допустимые концентрации монооксида азота в воздухе населенных пунктов составляют: максимальная разовая —  $2 \cdot 10^{-8}$  моль · л<sup>-1</sup>, среднесуточная —  $2 \cdot 10^{-9}$  моль · л<sup>-1</sup>. Предельно допустимая концентрация диоксида азота (и разовая, и суточная) равна  $1.85 \cdot 10^{-9}$  моль · л<sup>-1</sup>. В рабочей зоне

производственных помещений допустима концентрация  $\text{NO}_2 \approx 1.1 \cdot 10^{-7}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  (см.<sup>34, 35</sup>).

Диоксид азота всегда присутствует в равновесии с его бесцветным линейным димером  $\text{N}_2\text{O}_4$ , теплота образования которого составляет  $-61.4$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$  при 298 К,



Константа равновесия уменьшается с увеличением суммарного давления  $\text{NO}_2 + \text{N}_2\text{O}_4$  ( $P$ ) и составляет 0.1415 атм при  $P = 4.3 \cdot 10^{-2}$  атм и 298 К.<sup>36</sup>

На основании экспериментальных и расчетных данных<sup>37–40</sup> высказано предположение, что реакции нитрозирования алкенов в неполярных растворителях происходят в результате взаимодействия двойных углерод-углеродных связей с изомером линейного  $\text{N}_2\text{O}_4$  — нитрозонитратом  $\text{ON}-\text{ONO}_2$ . Это соединение менее устойчиво, чем  $\text{N}_2\text{O}_4$ .

Прежде чем перейти к анализу конкретных результатов исследования взаимодействия оксидов азота с полимерами и возможности экстраполяции полученных данных для оценки старения полимеров в загрязненной ими атмосфере, отметим следующее. Из-за малой концентрации оксидов азота в атмосфере скорости реакций с их участием низкие, и с ними могут конкурировать или превосходить по эффективности процессы старения, обусловленные действием других факторов, например термо- или фотоокисление, озонное старение, биоразрушение полимеров и т.д. Поэтому по результатам натуральных испытаний трудно оценить вклад процессов, связанных с оксидами азота. Такие реакции обычно исследуют при концентрациях поллютантов на несколько порядков более высоких, чем в атмосфере. Полученные в этих условиях результаты, как правило, линейно экстраполируют к существующим в атмосфере концентрациям. Такая априорная экстраполяция не является очевидной, так как вклад индивидуальных стадий в единый процесс старения при ускоренных испытаниях может меняться в зависимости от условий эксперимента.

Процессы старения полимеров в атмосфере оксидов азота обусловлены реакциями диффундирующих в полимер газов с реакционноспособными группами макромолекул. Такие процессы характеризуются неравномерностью распространения реакции по объему образца и связанной с этим сложностью их кинетического описания.

Для химических реакций в твердых полимерах характерна кинетическая неэквивалентность реагентов,<sup>2, 4</sup> т.е. одинаковые по химическому строению частицы имеют различное ближайшее окружение, и поэтому реагируют с различными константами скорости. Вследствие этого наиболее активные частицы выводятся из реакции и суммарная константа скорости со временем уменьшается. Однако из-за протекания релаксационных процессов в полимерах первоначальное распределение частиц по их реакционной способности восстанавливается. Это приводит к зависимости кинетических закономерностей превращений от соотношения скоростей химических реакций и релаксационных процессов.<sup>41</sup> Данный факт также заставляет критически оценивать простой перенос результатов ускоренных испытаний на старение полимеров в загрязненной оксидами азота атмосфере.

Наконец, следует отметить, что при исследовании влияния оксидов азота на полимерные материалы в большинстве случаев регистрировали изменение средней степени полимеризации, характеризующей чрезвычайно важную, но только одну реакцию — распад макромолекул. Подробное исследование деструкции макромолекул в реакциях различных полимеров с диоксидом азота проведено Еллинеком.<sup>32</sup> Он разбил все полимеры на три основные группы, отличающиеся устойчивостью к воздействию  $\text{NO}_2$ . В настоящем обзоре при анализе результатов мы будем придерживаться этой классификации. Изменение механических свойств — важная эксплуатационная характеристика полимера как конструк-

ционного материала, но она не содержит непосредственной информации о химических превращениях и структуре макромолекул. Такую информацию можно получить, используя метод ИК-спектроскопии, однако изменения в спектре поглощения, как правило, удастся зафиксировать лишь при достаточно глубоких степенях превращения. Поэтому использование других физико-химических методов анализа превращений, происходящих в полимерах в атмосфере оксидов азота, а также анализ пространственного распределения реакции по объему образца чрезвычайно важны для установления сложного механизма таких реакций. Иногда образующиеся при старении продукты могут быть более активными по отношению к оксидам азота, чем исходный полимер.

В настоящем обзоре рассмотрены результаты изучения старения полимеров различных классов традиционными методами физико-химического анализа, а также исследования этих процессов методом ЭПР, позволяющим по структуре образующихся стабильных азотсодержащих макро-радикалов сделать заключение о свободнорадикальных стадиях процессов старения с участием оксидов азота.

## II. Взаимодействие полимеров с диоксидом азота

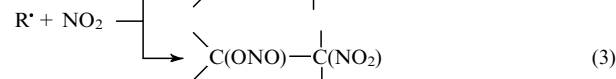
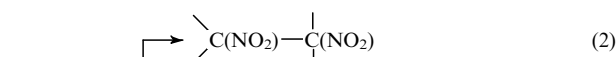
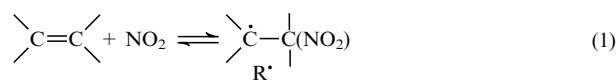
Диоксид азота играет роль свободного радикала средней активности (прочность связи  $\text{ONO}-\text{H}$  составляет 322–326 кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ),<sup>42</sup> способного вызывать несколько типов реакций. Он может отрывать атомы водорода от органических соединений и обратимо присоединяться к двойным углерод-углеродным связям. Кроме того,  $\text{NO}_2$  и его димер могут вступать в специфические взаимодействия с функциональными группами макромолекул.

### 1. Карбоцепные полимеры, не содержащие двойных углерод-углеродных связей

Характерной особенностью карбоцепных полимеров, не содержащих двойных углерод-углеродных связей в основной цепи и в боковых группах макромолекул, таких как полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП), полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), полиакрилонитрил (ПАН), поливинилхлорид (ПВХ), поливинилфторид (ПВФ), является незначительное изменение их свойств в условиях ускоренных испытаний (в работах Еллинека эксперимент проводили при концентрации диоксида азота  $7.8 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  и температуре 308 К, время экспонирования составляло  $\sim 30$  ч).<sup>43, 44</sup> Линейная экстраполяция полученных результатов к наблюдающейся в загрязненной атмосфере концентрации  $\text{NO}_2$  предсказывает длительную стабильность полимеров.<sup>45</sup>

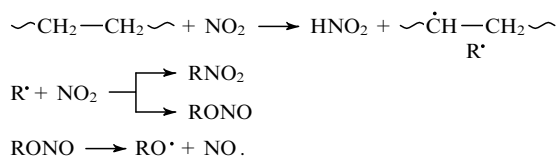
Рассмотрим более подробно результаты исследования влияния  $\text{NO}_2$  на отдельные полимеры этого класса.

Первые исследования взаимодействия диоксида азота с ПЭ и ПП были выполнены Огихарой с сотр.<sup>30, 31</sup> Методом ИК-спектроскопии установлено, что при 298 К диоксид азота не способен отрывать вторичные и третичные атомы водорода от ПЭ и ПП. Он способен только присоединяться к винильным, виниленовым и винилиденовым связям, образуясь при синтезе, например, в ПЭ. В результате таких реакций получены динитросоединения и нитронитриты.



При  $T \geq 373$  К в этих полимерах происходит образование нитро-, нитритных, нитратных, карбонильных и гидроксильных боковых групп.

Предложен следующий механизм процесса:



В последующих реакциях с участием радикалов  $\text{RO}^*$  образуются макромолекулярные нитраты, спирты и карбонильные соединения. Пользуясь приведенной схемой, можно объяснить накопление нитрогрупп, происходящее с постоянной скоростью, автоускоренный характер образования нитратов, спиртов и карбонильных соединений, но нельзя объяснить S-образную форму кривой накопления нитритов.

Энергия активации ( $E_a$ ) присоединения  $\text{NO}_2$  к двойным связям ПЭ, полученного различными способами, составляет 8–16 кДж·моль<sup>-1</sup>. Энергия активации отрыва атома водорода равна 56–68 и 60 кДж·моль<sup>-1</sup> для ПЭ и ПП.

При комнатной температуре и концентрации  $\text{NO}_2$  в диапазоне  $5.4 \cdot 10^{-4}$ – $5.4 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup> характеристики таких полимеров, как ПЭ, ПП, ПАН и ПММА, мало меняются даже при совместном действии  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и УФ-излучения.<sup>43</sup> При действии  $\text{NO}_2$  на ПВХ и ПВФ наблюдали незначительное уменьшение содержания атомов хлора и фтора соответственно.<sup>32, 43</sup>

Диоксид азота ( $7.8 \cdot 10^{-3}$ – $3.4 \cdot 10^{-2}$  моль·л<sup>-1</sup>) при температурах 298–328 К способен отрывать третичные атомы водорода от ПС с образованием боковых нитро- и нитритных групп.<sup>32</sup> Эти процессы характеризуются низкой скоростью и сопровождаются разрывами основной цепи макромолекул.<sup>32, 45, 46</sup> По данным Еллинека зависимость уменьшения средней степени полимеризации макромолекул ПС от времени экспонирования в атмосфере  $\text{NO}_2$  состоит из трех линейных участков: начального, среднего и конечного. В середине процесса (средний участок зависимости) наблюдается уменьшение кажущейся скорости деструкции. Еллинек связал это с обусловленной полярными группами ассоциацией макромолекул в растворе, влияющей на результаты вискозиметрических измерений. Последующее увеличение кажущейся скорости деструкции приписывается расходованию этих азотсодержащих групп и уменьшению ассоциации макромолекул.

Авторы работы<sup>46</sup> подвергли пленки ПС совместному действию  $\text{NO}_2$  ( $1.1 \cdot 10^{-4}$  моль·л<sup>-1</sup>) и света ( $\lambda > 280$  нм). На начальной стадии (до 10 ч) деструкция макромолекул не наблюдалась, затем разрывы цепей происходили с постоянной скоростью. Через 40 ч деструкция прекратилась. Механизм процесса деструкции в этих условиях не обсуждался.

Попытка количественно изучить старение ПС и поли-*т*-бутилметакрилата (ПТБМА) в условиях, моделирующих старение этих полимеров в атмосфере, загрязненной  $\text{NO}_2$ , была предпринята Хубером.<sup>47</sup> В исследовании использовали нанесенные на стеклянную подложку образцы, экспонированные в потоке воздуха, содержащего  $\text{NO}_2$  ( $2.5 \cdot 10^{-6}$ – $3.7 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>), при 300 К и облученные светом ( $\lambda > 290$  нм). Число разрывов на 10000 мономерных единиц ( $\alpha$ ) определяли по данным вискозиметрических измерений. Временную зависимость  $\alpha$  можно представить в виде эмпирического уравнения

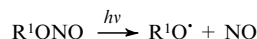
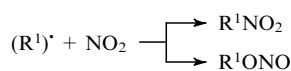
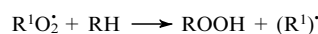
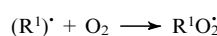
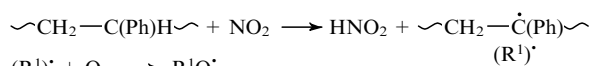
$$\alpha = \frac{P}{Q} (\exp Qt - 1),$$

где  $P$  и  $Q$  — постоянные,  $t$  — время. Это уравнение описывает автоускоренный процесс. При  $Q \rightarrow 0$  деструкция протекает с постоянной скоростью. При увеличении толщины образца величины  $P$  и  $Q$  уменьшаются, причем  $P$  уменьшается

быстрее, чем  $Q$ . Автоускоренный характер процесса более отчетливо проявляется для тонких пленок. Деструкция тонких пленок ПС в тех же условиях протекает медленнее, чем деструкция пленок ПТБМА, и имеет более четко выраженный автоускоренный характер. Возможные причины зависимости кинетических параметров деструкции от толщины образцов не обсуждены.

Автоускорение деструкции ПТБМА Хубер<sup>47</sup> связал с образованием под действием света изобутилена, который, реагируя с  $\text{NO}_2$ , инициирует свободнорадикальные процессы деструкции макромолекул.

В ИК-спектре ПС, выдержанного в тех же условиях, отмечены полосы 1686 и 3400 см<sup>-1</sup>, соответствующие образованию карбонильных и гидроксильных групп. Ни в ПТБМА, ни в ПС не наблюдали образования азотсодержащих продуктов. Предполагается,<sup>47</sup> что в ПС протекают следующие реакции:



По мнению автора, распад гидропероксидов под действием  $\text{NO}$  и света (реакции (4) и (5)) приводит к автоускорению деструкции ПС.

Данные по исследованию механизма и кинетических закономерностей реакции макромолекулярных гидропероксидов с монооксидом азота более подробно рассмотрены ниже.

## 2. Взаимодействие диоксида азота с карбоцепными полимерами, содержащими ненасыщенные углерод-углеродные связи

Среди реакций  $\text{NO}_2$  с карбоцепными полимерами, содержащими ненасыщенные двойные углерод-углеродные связи, наиболее подробно исследовано взаимодействие диоксида азота с каучуками. Они значительно более чувствительны к действию  $\text{NO}_2$ , чем полимеры, не содержащие двойных связей в основной цепи и боковых группах макромолекул. Это обусловлено, во-первых, тем, что  $\text{NO}_2$  способен обратимо присоединяться к двойным углерод-углеродным связям с образованием нитроалкильных радикалов (реакция (1)), инициируя тем самым дальнейшие свободнорадикальные превращения эластомеров. Во-вторых, как установил Прайор с соавт.,<sup>48</sup> при взаимодействии  $\text{NO}_2$  с олефинами в жидкой фазе скорость образования продуктов (Пр) реакции описывается уравнением

$$\frac{d[\text{Пр}]}{dt} = k'[\text{олефин}][\text{NO}_2] + k''[\text{олефин}][\text{NO}_2]^2,$$

где  $k'$  — эффективная константа скорости образования продукта в реакциях аллильных радикалов с  $\text{NO}_2$ ,  $k''$  — эффективная константа скорости образования продукта в реакциях (1)–(3).

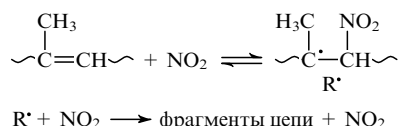
Второй член в этом уравнении доминирует при высоких концентрациях  $\text{NO}_2$ ; он соответствует образованию продукта в реакции рекомбинации нитроалкильного радикала с диоксидом азота (реакции (1)–(3)). Первый член в этом уравнении преобладает, если концентрация  $\text{NO}_2$  низка; он

связан со способностью диоксида азота отрывать атомы водорода в  $\beta$ -положении к двойной связи с образованием аллильных радикалов, рекомбинирующих впоследствии с молекулой  $\text{NO}_2$ . В зависимости от строения олефина реакция образования аллильного радикала либо слабо экзотермична, либо слабо эндотермична. Например, прочности наиболее слабых связей  $\text{C}-\text{H}$  во фрагменте синтетического изопренового каучука  $-\text{C}(1)\text{H}_2-(\text{C}(2)\text{H}_3)\text{C}=\text{CH}-\text{C}(3)\text{H}_2-$  равны 334, 351 и 316 кДж·моль<sup>-1</sup> для связей  $\text{C}(1)-\text{H}$ ,  $\text{C}(2)-\text{H}$  и  $\text{C}(3)-\text{H}$  соответственно.<sup>49</sup>

В предварительных опытах было установлено,<sup>43</sup> что под действием диоксида азота макромолекулы полиизопрена и полибутадиена как разрушаются, так и сшиваются, а бутилкаучук (сополимер изобутилена с 1.75% изопрена) только разрушается. Еллинек с соавт. подробно исследовал старение бутилкаучука в атмосфере  $\text{NO}_2$  ( $5.2 \cdot 10^{-7}$ – $5.2 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>), смеси  $\text{NO}_2$  и воздуха и при совместном действии  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и УФ-света ( $\lambda > 280$  нм).<sup>32, 50, 51</sup> Установлено, что при действии только  $\text{NO}_2$  разрушения макромолекул, за исключением начального участка, на котором скорость процесса падает со временем, описывается соотношением

$$\alpha = k_{\text{ef}} t,$$

$k_{\text{ef}}$  зависит от давления  $\text{NO}_2$ . Предложена кинетическая схема разрыва макроцепи.



Совместное действие  $\text{O}_2$  ( $6.8 \cdot 10^{-4}$ – $7.8 \cdot 10^{-3}$  моль·л<sup>-1</sup>) и  $\text{NO}_2$  ( $5.2 \cdot 10^{-7}$ – $5.2 \cdot 10^{-5}$  моль·л<sup>-1</sup>) приводит к увеличению скорости разрушения каучука при возрастании концентрации как одного, так и другого газа. Еллинек считает, что разрывы макромолекул при совместном действии  $\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$  можно представить как результат трех составляющих: разрушения, обусловленной действием только  $\text{NO}_2$ , разрушения макромолекул в процессе окисления и разрывов макромолекул, обусловленных синергическим действием  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$ , в основе которого лежит индуцированное диоксидом азота разложение образовавшихся гидропероксидов.

Кинетика разрушения бутилкаучука при совместном действии  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_2$  и УФ-света по Еллинеку описывается следующим кинетическим уравнением:

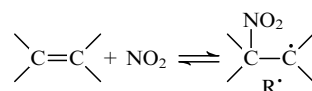
$$\alpha = k'_{\text{ef}} t^2 + k''_{\text{ef}} [\text{NO}_2] [1 - \exp(-k''' t)],$$

где  $k'$  и  $k''$  — эффективные константы скорости различных совокупностей реакций,  $k'''$  — константа скорости разрушения эластомера под действием  $\text{NO}_2$ . При малых давлениях  $\text{NO}_2$  разрушения ускоряется во времени, а при больших — тормозится.

### 3. Исследование взаимодействия диоксида азота с двойными связями в твердых полимерах методом ЭПР

Выше было отмечено, что нитрование ароматических соединений, как правило, является ионным процессом, а алифатических соединений, в частности, взаимодействие  $\text{NO}_2$  или его димера с двойными углерод-углеродными связями в неполярных средах, происходит по свободнорадикальному механизму.<sup>37, 48, 52, 53</sup> При взаимодействии смеси  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$  с низкомолекулярными олефинами в жидкой фазе возникают парамагнитные центры.<sup>54</sup> Были зафиксированы зависящие от температуры спектры ЭПР, параметры которых не соответствовали параметрам спектров нитроалкильных радика-

лов. Авторы считали, что это сигналы  $\pi$ -комплексов, образующихся при взаимодействии диоксида азота с двойными связями олефинов. Нитроалкильные радикалы в системах стирол (или  $\alpha$ -метилстирол) и  $\text{NO}_2$  были идентифицированы Коммандором с соавт.<sup>55</sup> по спектрам ЭПР спиновых аддуктов этих радикалов с нитрозобензолом. Наблюдавшиеся<sup>54</sup> парамагнитные центры были отнесены к нитрокислым радикалам, возникающим в реакциях



Считают, что реакция (6) обусловлена примесью  $\text{NO}$  в диоксиде азота. Анализ этой схемы показывает, что процесс образования нитрокислых радикалов (7) должен быть автоускоренным, что и подтвердилось в дальнейших исследованиях.<sup>56</sup>

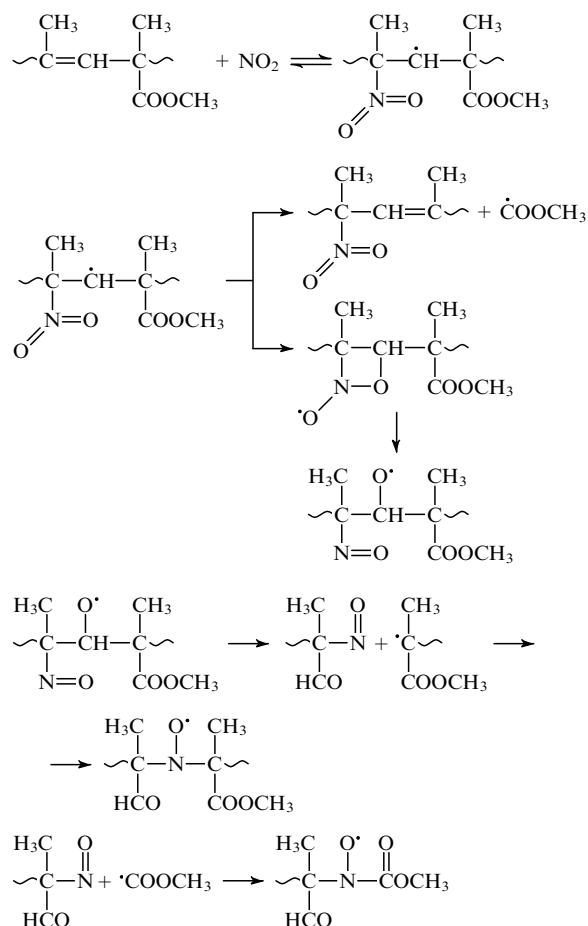
#### а. Реакции УФ-облученного полиметилметакрилата с диоксидом азота

Диоксид азота практически не реагирует с ПММА. Однако известно, что под действием УФ-света в этом полимере происходит разрушение сложноэфирных групп с образованием главным образом метилформиата  $\text{HCOOCH}_3$  и макромолекулярных структур, содержащих в основной цепи двойные связи.<sup>57</sup> Взаимодействие диоксида азота с образовавшимися двойными связями должно инициировать в полимере свободнорадикальные реакции старения.

Авторами работы<sup>58</sup> методом ЭПР изучен процесс образования парамагнитных частиц при действии  $\text{NO}_2$  на ПММА, содержащий  $0.3$ – $0.4$  моль·кг<sup>-1</sup> фрагментов  $\sim(\text{CH}_3)\text{C}(\text{COOCH}_3)-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$ , полученных фотолизом. Зарегистрированный для твердого полимера спектр образован наложением двух анизотропных триплетов, характерных для диалкил- и ацилалкилнитрокислых радикалов в твердой фазе при низких частотах вращательных движений.<sup>59, 60</sup> Диалкилнитрокислые макрорадикалы  $\text{R}-\text{N}(\text{O}^*)-\text{R}$  дают анизотропный триплет с  $A_{\parallel}^{\text{N}} = 3.2 \pm 0.1$  мТл и  $g_{\parallel} = 2.0026 \pm 0.0005$ , а ацилалкилнитрокислые радикалы  $\text{RC}(\text{O})-\text{N}(\text{O}^*)-\text{R}$  характеризуются параметрами  $A_{\parallel}^{\text{N}} = 2.1 \pm 0.1$  мТл и  $g_{\parallel} = 2.0027 \pm 0.0005$ . Эти радикалы в бензольном растворе ПММА дают триплетные спектры ЭПР соответственно с  $a^{\text{N}} = 1.5 \pm 0.1$  мТл,  $g = 2.0064 \pm 0.0005$  и  $a^{\text{N}} = 0.8 \pm 0.1$  мТл и  $g = 2.0065 \pm 0.0005$ . Отсутствие дополнительного сверхтонкого расщепления в спектрах этих радикалов свидетельствует о том, что соседние с группой  $\text{NO}^*$  атомы углерода являются третиными.

Накопление диалкилнитрокислых макрорадикалов происходит без периода индукции с начальной скоростью, пропорциональной концентрации диоксида азота в газовой фазе.

Полученные кинетические закономерности показывают, что приведенная выше для жидкой фазы схема образования диалкилнитрокислых радикалов (реакции (1), (6), (7)) в твердом полимере не реализуется из-за низкой вероятности встречи макрорадикала и макромолекулярного нитрозо-соединения. Высказано предположение, что синтез этих радикалов происходит в результате последовательности «псевдодоклеточных» реакций. Одним из возможных вариантов такого процесса являются следующие реакции:



В соответствии с этой схемой в первично образующемся нитроалкильном радикале нитрогруппа и свободная валентность локализованы на соседних атомах углерода и, взаимодействуя друг с другом, могут образовывать нестабильные алкоксиалкилнитроксильные радикалы с четырехчленным циклом, распадающиеся с образованием алкоксильного радикала и нитрозогруппы у соседнего атома углерода. Последующий распад алкоксильного макрорадикала приводит к появлению в непосредственной близости друг от друга алкильного радикала и нитрозосоединения, для взаимодействия которых с образованием диалкилнитроксильного макрорадикала достаточно мелкомасштабных трансляционных и вращательных движений. Ацилалкилнитроксильные радикалы возникают в реакциях низкомолекулярных метоксикарбонильных радикалов с третичными нитрозосоединениями. Параллельные процессы превращения активных свободных радикалов, не дающие нитроксильных радикалов, в этой схеме не рассматриваются. Наличием таких процессов можно объяснить то, что выход  $R-N(O^{\bullet})-R$  составляет примерно одну сотую часть от числа поглощенных молекул  $NO_2$ .

В работах <sup>61–63</sup> отмечена способность нитросоединений в жидкой фазе восстанавливаться до нитрозосоединений через стадии образования и распада алкоксиалкилнитроксильных радикалов.

Авторы работы <sup>58</sup>, анализируя полученные данные, сделали вывод, что взаимодействие двойных связей ПММА с  $NO_2$  сопровождается разрывами макромолекул и отщеплением их боковых сложноэфирных групп. Кроме того, по структуре полученных нитроксильных макрорадикалов можно заключить, что  $NO_2$  присоединяется не только к наименее экранированному атому углерода двойной связи, но и к соседнему с ним атому. Аналогичное явление наблюдал Саймонс <sup>64</sup> в реакции метилметакрилата с диоксидом азота в жидкой фазе.

## 6. Нитроксильные радикалы, образующиеся при взаимодействии диоксида азота с каучуками

В предыдущем разделе отмечено, что макромолекулярные нитроксильные радикалы, образовавшиеся при взаимодействии  $NO_2$  с двойными связями полимеров, являются спиновыми метками, несущими информацию о динамике полимерных молекул. Зная закономерности образования и структуру синтезируемых нитроксильных радикалов, можно установить механизм превращений макромолекул в полимере.

Такой подход был использован <sup>65</sup> для получения спин-меченных макромолекул 1,4-*цис*-полиизопрена (синтетический каучук изопреновый, СКИ) и сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена (торговая марка СКЭПТ-40). С помощью таких спиновых меток была исследована динамика макромолекул в твердом СКИ, а также распределение по объему образца реакции его нитрования. <sup>66</sup>

Образующиеся в этих полимерах при 293 К нитроксильные макрорадикалы дают практически одинаковые спектры ЭПР. На рис. 1, *a* приведен спектр радикалов в СКИ, зарегистрированный при 298 К. Он представляет собой анизотропный триплет с  $A_{||}^N = 3.10$  мТл и  $g_{||} = 2.0028 \pm 0.0005$ . Такой сигнал свидетельствует о том, что время корреляции вращательных движений при этой температуре  $\tau_c > 10^{-9}$  с. При повышении температуры спектры превращаются в триплеты с  $a^N = 1.53 \pm 0.03$  мТл и  $g = 2.0057 \pm 0.0005$  (рис. 1, *b*), что указывает на существенное уменьшение времени корреляции вращения. Изменение  $\tau_c$  для температурного интервала 293–373 К (рис. 2) описывается уравнением

$$\tau_c = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{RT}\right),$$

где  $\lg \tau_0 = -14.2$ ,  $E$  — энергия активации вращательной диффузии, равная 34.7 кДж · моль<sup>-1</sup>.

Эти значения близки к соответствующим значениям, определенным для СКИ с помощью объемистого (массивного) спинового зонда. <sup>67</sup>

Интересные данные были получены при изучении кинетических закономерностей образования нитроксильных радикалов в твердых эластомерах. <sup>56</sup> Эти данные показывают, что свободнорадикальные превращения двойных связей в присутствии диоксида азота принципиально отличны от аналогичных превращений в жидкой фазе.

На рис. 3, *a* приведены кривые изменения количества нитроксильных радикалов в зависимости от времени нитрования СКИ при различных концентрациях диоксида азота в газовой фазе. Так же, как и в случае ПММА, образование таких радикалов в атмосфере смеси  $NO_2$  и  $N_2O_4$  происходит без периода индукции с начальной скоростью, пропорциональной концентрации диоксида азота. Число радикалов вначале возрастает, достигает наибольшего значения при  $[NO_2] = (7-8) \cdot 10^{-4}$  моль · л<sup>-1</sup>, а затем уменьшается. Пред-

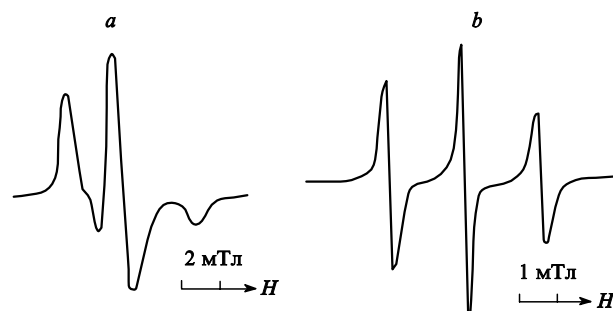


Рис. 1. Спектры ЭПР нитроксильных макрорадикалов, образующихся в реакции диоксида азота и СКИ-3М. Спектры зарегистрированы при 293 (*a*) и 373 К (*b*).

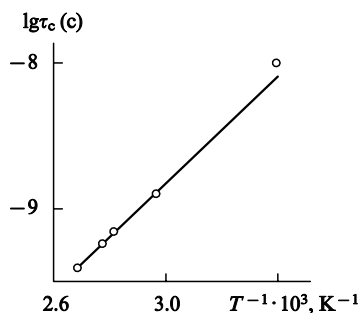


Рис. 2. Температурная зависимость времени корреляции  $\tau_c$  вращательной диффузии макромолекул СКИ, измеренная с помощью спиновых меток, синтезированных в реакции полиизопрена с диоксидом азота.

положено, что такой характер кинетических кривых связан с гибелью нитроксильных радикалов в реакции акцептирования активных радикалов и окислительно-восстановительных реакциях с участием димера диоксида азота.

В присутствии  $O_2$  в газовой смеси (рис. 3, б, кривая 2) появляется заметный период индукции. После его завершения наблюдаемая скорость накопления радикалов в 50–60 раз меньше, чем при той же концентрации  $NO_2$  в отсутствие кислорода, но накапливается в 3 раза большее количество радикалов. Сделано заключение, что в отсутствие  $O_2$  образование нитроксильных макрорадикалов происходит двумя путями: в такой же, как и в жидкой фазе, последовательности реакций или по «псевдоклеточному» механизму, преобладающему при проведении реакции в отсутствие кислорода. В присутствии  $O_2$  этот путь ингибируется превращением

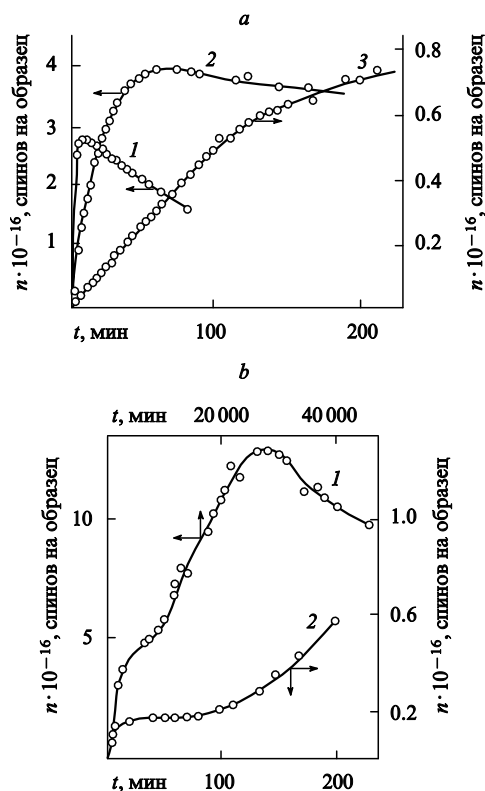


Рис. 3. Кинетические кривые накопления нитроксильных макро-радикалов в СКИ в атмосфере  $NO_2$  (а) и смеси  $NO_2$  и  $O_2$  (б). а:  $[NO_2]$ , моль · л<sup>-1</sup>: 1 —  $2.2 \cdot 10^{-3}$ , 2 —  $7 \cdot 10^{-4}$ , 3 —  $10^{-5}$ ; б: 1 — кинетическая кривая, 2 — начальный участок кривой 1;  $[NO_2] = 7 \cdot 10^{-4}$  моль · л<sup>-1</sup>,  $[O_2] = 1.2 \cdot 10^{-2}$  моль · л<sup>-1</sup>.

первично образующихся нитроалкильных макрорадикалов в нитропероксидные. Из этих данных следует также, что в отсутствие  $O_2$  рекомбинация нитроксильных макрорадикалов с нитроалкильными и аллильными макрорадикалами должна приводить к постепенному сшиванию СКИ.

Аналогичные закономерности накопления нитроксильных макрорадикалов были получены и для СКЭПТ-40, отличающегося от СКИ существенно меньшим содержанием двойных связей.

Механизм образования нитроксильных радикалов в «псевдоклеточных реакциях» в этих полимерах, по существу, такой же, как и в содержащем двойные связи ПММА. Образующиеся в «псевдоклеточных реакциях» алкоксильные макрорадикалы приводят к деструкции макромолекул, а рекомбинация нитроксильных радикалов с нитроалкильными — к сшиванию эластомера.

Реакция  $NO_2$  с твердыми полимерами представляет собой взаимодействие молекул, диффундирующих из газовой фазы и реагирующих в объеме полимера. В этом случае должно наблюдаться неравномерное распределение реакции в объеме. Развивающийся в последнее время метод ЭПР-томографии<sup>68–70</sup> позволяет определять пространственное распределение парамагнитных частиц. При реакции  $NO_2$  с двойными связями эластомеров пространственное распределение нитроксильных макрорадикалов отражает распределение реакции нитрования по объему образца.

В работе<sup>66</sup> описаны результаты исследования процессов взаимодействия СКИ с  $NO_2$  и смесями  $NO_2$  и  $O_2$  методом ЭПР-томографии. Пространственное распределение нитроксильных макрорадикалов, наблюдающееся на начальной и глубокой стадиях процесса нитрования СКИ смесью  $NO_2$  и  $N_2O_4$ , иллюстрирует рис. 4, а, б. Видно, что за первые 2.5 ч нитрование происходит в поверхностном слое толщиной ~1 мм, а внутренняя часть образца недоступна для диоксида азота. При увеличении времени реакции до 740 ч

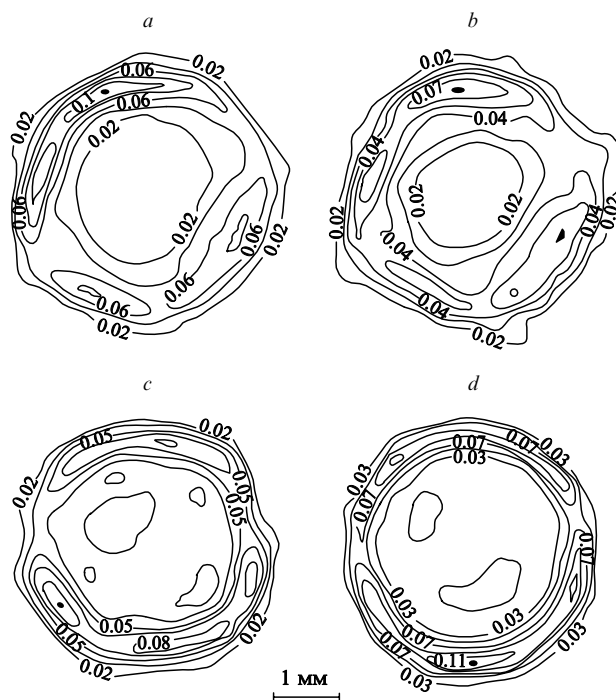


Рис. 4. Распределение по объему образца нитроксильных макро-радикалов, образующихся при нитровании СКИ диоксидом азота с концентрацией  $3.8 \cdot 10^{-4}$  моль · л<sup>-1</sup> (а, б) и смесью  $NO_2$  ( $5.5 \cdot 10^{-4}$  моль · л<sup>-1</sup>) и  $O_2$  ( $1.5 \cdot 10^{-3}$  моль · л<sup>-1</sup>) (с, д). Время нитрования, ч: а — 2.5, б — 720, с — 168, д — 505.

Напомним, что  $NO_2$  всегда находится в равновесии с  $N_2O_4$ .

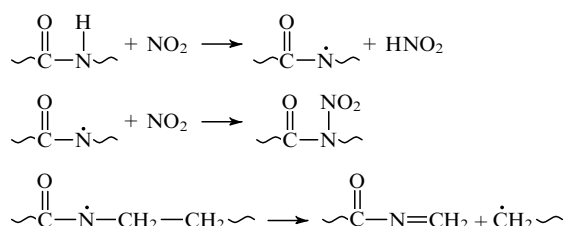
ширина зоны реакции возрастает всего на 20–30%. Глубина реакции максимальна в приповерхностном слое и уменьшается при движении в глубь образца. Полученные данные показывают, что установление первоначального фронта реакции связано с проникновением  $\text{NO}_2$  в объем образца по порам, трещинам, местам с низкой локальной плотностью, в дальнейшем движение фронта реакции происходит очень медленно. Исследование скоростей диффузии низкомолекулярного радикала 2,2,6,6-тетраметил-4-оксиперидин-оксила из газовой фазы в объем СКИ, нитровавшегося в течение разного времени, показало, что нитрование сопровождается эффективным образованием пространственной сетчатой структуры, препятствующей диффузии низкомолекулярных соединений в образце.

Взаимодействие СКИ со смесью  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$  и  $\text{O}_2$  должно уменьшать диффузионные ограничения, связанные со структурными изменениями полимера, так как в присутствии кислорода уменьшается образование сшивок. Поэтому можно было ожидать, что в последнем случае будет наблюдаться большая ширина зоны реакции и более однородное распределение в ней нитрокислых макроадикалов. Однако характер распределения нитрокислых макроадикалов по образцу и его изменение при нитровании образцов смесью  $\text{NO}_2$  и  $\text{O}_2$  (рис. 4, c, d) схожи с аналогичными характеристиками образца, подвергнутого воздействию смеси  $\text{NO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}_4$ , но ширина зоны реакции меньше. Этот факт, возможно, объясняется тем, что форма фронта реакции связана с мембранным режимом процесса.<sup>71</sup> В этих условиях скорость движения фронта определяется скоростью расходования нитроалкильных макроадикалов: чем больше эта скорость, тем уже фронт реакции. Введение в систему  $\text{O}_2$  увеличивает скорость расходования нитроалкильных радикалов и тем самым уменьшает ширину фронта реакции. Таким образом, результаты ЭПР-томографии показывают, что при взаимодействии  $\text{NO}_2$  в больших концентрациях с каучуками деструкция и сшивание макромолекул происходят в узком (порядка одного миллиметра) поверхностном слое, в остальной же массе образца полимер не модифицируется в течение длительного времени.

#### 4. Взаимодействие диоксида азота с полиамидами, полиуретанами, полиамидимидами

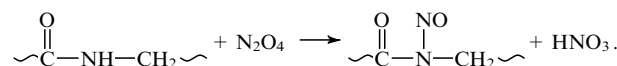
##### а. Действие диоксида азота на алифатические полиамиды

Полимеры с амидными и уретановыми группами в макромолекулах представляют собой особый класс чувствительных к действию  $\text{NO}_2$  материалов. Еллинеком с соавт. показано, что под действием  $(2.6-10.4) \cdot 10^{-5}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$   $\text{NO}_2$  на пленки нейлона-66 с различной морфологией происходят разрывы основных цепей макромолекул.<sup>72, 73</sup> Деструкция нейлона является диффузионно-контролируемой реакцией, ее скорость и глубина существенно зависят от степени кристалличности образца и размера кристаллитов. Процесс ингибируется малыми количествами бензальдегида или бензойной кислоты. При совместном действии  $\text{NO}_2$ , воздуха и УФ-света скорость деструкции увеличивается. Авторы полагают, что в реакцию вступает лишь небольшое число не связанных водородными связями амидных групп, которые и блокирует бензойная кислота. Предложен следующий механизм деструкции макромолекул при действии  $\text{NO}_2$ .



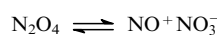
Влияние диоксида азота на волокна нейлона описано в работе<sup>74</sup>. Установлено, что длительное выдерживание образцов при комнатной температуре в атмосфере  $\text{NO}_2$  (низкая концентрация) не приводит к уменьшению их белизны и снижению прочности на разрыв. Эти характеристики ухудшались при более высоких температурах. Присутствие оксидов азота приводит к дополнительному разрушению волокон нейлона при облучении их УФ-светом на воздухе.

Результаты изучения старения поликапроамида (ПКА) в атмосфере диоксида азота методами УФ-, ИК-спектроскопии и ЭПР приведены в статье<sup>75</sup>. Для пленок ПКА, выдержанных в атмосфере  $\text{NO}_2$ , в УФ-спектрах наблюдали появление полос поглощения в области 390–435 нм, характерных для *N*-нитрозоамидов.<sup>76</sup> Методом ИК-спектроскопии было показано, что при выдерживании тонких пленок ПКА в атмосфере  $\text{NO}_2$  ( $4 \cdot 10^{-5}$ – $4 \cdot 10^{-4}$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ) уменьшается интенсивность полосы  $3293 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащей валентным колебаниям связанных водородными связями групп  $\text{N}-\text{H}$ . Также уменьшаются интенсивности полос  $1642$  и  $1563 \text{ см}^{-1}$ . Вместо них появляется полоса  $1730 \text{ см}^{-1}$ , характерная для валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$ , не связанных водородными связями, а также полосы  $1504$  и  $1387 \text{ см}^{-1}$  асимметричных и симметричных валентных колебаний групп  $-\text{N}=\text{O}$  нитрозоамидов. Установлено, что начальная скорость нитрозирования ПКА в этих условиях пропорциональна  $[\text{NO}_2]^n$ , где  $n \approx 2$ . Процесс образования нитрозоамидных групп можно представить так:

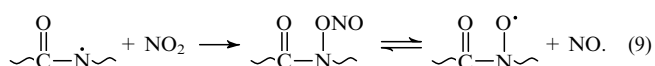
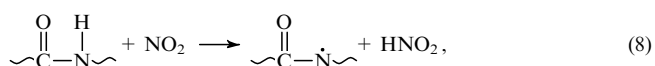


Нитрозирование ПКА приводит к исчезновению системы водородных связей, определяющей его механические свойства. Пленки ПКА после экспонирования в  $\text{NO}_2$  разрушались при минимальных механических воздействиях.

Подробное исследование взаимодействия низкомолекулярных амидов с диоксидом азота в жидкой фазе проведено Уайтом.<sup>77, 78</sup> Он предположил, что действие  $\text{N}_2\text{O}_4$  как нитрозирующего агента связано с равновесием



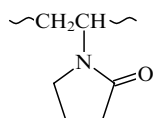
и реакция происходит по ионному механизму. В соответствии со свободнорадикальным механизмом взаимодействия полиамидов с  $\text{NO}_2$ , предложенным Еллинеком с соавт.,<sup>72, 73</sup> основным продуктом реакции должен был быть *N*-нитроамид, характеризующийся полосой поглощения в ИК-спектре  $1580 \text{ см}^{-1}$ . Образование этого продукта, однако, зарегистрировано не было, видимо, из-за низкой доли свободнорадикальных реакций в суммарном процессе. Факт образования амидильных радикалов подтверждается накоплением ацилалкилнитрокислых макроадикалов (происходящим, однако, без периода индукции).<sup>75</sup> Такие макроадикалы образуются в реакциях



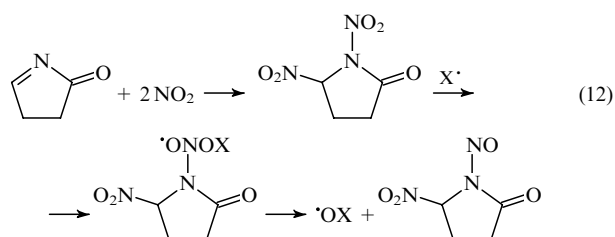
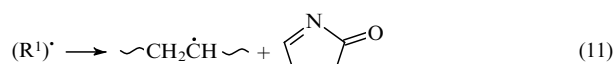
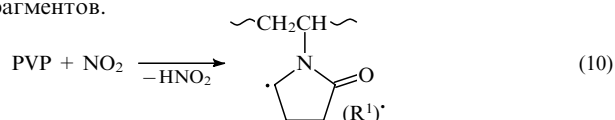
Таким образом, существуют два параллельных пути превращения полиамидов в присутствии диоксида азота: свободнорадикальный, скорость которого пропорциональна концентрации  $\text{NO}_2$ , и ионный, скорость которого пропорциональна квадрату концентрации  $\text{NO}_2$ . Соотношение этих двух процессов зависит от концентрации диоксида азота в газовой фазе. Поэтому при прогнозировании устойчивости полиамидов нельзя применять метод линейной экстраполяции данных, полученных в условиях ускоренных испытаний.

### б. Влияние диоксида азота на поливинилпирролидон

Поливинилпирролидон (ПВП) является карбоцепным полимером, содержащим третичную амидную группу в боковом цикле.



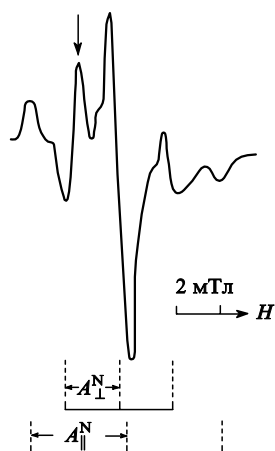
Его взаимодействие с  $\text{NO}_2$  описано в работе <sup>75</sup>. В спектрах УФ-поглощения продуктов реакции  $\text{NO}_2$  с ПВП наблюдали полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 413$  и  $435$  нм. Так же, как и в случае ПКА, эти пики можно отнести к поглощению нитрозоамидных групп  $\text{N}(\text{NO})-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_3$ . Образование таких групп в ПВП связано с отщеплением боковых циклических фрагментов.



X — свободный радикал.

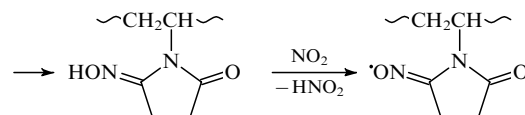
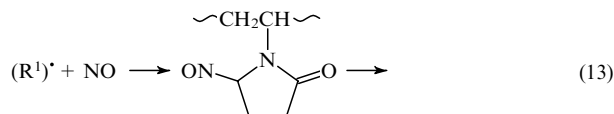
Исследование взаимодействия  $\text{NO}_2$  ( $10^{-4} - 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) с ПВП методом спектроскопии ЭПР показало наличие еще двух путей превращения полимера.

На рис. 5 приведен спектр ЭПР парамагнитных частиц, образующихся в этом полимере. Он представляет собой наложение сигналов иминоксильных и ацилалкилнитроксильных радикалов с параметрами  $A_{\parallel}^{\text{N}} = 4.33$  мТл;  $A_{\perp}^{\text{N}} = 2.44$  мТл;  $g_{\parallel} = 2.0029$ ;  $g_{\perp} = 2.0053$  и  $A_{\parallel}^{\text{N}} = 1.94$  мТл и  $g_{\parallel} = 2.003$  соответственно.

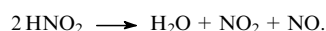


**Рис. 5.** Спектр ЭПР, наблюдающийся при взаимодействии ПВП с диоксидом азота. Стрелкой отмечена низкополевая компонента сверхтонкой структуры ацилалкилнитроксильных макрорадикалов.

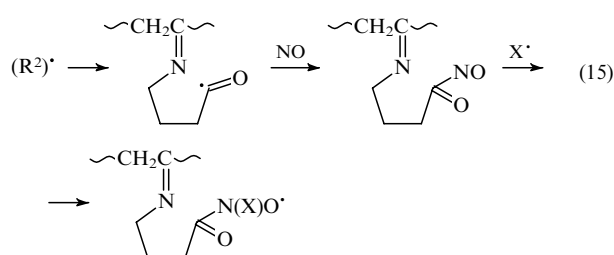
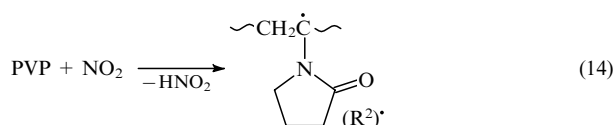
Иминоксильные радикалы образуются следующим образом. Рекомбинация  $\text{NO}$  и  $(\text{R}^1)^{\cdot}$  приводит к образованию нитрозосоединений, изомеризующихся в оксимы, в реакции которых с  $\text{NO}_2$  возникают иминоксильные радикалы



Источником оксида азота в системе является азотистая кислота



Процесс образования ацилалкилнитроксильных радикалов можно представить следующим образом.



Установлено, что кинетические закономерности накопления иминоксильных и ацилалкилнитроксильных радикалов различны. Число иминоксильных радикалов вначале возрастает с уменьшающейся во времени скоростью, достигает максимума, а затем уменьшается. Накопление ацилалкилнитроксильных радикалов происходит вначале автоускоренно, затем скорость процесса уменьшается и число радикалов становится постоянным. Эти результаты показывают, что азотсодержащие радикалы образуются из различных предшественников с разными лимитирующими скорость суммарных реакций стадиями. Для образцов ПВП, наполненных аэросилом, установлено влияние структуры и свойств среды на относительные скорости образования азотсодержащих радикалов.<sup>79</sup>

Таким образом, можно сделать вывод, что наличие в мономерном звене макромолекулы третичных амидных фрагментов приводит к ослаблению прочности связей  $\text{C}-\text{H}$  в соседних с атомом азота группах  $>\text{CH}-$  и  $-\text{CH}_2-$ . Диоксид азота способен сравнительно легко отрывать от них атомы водорода с образованием макрорадикалов, которые распадаются с разрывом связей  $\text{C}-\text{C}$  в  $\beta$ -положении к свободной валентности. Алкильные макрорадикалы также рекомбинируют с оксидами азота, образуя нитриты, нитро- и нитрозосоединения, а затем — нитроксильные макрорадикалы. Акцептирование алкильных макрорадикалов  $(\text{R}^1)^{\cdot}$ ,  $(\text{R}^2)^{\cdot}$  нитрозосоединениями и нитроксильными радикалами должно сопровождаться сшиванием макромолекул.

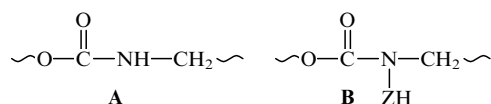
### в. Взаимодействие $\text{NO}_2$ с полиуретанами

При действии  $\text{NO}_2$  на пленки линейного полиуретана (ПУ) на основе тетраметилэтиленгликоля и гексаметилендиизоцианата Елликс с соавт.<sup>80,81</sup> обнаружил одновременное протекание процессов деструкции и сшивания макромолекул. Степень

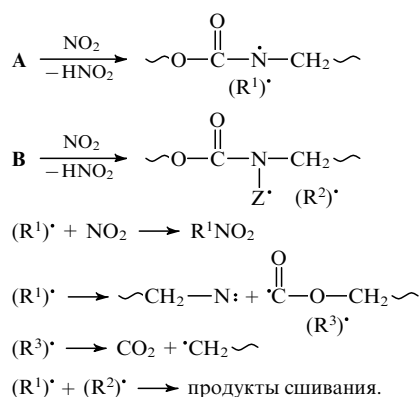


деструкции и выход гель-фракции сложным образом зависят от времени. Так, гель-фракция при 333 К и концентрации  $\text{NO}_2$   $10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$  вначале увеличивается до 20%, а затем понижается почти до нуля. Число разрывов в золь-фракции вначале возрастает, затем уменьшается, а потом возрастает вновь, но деструкция происходит с меньшей, чем вначале, скоростью. Экспонирование пленок в  $\text{NO}_2$  сопровождается монотонно increasing от времени выделением  $\text{CO}_2$ . По ИК-спектрам можно судить о расходовании NH-связей ( $\nu = 3300$  см $^{-1}$ ).

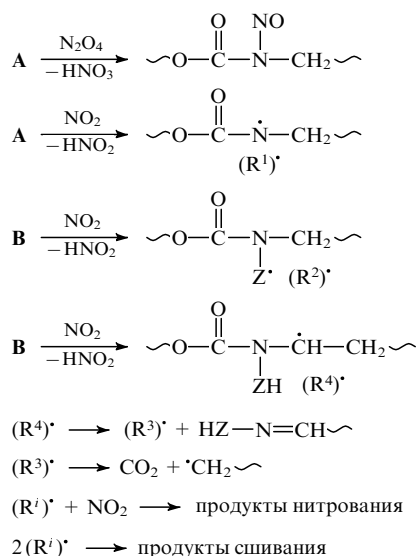
Еллинеком с соавт.<sup>80,81</sup> предложен механизм процесса, начинающийся с отрыва атомов водорода от двух типов структур — карбаматной (A) и третичной амидной (B)



где Z — боковая алкильная группа. Механизм включает следующие основные стадии:



По мнению Еллинека, рекомбинация радикалов  $(\text{R}^1\cdot)$  и  $(\text{R}^2\cdot)$  приводит к сшиванию цепей, а распад радикала  $(\text{R}^1\cdot)$  — к деструкции макромолекул и выделению  $\text{CO}_2$ . Такой вариант распада  $(\text{R}^1\cdot)$  представляется энергетически маловероятным, так как в этой реакции образуется концевой макро-радикал  $(\text{R}^3\cdot)$  и весьма активная частица — нитрен. В других же, более вероятных, реакциях распада  $(\text{R}^1\cdot)$  с разрывом связей C—C или C—O не образуются легко декарбоксилирующиеся алкоксикарбонильные макро-радикалы  $(\text{R}^3\cdot)$  (см.<sup>82</sup>). Учитывая механизмы взаимодействия диоксида азота с алифатическими полиамидами и ПВП, процесс старения ПУ в атмосфере  $\text{NO}_2$  можно представить следующим образом:



$i = 1-4$ .

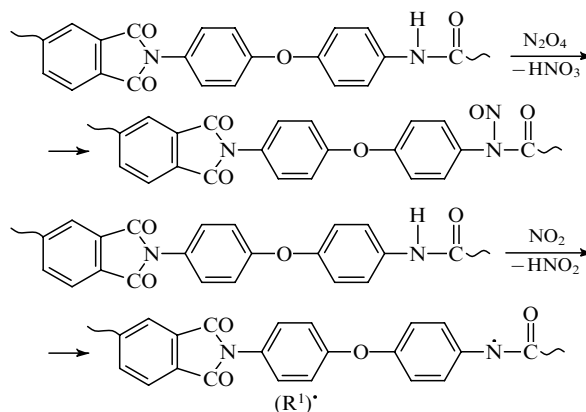
С помощью этой схемы можно логично объяснить одно-временное протекание процессов деструкции и сшивания макромолекул, расходование NH-групп полимера и выделение в актах деструкции углекислого газа.

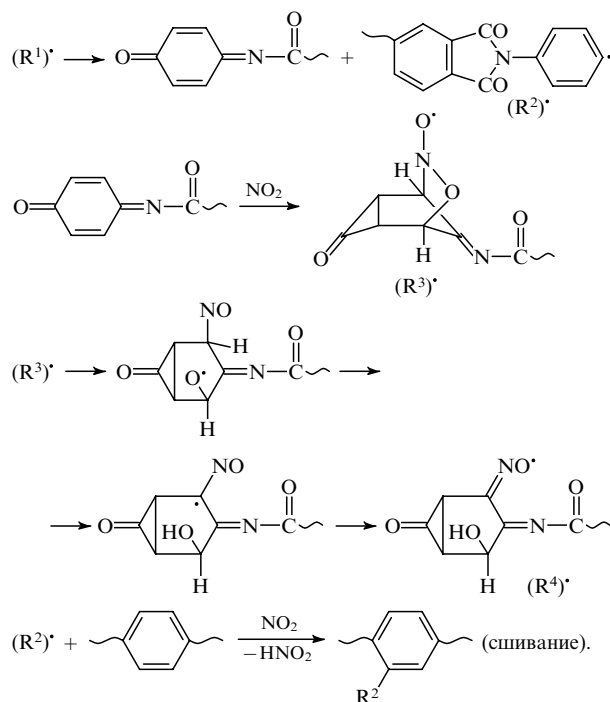
#### г. Взаимодействие $\text{NO}_2$ с полиамидимидом

Влияние  $\text{NO}_2$  на механические свойства полиамидимида (ПАИ), полученного поликонденсацией хлорформилфталевого ангидрида с 4,4'-диаминодифениловым эфиром было исследовано авторами работы<sup>83</sup>. Эксперименты проводили при 323 К и концентрации  $\text{NO}_2$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ . Для различных времен экспонирования образцов полиамидимида в  $\text{NO}_2$  была измерена температурная зависимость модуля накопления  $E'$  и модуля потерь  $E''$ . При 473 К наблюдали немонокотное уменьшение  $E'$  и максимальную температурную зависимость этого параметра. Для пленок, экспонированных в  $\text{NO}_2$  в течение восьми дней наблюдалось увеличение  $E'$  при температуре стеклования ( $\sim 563$  К). При исследовании температурной зависимости  $E''$  для пленок после различных времен выдерживания в атмосфере  $\text{NO}_2$  обнаружено появление пика поглощения при 473 К, свидетельствующего о деструкции макромолекул. Эти факты авторы связали с одновременным протеканием реакции деструкции и сшивания макромолекул.

В ИК-спектрах пленок наблюдали уменьшение интенсивности валентных колебаний связей N—H и появление пиков, связанных с присоединением к макромолекулам  $\text{NO}_2$ -групп. Конкретный механизм происходящих реакций не обсужден.

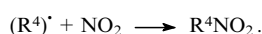
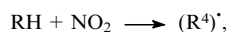
Для выяснения возможного механизма реакции авторы данного обзора методом ЭПР исследовали действие  $\text{NO}_2$  ( $10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) при 293 К на ПАИ такого же строения, как и полимер, изучавшийся в работе<sup>83</sup>. В этих условиях в ПАИ в основном образуются иминоксильные радикалы с параметрами спектров ЭПР  $A_{\parallel}^{\text{N}} = 4.1$  мТл,  $A_{\perp}^{\text{N}} = 2.1$  мТл и  $g_{\parallel} = 2.0028$ ,  $g_{\perp} = 2.0058$ . Менее 35% от общего числа радикалов составляют ацилалкилнитроксильные макро-радикалы с параметрами спектров ЭПР практически такими же, как параметры спектров ЭПР полиамида, и образующиеся, видимо, по такому же механизму (реакции (8), (9)). Появление иминоксильных радикалов в этой системе является неожиданным. Традиционная схема их образования (реакции типа (10) и (13) в ПВП) включает отрыв атома водорода от  $\text{CH}_2$ -группы молекулы, присоединение NO к образующемуся радикалу, изомеризацию получающегося нитрозосоединения в оксим. При отрыве от оксима лабильного атома водорода молекулой  $\text{NO}_2$  образуются иминоксильные радикалы. В исследуемом ПАИ нет  $\text{CH}_2$ -групп, поэтому такой механизм не может реализоваться. Было предположено, что в образующихся амидильных радикалах спиновая плотность частично делокализована на фенильное кольцо, что облегчает распад полимерной эфирной связи. Авторы предлагают следующий возможный механизм процесса взаимодействия  $\text{NO}_2$  с полиамидимидом.





Распад радикалов  $(R^1)^\bullet$  приводит к разрыву основной цепи ПАИ, а их реакция с  $\text{NO}_2$ , так же как для ПКА, — к образованию ацилалкилнитроксильных радикалов. Взаимодействие радикалов  $(R^2)^\bullet$  с фенильными кольцами соседних макромолекул вызывает сшивание полимера, а реакция с  $\text{NO}_2$  приводит к появлению в образце нитрогрупп.<sup>83</sup>

Кинетические кривые накопления иминоксильных радикалов соответствуют брутто-реакциям



Их анаморфоза в координатах уравнения

$$\ln \frac{[R^4]^\bullet_s}{[(R^4)^\bullet]_s - [(R^4)^\bullet]} = \frac{W_0 t}{[(R^4)^\bullet]_s},$$

где  $[(R^4)^\bullet]$  и  $[(R^4)^\bullet]_s$  — соответственно текущая и стационарная концентрации радикалов,  $W_0$  — скорость образования иминоксильных радикалов. По накоплению иминоксильных радикалов определена минимальная скорость деструкции макромолекул  $W_0 = 10^{-8}$  моль  $\cdot$  кг $^{-1} \cdot$  с $^{-1}$ . Предложенный механизм позволяет объяснить одновременное протекание процессов деструкции и сшивания макромолекул ПАИ и внедрение в них  $\text{NO}_2$ -групп.<sup>83</sup>

## 5. О возможности деструкции полимеров в результате взаимодействия диоксида азота с пероксидными макрорадикалами

В предыдущих разделах было отмечено, что диоксид азота при комнатной температуре способен отрывать от макромолекул лабильные атомы водорода с образованием алкильных или аллильных макрорадикалов и присоединяться к двойным связям с образованием нитроалкильных макрорадикалов. Если реакция происходит на воздухе, то С-центровые макрорадикалы окисляются в пероксидные. Можно полагать, что последние, так же как и низкомолекулярные  $\text{RO}_2^\bullet$ -радикалы,<sup>84–86</sup> в реакциях с  $\text{NO}_2$  должны превращаться в сравнительно нестойкие пероксинитраты  $\text{ROONO}_2$ .

Подробно исследовано разложение пероксиацетилнитрата  $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{OONO}_2$ . Рассмотрены два пути его распада.<sup>87,88</sup>



Методом спиновых ловушек было показано, что пероксиацетилнитрат распадается преимущественно по реакции (16), обратной реакции его образования.<sup>89</sup> Аналогичное заключение сделано и на основании квантово-химических расчетов.<sup>90</sup> Стабильность и пути превращения других низкомолекулярных пероксинитратов изучены значительно менее подробно.

Методом ЭПР исследована термическая стабильность продуктов взаимодействия  $\text{NO}_2$  со срединными  $\sim\text{CF}_2\text{CF}(\text{OO}^\bullet)\text{CF}_2\sim$  ( $\text{R}_m\text{O}_2^\bullet$ ) и концевыми  $\sim\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{OO}^\bullet$  ( $\text{R}_t\text{O}_2^\bullet$ ) пероксидными макрорадикалами политетрафторэтилена (ПТФЭ), образующимися при действии проникающего излучения или УФ-света в атмосфере  $\text{O}_2$  и стабильными при  $T \leq 333$  К, но способными реагировать с диоксидом азота.<sup>91</sup>

Если реакция, аналогичная процессу (16), является единственным путем превращения пероксинитратов в ПТФЭ, то в вакууме должна наблюдаться полная регенерация исходных пероксидных макрорадикалов. Образующиеся по реакции (17) алкоксильные макрорадикалы способны эффективно распадаться с разрывом основной цепи макромолекулы.<sup>92</sup> Например,



Взаимодействие концевых алкильных макрорадикалов с  $\text{NO}_3$  или  $\text{NO}_2$  приводит к образованию стабильных продуктов и уменьшению степени регенерации  $\text{RO}_2^\bullet$ .

Установлено,<sup>91</sup> что  $\text{R}_m\text{OONO}_2$  при комнатной и более высоких температурах действительно распадаются с частичной регенерацией  $\text{R}_m\text{O}_2^\bullet$ . При 298 К диссоциирующие молекулы пероксинитрата кинетически не эквивалентны, а при 313 К распадаются мономолекулярно с константой скорости реакции типа (16)  $4.0 \cdot 10^{-4} \leq k_{16} \leq 4.8 \cdot 10^{-4}$  с $^{-1}$  (рис. 6,а), не зависящей ни от  $[\text{R}_m\text{O}_2^\bullet]_0$ , ни от времени ( $t^*$ ) хранения образцов в атмосфере диоксида азота. Полученное значение эффективной константы  $k_{16}$  примерно на три порядка меньше значения константы скорости распада  $\text{CClF}_2\text{O}_2\text{NO}_2$ .<sup>93</sup> Это, очевидно, связано с низкой вероятностью выхода молекул  $\text{NO}_2$  из «клетки» в твердой фазе. От значения  $t^*$  зависит, однако, предельная концентрация регенерированных пероксидных макрорадикалов  $[\text{R}_m\text{O}_2^\bullet]_\infty$  (рис. 6,б)

$$[\text{R}_m\text{O}_2^\bullet]_\infty = \frac{k_{16}}{k_{16} + k_{17}} [\text{R}_m\text{O}_2^\bullet]_0 \exp(-k_{\text{ef}} t^*),$$

где  $k_{\text{ef}}$  — эффективная константа скорости превращения пероксинитрата в атмосфере  $\text{NO}_2$  по различным путям, в том числе с образованием алкоксильных макрорадикалов. Установлено, что  $k_{17} < k_{\text{ef}} < 7.6 \cdot 10^{-5}$  с $^{-1}$ , т.е. константа скорости реакции типа (17), следствием которой может быть деструкция макромолекул ПТФЭ, не превосходит  $\sim 20\%$  от  $k_{16}$ .

Неожиданные результаты были получены при исследовании термической стабильности продуктов взаимодействия  $\text{R}_t\text{O}_2^\bullet$  с диоксидом азота. Прогревание образцов таких продуктов в вакууме при температурах вплоть до 413 К не приводило к появлению свободных радикалов. Это может быть связано либо с тем, что в данном случае пероксинитраты вообще не образуются, либо с тем, что реакция идет через шестичленное циклическое переходное состояние, с быстрым образованием стабильных продуктов.

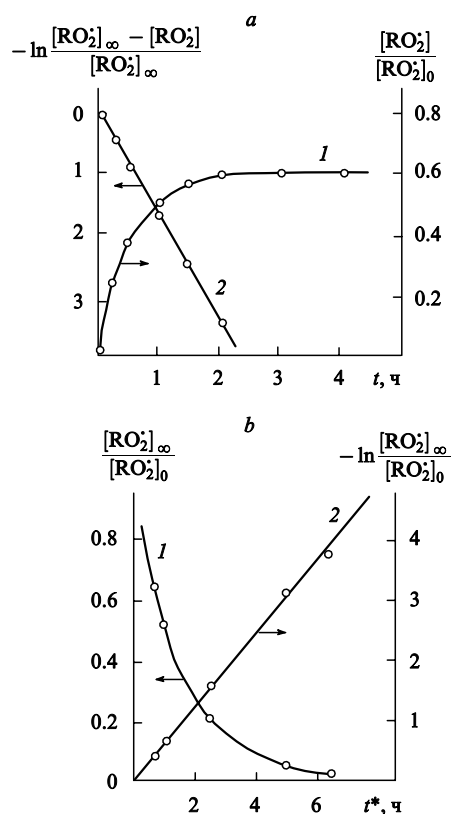


Рис. 6. Кинетическая кривая регенерации радикалов  $R_mO_2^{\cdot}$  после выдерживания ПТФЭ в атмосфере  $NO_2$  ( $2.8 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) в течение 1.5 ч (а) и кривая зависимости предельной степени регенерации радикалов  $(R_mO_2^{\cdot})_{\infty}$  от времени предварительного экспонирования образца  $t^*$  в атмосфере  $NO_2$  ( $7 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л $^{-1}$ ) (б). 1 — кинетическая кривая, 2 — полулогарифмическая анаморфоза кривой 1.

Таким образом, если полимер, содержащий достаточно стабильные пероксидные радикалы (например, ПТФЭ), длительное время находится в атмосфере с высоким содержанием диоксида азота, то второе направление превращения пероксинитрата (реакция типа (17)), хотя его константа скорости в пять или более раз меньше, чем для первого направления (реакция типа (16)), из-за необратимого характера реакции (18) может привести к существенной деструкции макромолекул.

### III. Влияние монооксида азота на полимеры

Монооксид азота химически менее активен, чем диоксид азота. В настоящее время твердо установлено, что при комнатной температуре монооксид азота не способен отрывать от органических соединений третичные или аллильные атомы водорода, так как прочность связи  $H-NO$  ( $208.6 \pm 2.1$  кДж  $\cdot$  моль $^{-1}$ ) меньше прочности  $C-H$ -связей в органических соединениях. Монооксид азота не может также присоединяться к изолированным двойным связям.<sup>94–96</sup> Относительно способности  $NO$  реагировать с низкомолекулярными диенами и полиенами существуют противоречивые мнения. Установлено, что  $NO$  присоединяется к замещенному *o*-хинондиметану, форону,  $\beta$ -каротину с образованием свободных радикалов.<sup>97–99</sup> Некоторые исследователи считают, что в действительности реакции  $NO$  с диенами инициируются примесями  $NO_2$ .<sup>96</sup> В любом случае, определенный интерес представляет изучение закономерностей взаимодействия оксида азота с продуктами старения полимеров, например гидропероксидами.<sup>100, 101</sup> Кроме того,  $NO$  эффек-

тивно взаимодействует со свободными радикалами, образуя нитрозосоединения — эффективные спиновые ловушки, способные акцептировать свободные радикалы. Анализ кинетических кривых образования и структуры стабилизирующихся при этом азотсодержащих радикалов позволяют сделать заключение о механизме свободнорадикальных процессов, протекающих в полимерах.

### 1. Фотолиз и радиолит полиметилметакрилата и триацетата целлюлозы в присутствии монооксида азота

При фотолизе ПММА в атмосфере  $NO$  образуются азотсодержащие стабильные радикалы, строение которых зависит от температуры и длины волны света.<sup>102</sup> При 298 К под действием нефльтрованного света ртутной лампы возникают ацилалкилнитроксильные радикалы  $R^{\cdot}N(O^{\cdot})C(=O)OR^2$ , спектр ЭПР которых для твердого ПММА представляет собой анизотропный триплет с  $A_{||}^N = 2.1 \pm 0.1$  мТл и  $g_{||} = 2.0027$  (рис. 7,а). В растворе полимера параметры спектра ЭПР этих радикалов:  $a^N = 0.8 \pm 0.1$  мТл и  $g_{||} = 2.0065$ . Фотолиз образцов при 383 К приводит к образованию, кроме ацилалкильных, также и диалкилнитроксильных радикалов  $RN(O^{\cdot})R$  с  $A_{||}^N = 3.2 \pm 0.1$  мТл,  $g_{||} = 2.0026$  в твердой фазе (рис. 7,б) и  $a^N = 1.5 \pm 0.1$  мТл,  $g = 2.0064$  в растворе. Под действием только УФ-света с  $260 < \lambda < 400$  нм появляются также иминоксильные макрорадикалы, спектры ЭПР которых в растворе представляют собой триплет с  $a^N = 2.8–3.1$  мТл и  $g = 2.0050$ .

Образование ацилалкилнитроксильных радикалов свидетельствует об отщеплении при фотолизе метоксикарбонильных радикалов  $CH_3OC^{\cdot}(=O)$ . Диалкилнитроксильные радикалы появляются в результате распада третичных макрорадикалов  $\sim CH_2(CH_3)C^{\cdot}CH_2\sim$  при 383 К и деполимеризации возникающих радикалов продолжения цепи. Из факта образования иминоксильных радикалов следует, что в ходе фотолиза возникают радикалы  $(CH_3)C(COOCH_3)C^{\cdot}H(CH_3)C(COOCH_3)\sim$ , превращающиеся в атмосфере оксида азота в нитрозосоединения, изомеризующиеся затем в оксимы (реакции, аналогичные процессу (13)).

Радиолит ПММА при комнатной температуре приводит к возникновению ацилалкилнитроксильных и иминоксильных макрорадикалов.<sup>102</sup> Доля последних в этом случае существенно больше, чем при фотолизе. Полученные результаты показывают, что в условиях радиолита увеличивается вклад в суммарный процесс реакции отщепления атома водорода от алкильных групп макромолекулы.

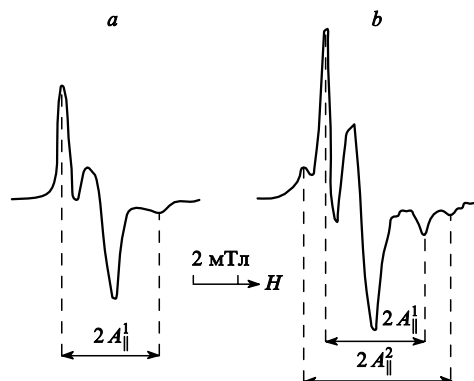


Рис. 7. Спектры ЭПР образца твердого ПММА, подвергнутого фотолизу в атмосфере  $NO$  при 298 (а) и 383 К (б). Параметры  $2A_{||}^1$  и  $2A_{||}^2$  относятся к компонентам сверхтонкой структуры (СТС) ацилалкил- и диалкилнитроксильных радикалов соответственно.

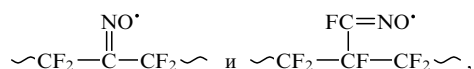
При фотолизе триацетата целлюлозы (ТАЦ) при 298 К в атмосфере NO образуются диалкил- и ацилалкилнитроксильные радикалы с параметрами спектра ЭПР  $A_{\parallel}^N = 3.1 \pm 0.1$  мТл,  $g_{\parallel} = 2.0026$  и  $A_{\parallel}^N = 2.0 \pm 0.1$  мТл,  $g_{\parallel} = 2.0032$  соответственно. Удаление NO приводит к существенному повышению в спектре ЭПР интенсивности компонент ацилалкилнитроксильных радикалов, что, вероятно, связано с разрушением диамагнитных комплексов этих радикалов с NO. Как известно,<sup>103</sup> диалкилнитроксильные радикалы таких комплексов не образуют. Синтез ацилалкилнитроксильных радикалов свидетельствует о распаде ацетатных групп с отщеплением радикалов  $\text{CH}_3\text{C}'(\text{=O})$ . В образовании диалкилнитроксильных радикалов возможно участие метильных радикалов.

При радиолизе ТАЦ в атмосфере NO наблюдается очень слабый сигнал, на основании которого невозможно установить природу образующихся радикалов. После длительного вакуумирования образцов появляется спектр ЭПР. Основной сигнал в этом спектре принадлежит иминоксильным радикалам ( $A_{\parallel}^N = 4.5 \pm 0.1$  мТл,  $A_{\perp}^N = 2.4 \pm 0.1$  мТл,  $g_{\parallel} = 2.0025$ ,  $g_{\perp} = 2.0054$ ). Кроме сигнала иминоксильных радикалов наблюдается сигнал ацилалкилнитроксильных радикалов слабой интенсивности с теми же параметрами, что и при фотолизе. Такой состав радикалов указывает на то, что при радиолизе существенное значение имеет отрыв атома водорода от  $\text{CH}_3$ -групп макромолекул.

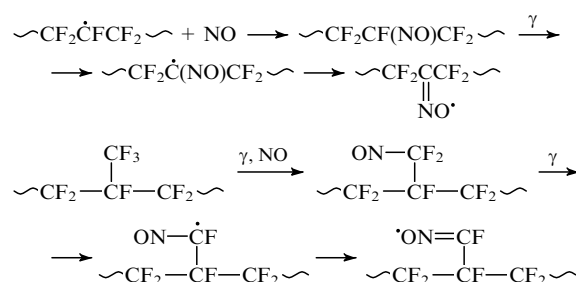
Проведение свободнорадикальных процессов в полимерах в атмосфере оксида азота является, по существу, своеобразной модификацией метода спиновых ловушек. Этот метод применяют, как правило, для исследования состава свободных радикалов в жидкой фазе, где соотношение спиновых аддуктов определяется составом акцептируемых радикалов, константами скоростей их взаимодействия с нитрозосоединениями и устойчивостью образующихся нитроксильных радикалов. Встреча реагентов в жидкофазных условиях происходит за счет диффузии, которая не является лимитирующей стадией процесса. В твердых полимерах сравнительно легко могут диффундировать оксид азота, низкомолекулярные свободные радикалы и образующиеся из них нитрозосоединения. Встреча же макромолекулярных частиц может происходить лишь в тех случаях, когда есть эффективные механизмы пространственного перемещения свободной валентности. Такая встреча в описываемых условиях может быть лимитирующей стадией реакций. Этим, в частности, объясняется тот факт, что при фотолизе ПММА в атмосфере NO при комнатной температуре образуются только ацилалкилнитроксильные радикалы несмотря на то, что распад сложноэфирной группы происходит с образованием метоксикарбонильного и третичного алкильного макрорадикалов, дающих в присутствии оксида азота макромолекулярные нитрозосоединения. Образование диалкилнитроксильных радикалов происходит только при повышенных температурах, когда за счет реакции деполимеризации происходит пространственное перемещение свободной валентности.

## 2. Свободнорадикальные процессы в полиперфторолефинах в атмосфере монооксида азота

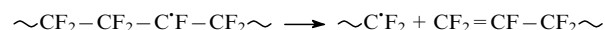
При  $\gamma$ -радиолизе ПТФЭ и сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом в атмосфере NO проявляется определяющая роль движения радикальных центров. В этом случае наблюдается образование только иминоксильных макрорадикалов<sup>104</sup>



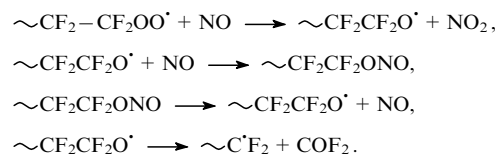
которые генерируются в реакции



В этих условиях нитроксильные радикалы в перфторолефинах не образуются. Однако они могут быть получены в пострадиационных реакциях, протекающих в атмосфере NO.<sup>105,106</sup> Так, при  $\gamma$ -радиолизе ПТФЭ на воздухе при комнатной температуре стабилизируются концевые и срединные пероксидные макрорадикалы. Если образцы, вакуумированные после  $\gamma$ -радиолиза, выдерживать в оксиде азота достаточно длительное время, то после удаления NO наблюдается спектр ЭПР нитроксильных радикалов  $\sim\text{CF}_2\text{N}(\text{O}')\text{CF}_2\sim$ . Спектры ЭПР ориентированных пленок (рис. 8) представляют собой квинтет триплетов и характеризуются параметрами:  $A_{\parallel}^N = 0.46$  мТл,  $A_{\parallel}^F = 1.11$  мТл,  $g_{\parallel} = 2.0060$ ;  $A_{\perp}^N = 1.12$  мТл,  $A_{\perp}^F = 1.61$  мТл и  $g_{\perp} = 2.0071$ . Предложен<sup>105</sup> следующий механизм образования этих радикалов. При  $\gamma$ -радиолизе ПТФЭ в кислородсодержащей атмосфере некоторая доля срединных алкильных макрорадикалов не успевает окислиться, а распадается с разрывом основной цепи макромолекулы.



Концевые алкильные радикалы окисляются в концевые пероксидные, и в полимере стабилизируются находящиеся в непосредственной близости друг от друга концевые пероксидные макрорадикалы и концевые двойные связи. При действии на такие образцы NO пероксидные радикалы могут претерпевать превращения в такой последовательности:



Концевые алкильные макрорадикалы рекомбинируют с NO, образуя концевые нитрозильные фрагменты, расположенные рядом с концевыми двойными связями. В результате взаимодействия этих связей и концевых нитрозильных фрагментов генерируются нитроксильные макрорадикалы

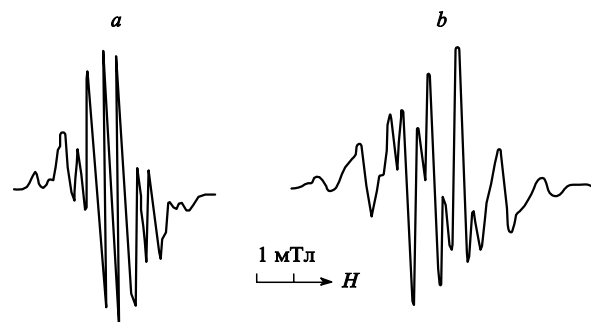
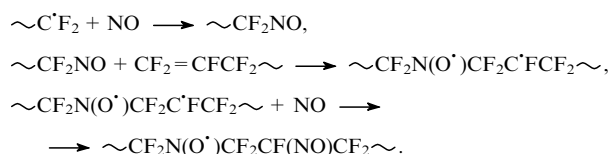


Рис. 8. Спектры ЭПР ориентированных пленок ПТФЭ,  $\gamma$ -облученных на воздухе и выдержанных в NO в течение 96 ч при 298 К. Угол между направлениями оси вытяжки пленок и постоянного магнитного поля равен 0 (a) и 90° (b).

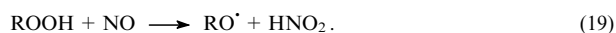


Протекание таких реакций установлено<sup>107</sup> для низкомолекулярных перфторолефинов различной структуры и водород- или фторсодержащих нитрозосоединений. Аналогичные радикалы были получены и в сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом.<sup>106</sup> В этом сополимере был генерирован еще один тип радикалов —  $\sim\text{CF}_2\text{N}(\text{O}')\text{CF}_3$ . Спектр ЭПР этих радикалов состоит из восьми компонент СТС с расщеплением между ними  $0.88 \pm 0.02$  мТл и  $g = 2.0067$ . Эти параметры практически совпадают с соответствующими величинами для низкомолекулярных перфторнитроксильных радикалов аналогичного строения в жидкой фазе.<sup>107</sup> Форма спектра ЭПР срединного нитроксильного макрорадикала обусловлена частичным усреднением анизотропии СТС и  $g$ -фактора за счет быстрого вращения нитроксильного фрагмента вокруг длинной оси макромолекулы. Подвижность радикального фрагмента в концевом нитроксильном радикале существенно выше, и это приводит фактически к полному усреднению анизотропии сверхтонкого взаимодействия и  $g$ -тензоров в его спектре ЭПР.

Таким образом, в результате пострадиационных свободнорадикальных превращений во фторированных полимерах в атмосфере NO в объеме образцов генерируются термически стабильные спин-меченные макромолекулы. Их концентрация достаточна для исследования молекулярной динамики полимеров методом ЭПР. Преимуществом такого метода введения спиновой метки является возможность внедрения свободнорадикального нитроксильного фрагмента в различные участки цепи, что позволяет получить оптимальную информацию о динамике макромолекул.

### 3. Взаимодействие гидропероксидов полипропилена с монооксидом азота

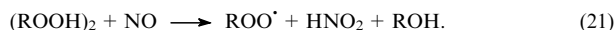
Полимерные гидропероксиды являются активными промежуточными продуктами окислительной деструкции полимеров. Изучение реакций оксидов азота с этими частицами помогает понять механизм влияния поллютантов на стабильность полимерных материалов. Так, с индуцированным NO разложением гидропероксидов связывали автоускоренный характер деструкции макромолекул ПС при совместном действии NO<sub>2</sub>, воздуха и УФ-излучения.<sup>47</sup> Некоторые авторы (см., например,<sup>100, 108</sup>) полагали, что первичной стадией процесса является реакция



Другие исследователи (см.<sup>101</sup>) считали, что реакция протекает с образованием пероксидных радикалов.



При высоких концентрациях гидропероксидов в жидкой фазе постулируется индуцированный NO распад димеров.<sup>108</sup>



В работе<sup>109</sup> была подробно исследована кинетика распада гидропероксидов ПП при 298 К и разных давлениях монооксида азота. Кинетические кривые разложения гидропероксидов приведены на рис. 9, из которого видно, что скорость расходования гидропероксида вначале мала, а затем резко возрастает. Такая кинетика процесса не может быть объяснена реакциями (19)–(21). Методом ЭПР установлено, что разложение гидропероксидов сопровождается накоплением диалкилнитроксильных макрорадикалов, происходящим с длительным периодом индукции. Продолжи-

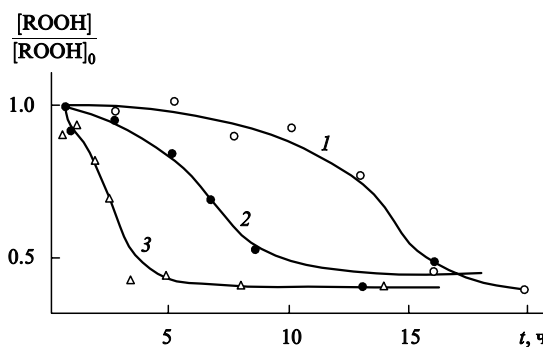
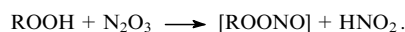
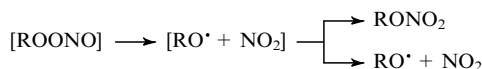


Рис. 9. Кинетические кривые расходования гидропероксидов ПП при концентрациях NO в газовой фазе  $1.6 \cdot 10^{-3}$  (1),  $3.2 \cdot 10^{-3}$  (2) и  $4.1 \cdot 10^{-3}$  моль  $\cdot$  л<sup>-1</sup> (3).

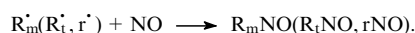
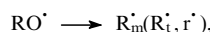
тельность периодов индукции разложения гидропероксидов и образования нитроксильных макрорадикалов увеличивается при уменьшении концентрации монооксида азота в газовой фазе, а при одинаковой концентрации NO она зависит от следовых количеств примесей, в частности, NO<sub>2</sub>. Сделано заключение, что первичная стадия разложения гидропероксида осуществляется не NO, а N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



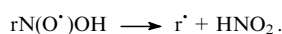
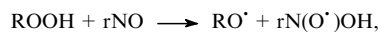
Продуктом этой реакции является термически неустойчивый пероксинитрит, который может с большой скоростью переходить «в клетке» в нитрат



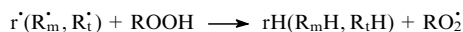
либо приводить к выходу в объем образца алкоксильных макрорадикалов и диоксида азота. Алкоксильные радикалы могут распадаться или вступать в реакцию замещения, образуя срединные и концевые алкильные макрорадикалы R<sub>m</sub><sup>•</sup>, R<sub>i</sub><sup>•</sup> и низкомолекулярные алкильные радикалы r<sup>•</sup> (см.<sup>100</sup>). При взаимодействии этих радикалов с NO образуются нитрозосоединения.



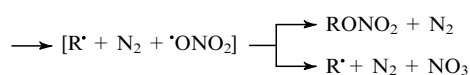
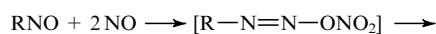
Ускорение распада пероксида может быть связано с реакциями, происходящими с участием нитрозосоединений<sup>110</sup>



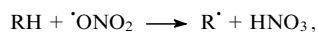
Алкильные радикалы, образующиеся в системе, могут инициировать разложение гидропероксидов.



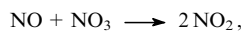
Другим процессом, который может приводить к увеличению скорости разложения гидропероксидов, является диспропорционирование NO на N<sub>2</sub> и NO<sub>3</sub> в реакции с нитрозосоединениями.<sup>94</sup>



Радикал  $\text{ONO}_2$  является весьма активной частицей (энергия связи  $\text{O}_2\text{NO}-\text{H}$  равна  $423 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , см.<sup>111</sup>) и может отрывать атомы водорода от макромолекул ПП (вследствие чего увеличивается число свободных радикалов в полимере)



а также вступать в реакцию с NO



в результате которой увеличивается концентрация диоксида азота.

Таким образом, на примере ПП установлено, что процесс разложения гидропероксидов в атмосфере NO является автоускоренным, в его инициировании принимают участие более высокие оксиды азота.

В атмосфере, загрязненной оксидами азота, первичная стадия разложения гидропероксидов может быть связана с нитрозированием гидропероксидов димерной формой диоксида азота, концентрация которого существенно выше, чем ангидрида азотистой кислоты  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Кроме того, при огромном избытке кислорода по сравнению с оксидом азота вероятность образования нитрозосоединений, играющих ключевую роль в развитии автоускоренного процесса в условиях работы<sup>109</sup>, в загрязненной атмосфере должна быть весьма малой из-за окисления алкильных радикалов в пероксидные. Исследование системы  $\text{ROOH}-\text{NO}$  показывает,<sup>109</sup> что полученные в условиях ускоренных испытаний результаты следует весьма осторожно применять при оценке стабильности полимеров в загрязненной оксидами азота атмосфере.

#### IV. Заключение

Приведенные в обзоре данные свидетельствуют, что диоксид азота, являющийся неорганическим свободным радикалом средней активности, может выполнять ряд функций при старении полимеров в загрязненной атмосфере. С одной стороны, при температурах, близких к комнатной, он может отрывать лабильные атомы водорода (третичные атомы водорода в ПС и поливинилпирролидоне, аллильные атомы водорода в полимерах с двойными углерод-углеродными связями в основной цепи), а также присоединяться к двойным связям макромолекул, зарождая в системе свободные радикалы и инициируя тем самым свободнорадикальные процессы старения. При повышенных температурах ( $T \geq 373 \text{ K}$ )  $\text{NO}_2$  реагирует и с более прочными связями  $\text{C}-\text{H}$ , например в  $\text{CH}_2$ -группах полимера. С другой стороны, он может взаимодействовать с образующимися алкильными, алкоксильными и пероксидными макрорадикалами, ингибируя свободнорадикальные превращения полимеров и образуя валентно-насыщенные продукты с различной термической стабильностью.

Димер диоксида азота  $\text{N}_2\text{O}_4$  является эффективным нитрозирующим агентом, и его реакция обуславливает старение полимеров, содержащих амидные группы (полиамиды, полиуретаны, полиамидимиды). Иницированные  $\text{NO}_2$  свободнорадикальные реакции сопровождаются возникновением стабильных азотсодержащих радикалов, анализ строения и кинетических закономерностей образования которых позволяет получить дополнительные данные о свободнорадикальных стадиях сложных процессов нитрования полимеров в различных условиях.

Монооксид азота NO также является парамагнитной молекулой, однако значительно менее активной, чем диоксид азота. Он не способен при температурах, близких к комнатной, отрывать от органических соединений даже наиболее подвижные (лабильные) атомы водорода и присоединяться к изолированным двойным связям с образованием свободных радикалов. Кроме того, он является эффективным акцептором свободных радикалов, ингибируя цепные

свободнорадикальные процессы. Образующиеся в реакциях с алкильными радикалами нитрозосоединения являются эффективными спиновыми ловушками и, в свою очередь, могут ингибировать свободнорадикальные процессы в полимерах. Однако при высоких давлениях монооксида азота их реакция с нитрозосоединениями приводит к диспропорционированию NO до  $\text{N}_2$  и  $\text{ONO}_2$  — активного радикала, способного инициировать свободнорадикальные процессы в полимерах. Эта реакция является, по-видимому, стадией, ответственной за автоускоренный характер разложения гидропероксидов в атмосфере оксида азота.

Проведение свободнорадикальных процессов в твердых полимерах при зарождении свободных радикалов под действием фотолиза,  $\gamma$ -радиолиза, термического разложения инициаторов и т.д. в атмосфере NO сопровождается образованием азотсодержащих макрорадикалов различной структуры. Анализ их строения и кинетических закономерностей образования позволяет получать дополнительные данные о механизме этих процессов. Проведение свободнорадикальных реакций в химически инертных, нерастворимых полимерах (например, полиперфторолефинах) дает возможность в атмосфере монооксида азота получить спин-меченые макромолекулы, содержащие фрагмент  $\text{NO}^\cdot$  либо в середине, либо на конце основной цепи. Такие спиновые метки минимально искажают динамику молекулярной цепи, поэтому наиболее удобны в исследованиях методом ЭПР.

#### Литература

1. Н.М.Эмануэль. *Успехи химии*, **48**, 2113 (1979)
2. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика старения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1982
3. Н.М.Эмануэль. *Высокомолекулярные соединения*, **27A**, 1347 (1985)
4. Н.М.Эмануэль, А.Л.Бучаченко. *Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров*. Наука, Москва, 1988
5. Г.Е.Заиков. *Успехи химии*, **60**, 2220 (1991)
6. Н.Грасси, Д.Скотт. *Деструкция и стабилизация полимеров*. Мир, Москва, 1988
7. Е.Т.Денисов. *Окисление и деструкция карбоцепных полимеров*. Химия, Ленинград, 1990
8. А.А.Попов, Н.Я.Рапопорт, Г.Е.Заиков. *Окисление ориентированных и напряженных полимеров*. Химия, Москва, 1987
9. В.А.Рогинский. *Фенольные антиоксиданты. Реакционная способность и эффективность*. Наука, Москва, 1988
10. Ю.А.Шляпников, С.Г.Кирюшкин, А.П.Марьин. *Антиокислительная стабилизация полимеров*. Химия, Москва, 1986
11. *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers*. (Ed. H.N.G.Jellinek). Elsevier, New York, 1978
12. *Degradation and Stabilization of Polymers. Vol. 1*. (Ed. H.N.G.Jellinek). Elsevier, New York, 1983
13. K.Thinius. *Stabilisierung und Alterung von Kunststoffstoffen. Bd. I, II*. Akademie Verlag, Berlin, 1969; 1970
14. В.Я.Шляпникох. *Фотохимические превращения и стабилизация полимеров*. Химия, Москва, 1979
15. Б.Рэнби, Я.Рабек. *Фотодеградация, фотоокисление, фотостабилизация полимеров*. Мир, Москва, 1978
16. И.Фойгт. *Стабилизация синтетических полимеров против действия света и тепла*. Химия, Ленинград, 1972
17. Б.М.Коварская, А.Б.Блюменфельд, И.И.Левантовская. *Термическая стабильность гетероцепных полимеров*. Химия, Москва, 1977
18. A.Charlesby. *Atomic Radiation and Polymers*. Pergamon Press, Oxford, 1960
19. *Радиационная химия макромолекул*. (Под ред. М.Доула). Атомиздат, Москва, 1978
20. J.Sohma. *Prog. Polym. Sci.*, **14**, 451 (1989)
21. Г.Е.Заиков, С.А.Маслов, В.Л.Рубайло. *Кислотные дожди и окружающая среда*. Химия, Москва, 1991
22. E.D.Hughes, C.K.Ingold, R.I.Reed. *J. Chem. Soc.*, 2400 (1950)
23. C.A.Bunton, E.D.Hughes, C.K.Ingold, D.I.H.Jacobs, M.H.Jones, G.J.Minkoff, R.I.Reed. *J. Chem. Soc.*, 2628 (1950)

24. L.Eberson, M.P.Hartshorn, F.Radner. *Acta Chem. Scand.*, **48**, 937 (1994)
25. А.И.Титов. *Успехи химии*, **21**, 881 (1952)
26. А.В.Топчиев. *Нитрование углеводов и других органических соединений*. Изд-во АН СССР, Москва, 1956
27. С.С.Новиков, Г.А.Швейхгеймер, В.В.Севостьянова, В.А.Шляпочников. *Химия алифатических алициклических нитросоединений*. Химия, Москва, 1974
28. Е.Т.Денисов, Н.М.Эмануэль. *Журн. физ. химии*, **31**, 1266 (1957)
29. Н.С.Beacheb, S.P.Nemphos. *J. Polym. Sci.*, **24**, 113 (1956)
30. T.Ogihara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **31**, 58 (1963)
31. T.Ogihara, S.Tsuchiya, K.Kuratani. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38**, 978 (1965)
32. H.H.G.Jellinek. In *Aspects of Degradation and Stabilization of Polymers. Ch. IX*. (Ed. H.H.G.Jellinek). Elsevier, New York, 1978
33. V.Buffalini. *Envir. Sci. Technol.*, **5**, 685 (1971)
34. Д.О.Горелик, Л.А.Конопелько. *Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэро-аналитические измерения*. Изд-во стандартов, Москва, 1992
35. Б.Г.Артемов, С.М.Голубев. *Справочное пособие для работников метеорологических служб. Т. 2*. Изд-во стандартов, Москва, 1990
36. T.C.Hall, F.E.Blacet. *J. Chem. Phys.*, **70**, 1745 (1952)
37. P.Golding, J.L.Powell, J.H.Ridd. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 813 (1996)
38. J.H.Ridd. *Acta Chem. Scand.*, **52**, 11 (1998)
39. E.Bosch, J.K.Kochi. *J. Org. Chem.*, **59**, 3314 (1994)
40. M.L.McKee. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 1629 (1995)
41. О.Н.Карпукhin. *Успехи химии*, **47**, 1119 (1978)
42. Л.В.Гуревич, Г.В.Карачинцев, В.Н.Кондратьев, Ю.А.Лебедев, В.А.Медведев, В.К.Потапов, Ю.С.Ходеев. *Энергия разрыва химических связей. Потенциал ионизации и сродство к электрону*. Наука, Москва, 1974
43. H.H.G.Jellinek, F.Flajsman, F.J.Kryman. *J. Appl. Polym. Sci.*, **13**, 107 (1969)
44. H.H.G.Jellinek. In *The 2nd International Symposium on Degradation and Stabilization of Polymers. (Abstracts of Reports)*. Dubrovnik, 1978. R1
45. H.H.G.Jellinek, Y.Toyoshima. *J. Polym. Sci., A-1*, **5**, 3214 (1967)
46. H.H.G.Jellinek, F.Flajsman. *J. Polym. Sci., A-1*, **7**, 1153 (1969)
47. A.Huber. *Diss. Doktor Naturwiss. Fakultät Chemie der Universität Stuttgart*, Stuttgart, 1988
48. D.H.Giamalva, G.B.Kenion, D.F.Church, W.A.Pryor. *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 7059 (1987)
49. *Comprehensive Chemical Kinetics. Vol. 14*. Elsevier, Amsterdam, 1975
50. H.H.G.Jellinek, F.Flajsman. *J. Polym. Sci., A-1*, **8**, 711 (1970)
51. H.H.G.Jellinek, P.Hrdlovic. *J. Polym. Sci., A-1*, **9**, 1219 (1971)
52. H.Sechter. *Rec. Chem. Prog.*, **25**, 55 (1964)
53. J.L.Powell, J.H.Ridd, J.P.B.Sandall. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 402 (1990)
54. B.H.J.Bielski, J.M.Gebicki. *J. Phys. Chem.*, **73**, 1402 (1969)
55. L.Jonkman, H.Muller, J.Kommandeur. *J. Am. Chem. Soc.*, **93**, 5833 (1971)
56. A.Rockenbauer, M.Györ, F.Tüdös. *Tetrahedron Lett.*, **27**, 3425 (1986)
57. Т.С.Поправко, Ю.А.Михеев, Д.Я.Топтыгин. *Докл. АН СССР*, **232**, 856 (1977)
58. Т.В.Похолок, Г.Б.Парийский, Г.О.Брагина. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 2049 (1989)
59. А.Л.Бучаченко, А.М.Вассерман. *Стабильные радикалы*. Химия, Москва, 1973
60. А.М.Вассерман, А.Л.Коварский. *Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров*. Наука, Москва, 1986
61. R.A.Jackson, W.A.Waters. *J. Chem. Soc.*, 1653 (1960)
62. G.R.Chalfont, D.H.Hee, K.S.Y.Liang, M.J.Perkins. *J. Chem. Soc. B*, 233 (1971)
63. W.Ahrens, A.Berndt. *Tetrahedron Lett.*, 4281 (1973)
64. W.M.Fox, J.A.McRae, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc. A*, 1773 (1967)
65. Т.В.Похолок, Г.Б.Парийский. *Высокомолекулярные соединения*, **39A**, 1152 (1997)
66. Е.Н.Дегтярев, Т.В.Похолок, Г.Б.Парийский, О.Е.Якимченко. *Журн. физ. химии*, **68**, 461 (1994)
67. В.А.Лившиц, В.А.Кузнецов, И.И.Барашкова, А.М.Вассерман. *Высокомолекулярные соединения*, **24A**, 1085 (1982)
68. А.И.Смирнов, Е.Н.Дегтярев, О.Е.Якимченко, Я.С.Лебедев. *Приборы и техника эксперимента*, 195 (1991)
69. О.Е.Yakimchenko, A.I.Smirnov, Ya.S.Lebedev. *Appl. Magn. Res.*, **1**, 1 (1991)
70. A.I.Smirnov, O.E.Yakimchenko, H.A.Golovina, Sh.Kh.Bekova, Ya.S.Lebedev. *J. Magn. Res.*, **91**, 386 (1991)
71. Я.С.Лебедев. *Кинетика и катализ*, **6**, 522 (1965)
72. H.H.G.Jellinek, A.Chandhuri. *J. Polym. Sci., A-1*, **10**, 1773 (1972)
73. H.H.G.Jellinek, R.Yokata, Y.Itoh. *Polym. J.*, **4**, 601 (1973)
74. H.Herlinger, B.Küster, H.Essig. *Text. Prax. Int.*, **44**, 655 (1989)
75. И.С.Гапонова, Е.Я.Давыдов, Г.Г.Макаров, Г.Б.Парийский, В.П.Пустошный. *Высокомолекулярные соединения*, **40A**, 551 (1998)
76. C.Djerassi, E.Lund, E.Bunnenberg, B.Sjöberg. *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 2307 (1961)
77. E.H.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6008 (1955)
78. E.H.White. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 6011 (1955)
79. G.E.Zaikov, G.B.Pariyskii, I.S.Gaponova, E.Ya.Davydov. *Oxidation Commun.*, **23**, 196 (2000)
80. H.H.G.Jellinek, T.J.W.Wang. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, **11**, 3227 (1973)
81. H.H.G.Jellinek, F.H.Martin, H.Wegener. *J. Appl. Polym. Sci.*, **18**, 1773 (1974)
82. D.Griller, B.P.Roberts. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 747 (1972)
83. H.Kambe, R.Yokota. In *The 2nd International Symposium on Degradation and Stabilization of Polymers. (Abstracts of Reports)*. Dubrovnik, 1978. P. 39
84. C.W.Spicer, A.Villa, H.A.Wiebe, J.Heicklen. *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 13 (1973)
85. N.Basco, S.S.Parmar. *Int. J. Chem. Kinet.*, **19**, 115 (1987)
86. F.Zabel, A.Reimer, K.H.Becker, E.H.Fink. *J. Phys. Chem.*, **93**, 5500 (1989)
87. E.F.J.Duynstee, J.L.J.P.Hennekens, J.G.H.M.Housmans, W.van Raayen, W.Voskuil. *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **92**, 1272 (1973)
88. D.G.Hendry, R.A.Kenley. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3198 (1972)
89. J.Maeda, H.Masaoka, T.Suetaka, M.Munemori. *Chem. Express*, **3**, 591 (1988)
90. В.Л.Антоновский, К.В.Боженко. *Докл. АН*, **343**, 337 (1995)
91. I.S.Gaponova, G.B.Pariiskii. *J. Chem. Biochem. Kinet.*, **1**, 349 (1991)
92. В.П.Мельников, Л.С.Гуляева, А.М.Маркевич. *Хим. физика*, **(5)**, 637 (1983)
93. D.Köppenkastrop, F.Zabel. *Inter. J. Chem. Kinet.*, **23**, 1 (1991)
94. J.F.Brown Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 2480 (1957)
95. A.Rockenbauer, L.Korecz. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 145 (1994)
96. J.S.B.Park, J.C.Walton. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2579 (1997)
97. H.-G.Korth, R.Sustmann, P.Lommes, T.Paul, A.Ernst, H.de Groot, L.Hughes, K.U.Ingold. *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 2767 (1994)
98. I.Gabr, M.C.R.Symons. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92**, 1767 (1996)
99. I.Gabr, R.P.Patel, M.C.R.Symons, M.T.Wilson. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 915 (1995)
100. Л.А.Татаренко, В.С.Пудов. *Высокомолекулярные соединения*, **22**, 671 (1980)
101. D.J.Carlsson, R.Brousseau, Zhang Can, D.M.Wiles. *Polym. Degrad. Stab.*, **17**, 303 (1987)
102. И.С.Гапонова, Г.Б.Парийский, Д.Я.Топтыгин. *Высокомолекулярные соединения*, **30A**, 262 (1988)
103. B.G.Gowenlock, G.Kresze, J.Pfab. *Tetrahedron Lett.*, 593 (1972)
104. И.С.Гапонова, Г.Б.Парийский, Д.Я.Топтыгин. *Высокомолекулярные соединения*, **31A**, 1238 (1989)
105. И.С.Гапонова, Г.Б.Парийский. *Хим. физика*, **16** (10), 49 (1997)
106. И.С.Гапонова, Г.Б.Парийский. *Высокомолекулярные соединения*, **40**, 1906 (1998)
107. L.H.Sutcliffe, A.Zylnik. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 679 (1985)
108. J.R.Shelton, R.F.Kopczewski. *J. Org. Chem.*, **32**, 2908 (1967)
109. И.С.Гапонова, Г.Б.Парийский. *Высокомолекулярные соединения*, **37**, 1855 (1995)
110. S.Terabe, R.Konaka. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, 2163 (1972)
111. R.Atkinson. *J. Phys. Chem., Ref. Data*, **20**, 459 (1991)

## INTERACTION OF NITROGEN OXIDES WITH POLYMERS

**G.B.Pariiskii, I.S.Gaponova, E.Ya.Davydov**

*N.M.Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences  
4, Ul. Kosygina, 117977 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)137-4101*

The mechanism of nitrogen oxide reactions with various polymers has been considered. Particular emphasis has been given to the mechanism of formation of stable nitrogen-containing radicals. It is shown that active participants in the reactions with nitrogen oxides are double bonds, amide groups of macromolecules, hydroperoxides and peroxide macroradicals. The application of nitrogen oxides as a simple way for the preparation of spin-labelled polymers and the use of the ESR imaging technique for the investigation of the structure of the reaction front during nitration of solid polymers are considered. Bibliography — 111 references.

*Received 11th July 2000*