

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ  
СОЕДИНЕНИЯ

Том VII

№ 7

1966

УДК 678.01:54+678.684

СВОБОДНЫЕ МАКРОРАДИКАЛЫ В ПОЛИЭТИЛЕНСУЛЬФИДЕ

*В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский*

Одной из задач механохимии полимеров является определение места разрыва макромолекулы под действием механических усилий. Эти исследования представляются нам важными для выяснения природы прочности и механизма разрушения полимерных материалов.

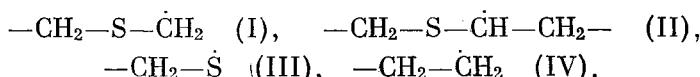
Результаты выполненных до сих пор работ, в которых метод ЭПР использовался для анализа продуктов механодеструкции полимеров, показывают, что идентификация свободных радикалов по спектрам ЭПР во многих случаях затруднена. Поэтому заключения о строении образующихся радикалов часто носят характер предположений. Лишь для некоторых серусодержащих полимеров было достоверно установлено «слабое» место — дисульфидная связь. Образующиеся при разрыве этих связей радикалы типа RS дают характерный асимметричный спектр. Такие радикалы зарегистрированы в разрушенных эбоните, резине, тиоколе [1] и белках, содержащих цистин [2—5].

В настоящей работе объектом исследования являлся линейный полимер с моносульфидными связями — полиэтиленсульфид (ПЭС).

Результаты эксперимента и их обсуждение

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре трехсантиметрового диапазона РЭ-1301 при температуре жидкого азота. Механическое разрушение ПЭС производили путем фрезерования в жидком азоте. Полимерную стружку без размораживания переносили в резонатор спектрометра.

Спектр ЭПР раздробленного в жидком азоте ПЭС приведен на рис. 1. Спектр асимметричен, а его центр (точка пересечения сигнала ЭПР с горизонтальной осью) сдвинут в сторону меньших напряженностей магнитного поля по отношению к положению линии дифенилпикрилгидразила (ДФПГ), отмеченному стрелкой. Подобный же спектр получен в ПЭС, облученном\* при 77° К рентгеновскими лучами (рис. 2). Подобные спектры, показанные на рис. 1 и 2, говорит о том, что под действием механических сил и рентгеновских лучей в ПЭС образуются радикалы одних и тех же типов. При гомолитическом разрыве C—C-, C—H- и C—S-связей в ПЭС могут образовываться следующие радикалы:



\* Облучение производили при помощи рентгеновского аппарата УРС-55а, имевшего трубку с молибденовым анодом.

Характерный, сильно асимметричный спектр радикалов (III) хорошо известен, в частности, из работ [2—5]. В наших экспериментах он не наблюдался. Этот факт говорит об отсутствии разрывов C—S-связей как при механическом разрушении, так и при рентгеновском облучении ПЭС. Следовательно, полученные спектры ЭПР в обоих случаях следует связывать с радикалами (I) и (II), образующимися в результате разрывов C—C- и C—H-связей.

Асимметричный характер наблюдавшихся спектров, сдвиг их центров в сторону меньших полей по отношению к положению линии ДФПГ позволяет полагать, что неспаренные электроны частично локализованы у атомов серы. Это означает, что радикалы (I) и (II) имеют две структуры, для одной из которых характерна локализация неспарен-

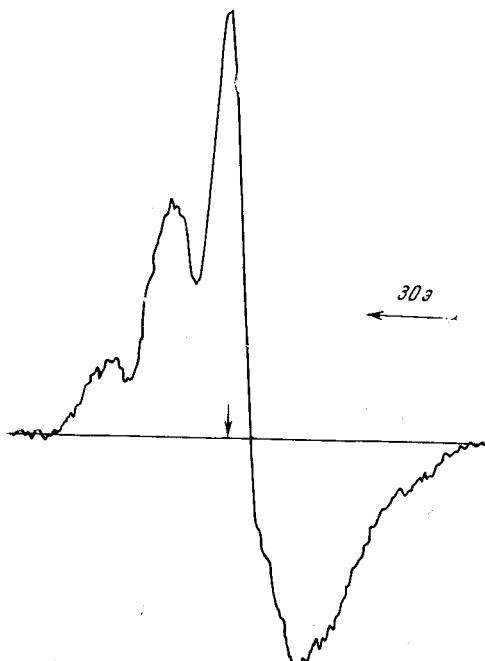


Рис. 1. Спектр ЭПР ПЭС, подвергнутого механическому разрушению в жидком азоте.

Стрелкой указано положение линии ДФПГ ( $g = 2,0036 \text{ } \sigma\sigma$ )

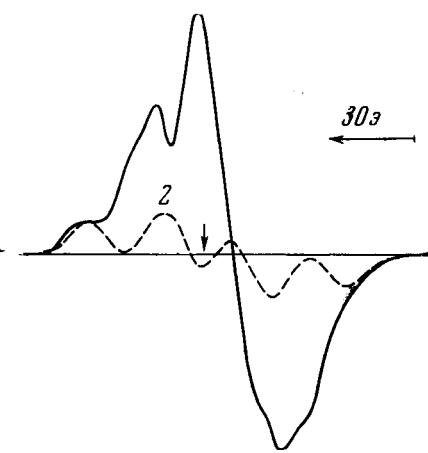
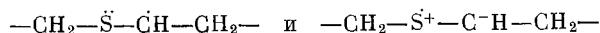


Рис. 2. Спектры ЭПР:

1 — спектр ЭПР ПЭС, облученного рентгеновскими лучами при  $77^\circ\text{K}$ , 2 — теоретический спектр радикала  $-\text{CH}_2-\text{S}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ . Стрелкой показано положение линии ДФПГ

ного электрона на атоме серы. Для радикала (II) они таковы:



Чтобы решить вопрос, какому из двух типов радикалов ((I) или (II)) принадлежат спектры ЭПР ПЭС, мы произвели расчет формы спектра радикала (II). Для построения спектра ЭПР необходимо знать форму отдельных линий сверхтонкой структуры (СТС). При наличии плотности неспаренного электрона на сере ( $\rho_s \neq 0$ ) линия ЭПР асимметрична. Асимметрия линий, зависящая от анизотропии  $g$ -фактора, определяется степенью локализации неспаренного электрона на атоме серы. В работе [6] установлено, что в радикалах  $\text{HCOO}-\text{CH}_2-\text{S}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$  (V) спиновая плотность поделена в основном между атомами C и S, причем  $\rho_s = 0,22$ . Распределение спиновой плотности в радикале (II) не должно заметно отличаться от распределения спиновой плотности в радикале (V).

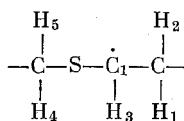
(отсутствие кислорода в радикале (II) должно приводить к небольшому увеличению спиновой плотности на атоме S). Исходя из этого, расчет формы линии сделан для случая  $\rho_s = 0,25$ . При этом предполагалось (так же, как это сделано в работе [6], что в случае частичной локализации неспаренного электрона на атоме серы отличие главных значений тензора  $g$  от значений, характерных для углеводородных радикалов, пропорционально плотности неспаренного электрона на атоме серы. Это означает, что

$$g_i = g_{si}\rho_s + 2,003 (1 - \rho_s), \quad (1)$$

где  $i = 1, 2, 3$ .

Согласно [6],  $g_{s1} = 2,0023$ ;  $g_{s2} = 2,039$ ;  $g_{s3} = 2,011$ . Для расчета формы линии системы хаотически ориентированных частиц с анизотропным  $g$ -фактором использовалась формула, полученная Чирковым и Кокиным [7]. Форма кривой поглощения отдельной частицы принята гауссовой, с шириной между точками максимального наклона  $\delta$ , равной 8 э. Полученная в результате расчета \* первая производная спектра ЭПР фрагмента  $-S-C\backslash$  показана на рис. 3, a.

Учет сверхтонкого взаимодействия при построении спектра ЭПР возможен, если известна конформация макрорадикала. Отсутствие боковых привесок позволяет считать, что наиболее вероятной конформацией молекулы ПЭС является плоская *транс*-цепь. При построении теоретического спектра ЭПР предполагалось, что после отрыва водорода образовавшийся свободный макрорадикал



сохраняет плоскую конформацию так же, как это имеет место в полиэтилене [8], а электроны атома  $C_1$ , образующие химические связи, находятся на  $sp^2$  гибридных орбитах, так что  $2p$ -орбита атома  $C_1$ , занятая неспаренным электроном, перпендикулярна плоскости цепи. Тогда расщепления на протонах  $H_1$  и  $H_2$  должны равняться [9]:  $\Delta H_{1,2} = (1 - \rho_s)A \cos^2 \theta$ , где  $1 - \rho_s = 0,75$ ;  $A = 50$  э,  $\theta = 30^\circ$ . Расщепление на  $\alpha$ -протоне  $H_3$  по [10] равно  $\Delta H_3 = (1 - \rho_s)B$ , где  $B = 25$  э. Расщепления на протонах  $H_5$  и  $H_4$  взяты равными 6 э [6].

Рассчитанный спектр ЭПР радикала (II) показан на рис. 2 пунктирной линией. Сравнение теоретического спектра со спектром, полученным после рентгеновского облучения ПЭС, произведено потому, что в этом случае отношение сигнала к шуму больше, чем в спектре «механических» радикалов. Расчетный спектр представляет собой слегка асимметричный квадруплет, «центр тяжести» которого сдвинут в сторону меньших полей

\* Вычисления проделаны на электронной счетной машине в Вычислительном центре Ленинградского отделения Математического института им. В. А. Стеклова АН СССР.

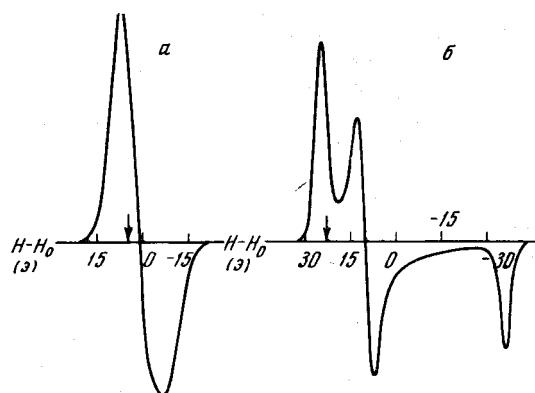


Рис. 3. a — Теоретический спектр ЭПР фрагмента  $-S-C\backslash$  при  $\rho_s = 0,25$ , б — теоретический спектр ЭПР иона  $-S^+ -$  ( $\rho_s = 1$ )

В обоих случаях  $H_0 = h\nu/g_0\beta$  ( $g_0$  — среднее из главных значений тензора  $g$  [7])

относительно положения линии ДФПГ. Из сравнения этого спектра с экспериментальным следует, что крайняя компонента последнего целиком принадлежит радикалу (II). Двойное интегрирование спектров, изображенных на рис. 2, показывает, что среди радикалов, образующихся в результате облучения ПЭС при температуре жидкого азота, радикалы, возникающие из-за разрыва C—H-связей, составляют  $\sim 20\%$ . Для «механических» радикалов эта цифра несколько выше. Итак, как при механическом разрушении, так и при рентгеновском облучении ПЭС образуются радикалы двух типов ((I) и (II)), причем большую часть от общего числа составляют радикалы (I), возникающие в результате разрыва C—C-связей.

Следует отметить, что неспаренные электроны в ПЭС могут образовываться в результате ионизации атомов серы. Пользуясь изложенным выше методом расчета и полагая в формуле (1)  $\rho_s = 1$ , мы получили спектр ЭПР иона  $-\text{S}^+$  (без учета взаимодействия неспаренного электрона с окружающими протонами). Этот спектр показан на рис. 3, б. Вычисления сделаны для  $\delta = 4$  э. Реальный спектр ион-радикала  $-\text{CH}_2-\text{S}^+-\text{CH}_2-$  из-за взаимодействия неспаренного электрона с протонами метиленовых групп представляет собой ряд линий разной интенсивности, подобных приведенной на рис. 3, б. Имея в виду положение этого спектра в магнитном поле и его ширину, следует сделать вывод об отсутствии в стружках ПЭС и облученном ПЭС положительных ионов серы.

Отсутствие разрывов C—S-связей наблюдалось нами также при рентгеновском облучении и механическом разрушении полипропиленсульфида.

Авторы искренне благодарны С. Н. Журкову за обсуждение результатов, а Г. П. Белоновской за предоставление ПЭС.

### Выводы

1. Получены спектры ЭПР полиэтиленсульфида, подвергнутого при  $77^\circ \text{K}$  механическому разрушению и рентгеновскому облучению.

2. Установлено, что зарегистрированные спектры ЭПР как при механическом разрушении, так и при рентгеновском облучении принадлежат радикалам, образующимся при разрыве C—C- и C—H-связей полиэтиленсульфида.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе АН СССР

Поступила в редакцию  
7 VII 1965

### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, В. А. Закревский, Э. Е. Томашевский, Физика твердого тела, 6, 1912, 1964.
2. K. Ulberg, Nature, 195, 175, 1962.
3. К. Ульберг, П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 149, 1194, 1963.
4. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Докл. АН СССР, 154, 1444, 1964.
5. J. J. Windle, A. K. Wiersma, J. Appl. Polymer. Sci., 8, 1531, 1964.
6. Y. Kurita, W. Gordy, J. Chem. Phys., 34, 1285, 1961.
7. А. К. Чирков, А. А. Кокин, Ж. эксперим. и теорет. физики, 39, 1381, 1960.
8. И. С. Милевская, Диссертация, 1962.
9. C. Heller, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., 32, 4535, 1960.
10. H. M. McConnell, D. B. Cheshut, J. Chem. Phys., 28, 107, 1958.

### FREE MACRORADICALS IN POLYETHYLENESULPHIDE

V. A. Zakrevskii, E. E. Tomashevskii

#### Summary

By means of ESR technique it were studied free radicals formed at mechanical and X-ray destruction of polyethylenesulphide at  $77^\circ \text{K}$ . The observed signals were believed to be related of the breakage of C—C- and C—H-bonds. It was computed the shape of the ESR spectrum of macroradical formed at breakage of C—H-bond.