

УДК 678.01:53

СПЕКТРЫ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО РЕЗОНАНСА
СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ В ПРОДУКТАХ РАЗРУШЕНИЯ ТВЕРДЫХ
КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

В. А. Радиц, П. Ю. Бутягин

В статье изложены результаты исследования свободных радикалов, возникающих при механических воздействиях на синтетические органические полимеры, содержащие атомы кислорода в основной цепи: полиформальдегид (ПФА), полиэтиленоксид (ПЭО), полипропиленоксид (ППО); для сравнения часть опытов выполнена с поливиниловым спиртом (ПВС). Работа является продолжением прежних исследований [1—3], где были подробно описаны аппаратура и методика измерений.

Полимеры или их твердые разбавленные растворы в инертном растворителе дисперсировали в стеклянной вибрационной микромельнице в вакууме при 80° К. Продукты дисперсирования исследовали методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) (спектрометр ЭПР-2 ИХФ) и наблюдали изменения в спектрах ЭПР при нагревании образцов и контакте их с кислородом воздуха.

Полиформальдегид получен катализитической полимеризацией из триоксана или формальдегида в лаборатории Н. С. Ениколопяна. Некоторые образцы были ацетилированы; их характеристическая вязкость колебалась от 0,3 до 0,8. Несколько опытов проведено с ПФА марки Дельрин фирмы Дюпон. ПЭО и ППО получены полимеризацией окиси этилена и окиси пропилена на щелочных катализаторах. Молекулярный вес образцов, приготовленных в различных условиях, колебался от $2 \cdot 10^4$ до $2 \cdot 10^5$. Все материалы перед измерениями были отмыты от катализатора и других примесей *.

1. Поливиниловый спирт. Спектры ЭПР свободных радикалов в поливиниловом спирте уже известны [3—5]. При низкотемпературных механических воздействиях в ПВС наблюдали триплет с расстоянием между компонентами $\Delta H = 23$ э [3].

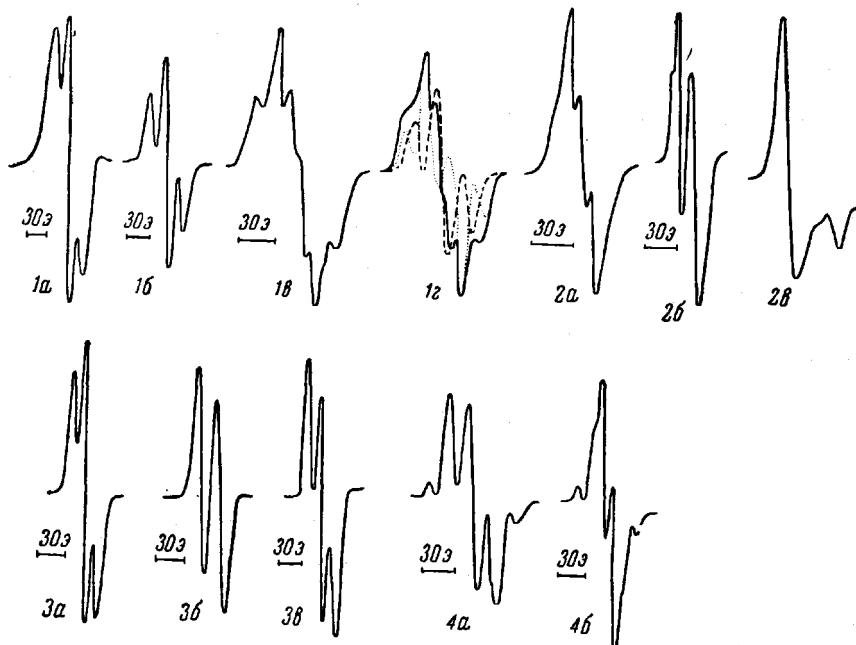
При радиолизе ПВС в вакууме при 80° К спектр ЭПР свободных радикалов имеет пять плохо разрешенных линий СТС [4] и при нагревании до комнатной температуры переходит в триплет. Радиолиз при комнатной температуре приводит к такому же триплетному спектру [5].

Мы повторили опыты по дисперсированию порошка чистого ПВС и провели серию измерений с замороженными растворами ПВС в H_2O и D_2O . Спектры ЭПР показаны на рисунке. В чистом ПВС (спектры 1a и 1б) зарегистрирован уже описанный ранее триплет [3], немного отличающийся по форме линии от теоретического спектра, построенного для случая взаимодействия неспаренного электрона с двумя эквивалентными протонами; в спектре 1a центральная компонента уже боковых. При на-

* Мы искренне признательны Л. А. Кармиловой, К. С. Казанскому и Э. Д. Олейнику за неизменное внимание и предоставление многочисленных образцов полимеров, с которыми выполнена работа.

гревании образца до комнатной температуры (спектр 1б) разрешение спектра улучшается.

В замороженных растворах ПВС получен спектр 1в. Форма спектра не зависит от природы растворителя (H_2O или D_2O). При размораживании образцов до $170^{\circ}K$ обнаружены небольшие изменения в спектре, сопровождающиеся падением его интенсивности, а при $240^{\circ}K$ сигнал ЭПР исчез. В растворе макромолекулы изолированы друг от друга, вторичные процессы передачи свободной валентности затруднены и мы наблюдали



Спектры ЭПР свободных радикалов в продуктах механической деструкции полимеров (все измерения спектров при $77^{\circ}K$):

1а — ПВС, вакуум; 1б — то же, после нагревания до $295^{\circ}K$; 1в — раствор ПВС в H_2O (2%); 1г — результат сложения спектров из 3 и 4 компонент СТС; 2а — ПФА, вакуум, 2б — то же, после нагревания до $200^{\circ}K$; 2в — ПФА после взаимодействия с кислородом воздуха при $198^{\circ}K$; 3а — ПЭО, вакуум, 3б — то же, после нагревания до $270^{\circ}K$; 3в — раствор ПЭО в H_2O (2%); 4а — ППО; 4б — то же после нагревания до $200^{\circ}K$.

вероятно, спектр ЭПР обоих типов свободных радикалов, образующихся при разрыве основной цепи: $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})$ и $\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$. Спектр радикалов $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$ — это, по-видимому, триплет (взаимодействие неспаренного электрона с одним α -протоном и одним из двух β -протонов), а спектр радикалов $\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ — квадруплет. Спектр 1г получен сложением теоретических спектров из трех и четырех компонент СТС с одинаковым расстоянием между компонентами и параметром расщепления $\beta = 0,8-0,9$. Расчетный спектр 1г (сплошная линия) практически тождествен спектру 1в, обнаруженному в твердых растворах ПВС.

Свободные радикалы типа $R-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, образующиеся при разрыве основной цепи макромолекулы, неустойчивы при $80^{\circ}K$ в образцах чистого полимера и до сих пор не были обнаружены в продуктах механической деструкции. В твердых растворах ПВС их удалось, по-видимому, зафиксировать благодаря стабилизации в матрице растворителя (H_2O или D_2O).

2. Полиформальдегид. Термическая и радиационная деструкция ПФА изучена многими авторами. Первоначально предполагали, что термическая деструкция ПФА протекает по ионному механизму [6], однако недавно [7] были получены данные, указывающие на возможность

образования свободных радикалов в этом процессе. При радиолизе ПФА свободные радикалы были обнаружены методом ЭПР [8–11]. При комнатной температуре в вакууме радикалы типа $-\text{O}-\text{CH}-\text{O}-$ (спектр ЭПР — дублет, $\Delta H = 15 \text{ э}$) [9–10] являются наиболее устойчивыми. При более низких температурах наблюдали радикалы типа $-\text{CH}_2-\text{O}$ (спектр ЭПР — синглэт) [10], и типа $-\text{O}-\text{CH}_2$ (три компонента СТС в спектре, $\Delta H = 20 \text{ э}$ по данным [8] и 25 э по данным [11]).

При диспергировании старых, хранившихся месяцами на воздухе образцов ПФА, нам не удалось обнаружить спектров ЭПР. Во всех свежеприготовленных образцах (исключая ПФА фирмы Дюпон) обнаружен одинаковый сигнал ЭПР (см. спектр 2а) с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона, имеющий следы неразрешенной сверхтонкой структуры. Можно предполагать, что спектр соответствует наложению друг на друга нескольких сигналов ЭПР. При размораживании образцов в вакууме от 80° до 200° К спектр необратимо изменяется и превращается в дублет с расщеплением $\Delta H = 15 \pm 1 \text{ э}$ (спектр 2б). Суммарная интенсивность спектра при этом превращении уменьшается незначительно. При дальнейшем нагревании образцов до 240° К разрешение спектра улучшается, а интенсивность сильно падает. При взаимодействии образцов с кислородом воздуха при 195° К как исходный, так и вторичный дублетный сигналы ЭПР превращаются в характерный анизотропный спектр (спектр 2в), соответствующий, вероятно, образованию перекисных радикалов.

В образце ПФА фирмы Дюпон (полимер от стабилизатора не отмывали) после кратковременного диспергирования в вакууме при 80° К зарегистрирован сигнал ЭПР, совпадающий по форме с сигналом, наблюдаемым обычно в полиметилметакрилате после длительной механической деструкции [2].

Факт обнаружения спектров ЭПР при диспергировании полиформальдегида доказывает, что механическая деструкция его может идти по свободно-радикальному механизму.

При разрыве основной цепи в ПФА могут возникать радикалы $-\text{CH}_2-\dot{\text{O}}$ и $-\dot{\text{O}}-\text{CH}_2$. Кроме того, в результате вторичных реакций внутри- или межмолекулярной передачи свободной валентности могут образоваться радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ и $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$. При 80° К спектр ЭПР является суммой нескольких сигналов, причем в нем преобладает двойная линия, связанная, по-видимому, с присутствием вторичных радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ или $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$; при повышении температуры до 200° К мы наблюдаем, вероятно, дальнейшие превращения концевых радикалов, в результате чего спектр уже нацело превращается в двойную линию, соответствующую наиболее устойчивым в полиформальдегиде радикалом $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ или $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$.

Появление спектра типа полиметилметакрилата в образце ПФА фирмы Дюпон можно объяснить либо протеканием вторичной реакции образующихся радикалов с добавленным стабилизатором, либо наличием звеньев типа метилметакрилата в основной цепи и преимущественной деструкцией по этим звеньям.

3. Полиэтиленоксид и полипропиленоксид. При диспергировании всех образцов ПЭО получен одинаковый сигнал ЭПР (спектр 3а); он состоит из трех компонент СТС с расщеплением $15 \pm 1 \text{ э}$. При размораживании отдельные образцы вели себя по-разному. В одном спектре вида 3а при 270° превратился в спектр 3б (дублет $H = 16 \pm 1 \text{ э}$); во время превращения суммарная интенсивность спектра упала незначительно; при комнатной температуре сигнал ЭПР исчез через 10–15 мин. В остальных образцах интенсивность спектра сильно снижалась уже при 240° К , причем падение интенсивности сопровождалось ухудшением разрешения спектра.

Спектр δ_2 измерен в твердых растворах ПЭО в H_2O и ледяной CH_3COOH . Концентрация растворов $\sim 2\%$. Форма спектра не зависит от природы растворителя, а параметры его совпадают с параметрами спектра δ_2 .

В ППО (спектр $4a$) сигнал состоит из пяти компонент с $\Delta H = 17 \pm 1 \text{ э}$. После нагревания образцов до 200°K спектр превращается в четвертый сигнал $4b$, который устойчив при температурах ниже 240°K .

При взаимодействии с кислородом воздуха (при 170 — 200°C) все виды сигналов ЭПР в ПЭО и ППО превращаются в анизотропный одиночный сигнал, соответствующий образованию перекисных радикалов.

Спектр ЭПР из трех компонент СТС в полиэтиленоксиде можно связать с концевыми радикалами типа $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ или с вторичными продуктами реакции передачи свободной валентности — радикалами $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-\text{O}-$; можно предположить, что в опытах с твердыми растворами, где вторичные реакции затруднены, спектр соответствует радикалам $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и мы наблюдаем методом ЭПР первичные продукты разрыва связи $-\text{C}-\text{C}-$. При деструкции по связи $-\text{C}-\text{O}-$ можно было ожидать возникновение спектра ЭПР из пяти компонент (радикал $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ или продукт его стабилизации $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$), а также синглета или узкого триплета от радикала $-\text{CH}_2-\dot{\text{O}}$; однако никаких следов дополнительных линий за крыльями спектра δ_2 мы не обнаружили ни в ПЭО, ни в его растворах. Эти данные говорят о преимущественном разрыве связей $\text{C}-\text{C}$ в цепи строения $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-$.

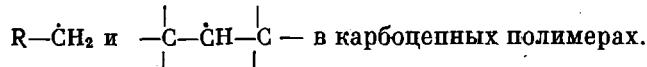
Изменения в спектрах ПЭО при нагревании связаны, вероятно, с вторичными реакциями свободных радикалов. В первом образце из-за примеси формальдегида или по другим причинам, по-видимому, образовались звенья $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-$, что привело к возникновению спектра радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$. В остальных образцах образование вторичных радикалов типа $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}-\text{O}-$ нельзя однозначно интерпретировать методом ЭПР.

В полипропиленоксиде спектр из пяти компонент с соотношением интенсивностей, близким к биномиальному, можно приписать одному из двух типов радикалов: $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ или $-\text{O}-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O}-$.

В спектре ППО также отсутствуют сигналы от свободных радикалов, которые могли бы образоваться при разрыве связей $-\text{C}-\text{O}-$.

В таблице объединены параметры спектров ЭПР отдельных типов свободных радикалов, которые удалось выделить в продуктах механической обработки кислородсодержащих полимеров.

Всюду, где свободная валентность локализована рядом с атомом кислорода, константа сверхтонкого взаимодействия заметно меньше, чем в обычных алкильных радикалах (15 — 17 э вместо 20 — 25 э), что связано, вероятно, с делокализацией неспаренного электрона по $\text{C}-\text{O}$ -связи и уменьшением его плотности на атоме углерода. Радикалы $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ значительно стабильнее, чем радикалы



Первичные свободные радикалы с концевой метиленовой группой $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ и $-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$, возникающие непосредственно на месте разрыва основной цепи в ПВС и ПЭО, обнаружены впервые благодаря применению метода деструкции макромолекул, изолированных в матрице инертного растворителя. Первичные радикалы химически активны и для всех исследованных систем характерно протекание цепочки вторичных свободно-радикальных реакций внутримолекулярной перестройки, передачи цепи, окисления или гибели. В ПВС вторичные процессы возможны

Параметры спектров ЭПР свободных радикалов в кислородсодержащих полимерах

Полимер	Число компонентов СТС	Соотношение интенсивностей	$\Delta H, \text{ э}$	Предполагаемая структура радикалов	Устойчив до
Поливиниловый спирт (ПВС)	3	Близко к 1 : 2 : 1	23	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2$ или $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{OH})$	350° K
Твердый раствор ПВС в H_2O и D_2O	a) 3	1 : 2 : 1	23	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})$	170° K
	b) 4	1 : 3 : 3 : 1	22	$-\text{CH}(\text{OH})-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	
Полиформальдегид (ПФА)	2	1 : 1	15	$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ или $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$	350° K
Полиэтиленоксид (ПЭО)	3	Близко к 1 : 2 : 1	15	$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{O}-$ или $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	230° K
Твердый раствор ПЭО в H_2O и CH_3COOH	3	Близко к 1 : 2 : 1	15	$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2$	200° K
Полипропиленоксид (ППО)	5	Близко к 1 : 4 : 6 : 4 : 1	17	$-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ или $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}$ $\quad \quad \quad \text{CH}_3$	200° K

уже при 80° K мы наблюдаем лишь один из двух типов образующихся радикалов, в ПФА реакцию образования вторичных радикалов $-\text{O}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ можно наблюдать при 200° K и т. д.

Выводы

1. Методом ЭПР исследованы свободно-радикальные продукты механической деструкции кислородсодержащих полимеров: полиформальдегида, полиэтиленоксида, полипропиленоксида и поливинилового спирта. Проанализированы свойства радикалов и высказаны предположения об их структуре.

2. Показано, что механическая деструкция цепи $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{O}-$ (полиформальдегид) протекает по свободно-радикальному механизму. Высказано предположение, что в цепи строения $-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{C}-$ (полиэтиленоксид) преимущественным является разрыв по $-\text{C}-\text{C}$ -связям.

3. При деструкции макромолекул, изолированных друг от друга в матрице инертного растворителя, обнаружены оба типа свободных радикалов, возникающих на месте разрыва связи (поливиниловый спирт, полиэтиленоксид).

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23 VII 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, 9, 180, 1964.
- П. Ю. Бутягин, И. В. Колбанев, В. А. Радциг, Физика твердого тела, 5, 2257, 1963.
- П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 140, 145, 1961.
- А. Д. Гришин, Докл. АН СССР, 150, 809, 1963.
- S. Ogawa, J. Phys. Soc. Japan, 16, 1988, 1960.
- W. Kegn, N. Cherdon. Makromolek. Chem., 52, 48, 1962.
- А. Б. Блюменфельд, М. Б. Нейман, Б. М. Коварская, Докл. АН СССР, 154, 631, 1964.
- Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.

9. А. Л. Бучченко, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., 3, 1285, 1961.
10. Sasakura, Takeuchi, Miruno, J. Phys. Soc. Japan, 17, 572, 1962.
11. М. Б. Нейман, Т. С. Федосеева, Г. В. Чубарова, А. Л. Бучченко,
Я. С. Лебедев, Высокомолек. соед., 5, 1339, 1963.
-

ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTRA OF FREE RADICALS
IN THE DECOMPOSITION PRODUCTS OF SOLID OXYGEN-CONTAINING
HETEROCHAIN POLYMERS

V. A. Radtsig, P. Yu. Butyagin

Summary

The free radical products of the mechanical degradation of the oxygen-containing polymers: polyformaldehyde, polyethylenoxide, polypropylenoxide and polyvinylalcohol have been determined by electron paramagnetic resonance. The properties of the radicals have been analyzed and proposals have been made regarding their structures. It has been shown that mechanical degradation of the chain —C—O—C—O (polyformaldehyde) proceeds according to a free radical mechanism. The suggestion has been made that the predominant mechanism in chains of the structure —C—C—O—C—C— (polyethylenoxide) is rupture at the C—C bonds. Both types of radicals forming at the sites of bond rupture have been revealed in the degradation of macromolecules (polyvinyl alcohol, polyethylenoxide) in the matrix of an inert solvent.
