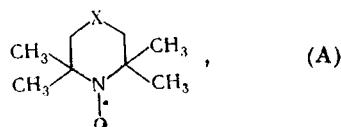


УДК 678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР
ВРАЩАТЕЛЬНОЙ ПОДВИЖНОСТИ ИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА
ВНУТРИ ПОЛИМЕРОВ**

В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев

Ранее [1] была обнаружена миграция в полимеры стабильных иминоксильных радикалов типа

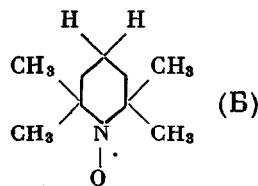


где Х — различные функциональные группы.

Изучение спектров ЭПР иминоксильных радикалов в полимерах позволяет расширить границы применимости метода ЭПР для исследования полимерных материалов. До сих пор [2] методом ЭПР в основном изучались полимеры, подвергнутые различным физическим воздействиям, например облучению. При этом опыты часто приходится проводить при пониженных температурах, так как при повышении температуры возникшие в результате физического воздействия нестабильные радикалы рекомбинируют. Такое температурное ограничение отсутствует в методе миграции в полимеры стабильных иминоксильных радикалов (МИРП).

Стабильные иминоксильные радикалы удобны для исследования полимеров в силу нескольких причин. Группы CH₃ защищают неспаренный электрон иминоксильного радикала в химических реакциях [3, 4]. Этим объясняется его устойчивость в различных средах, в том числе и в исследованных полимерах. Другой особенностью иминоксильных радикалов является простота сверхтонкого взаимодействия: неспаренный электрон взаимодействует в основном с одним ядром азота N¹⁴*. Это обстоятельство позволяет объяснить спектры ЭПР в рамках теории Кубо — Томита — Кивелсона [5] и тем самым определить вращательную подвижность радикала внутри полимеров.

Для подробных исследований нами выбран простейший устойчивый иминоксильный радикал.



* Спиновый момент ядра азота N¹⁴ равен 1, а его проекции M = ±1,0.

Для выяснения возможности применения метода миграции мы сравнили вращательную подвижность радикала в двух разных полиэтиленах: один — промышленный полиэтилен высокого давления с плотностью $\rho = 0,918 \text{ г}/\text{см}^3$ (I); другой — полиэтилен, изготовленный на растворимых катализаторах (II) с плотностью $d = 0,950 \text{ г}/\text{см}^3$ и характеристической вязкостью $5,8 \text{ д.н./г}$ (тетралин 130°) *.

Экспериментальная часть

Спектры ЭПР кристаллического радикала (Б) и того же радикала, мигрировавшего [1] в полимеры, снимали на стандартном спектрометре РЭ-1301 на частоте $v = 9300 \text{ МГц}$. Спектр ЭПР радикала в кристаллическом состоянии представляет собой одиночную линию с шириной $\Delta H = 10 \text{ э}$ (рис. 1). Спектр ЭПР радикала, мигрировавшего в исследованные полимеры, состоит из трех компонент сверхтонкой структуры (СТС). Оказывается, что при изменении температуры ширина каждой компоненты СТС меняется. Можно выделить три температурные области изменения спектра ЭПР. В высокотемпературной области (рис. 2, a) сохраняется разрешенный триплет. При этом каждая линия триплета уширяется с понижением температуры (рис. 3). Промежуточной можно назвать область температур, в которой компонента триплета с $M = -1$ начинает исчезать. Низкотемпературной (рис. 2, e) можно назвать область температур, в которой существенному изменению подвергается форма компонент с $M = 0$ и $M = 1$. Как будет показано ниже, из анализа спектров ЭПР в верхней части высокотемпературной области можно определить вращательную подвижность радикала внутри полимеров. Для сравнения ее с вращательной подвижностью радикала в кристаллическом состоянии были сняты спектры ядерного протонного магнитного резонанса кристаллического радикала (Б).

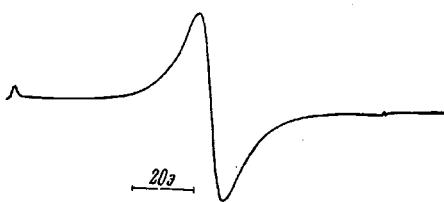


Рис. 1. Линия ЭПР иминоксильного радикала в кристаллическом состоянии

Результаты

Температурные изменения спектра ЭПР (рис. 2, a—e) следуют объяснить постепенным изменением вращательной подвижности радикала, мигрировавшего в полимер. Спектр ЭПР при самых низких температурах (рис. 2, e) отражает полное проявление анизотропного сверхтонкого взаимодействия и анизотропного g -фактора радикала. По мере повышения температуры (рис. 2, a, б) анизотропные взаимодействия все более и более усредняются беспорядочными вращениями радикала в полимере.

Для объяснения изменения спектров ЭПР в высокотемпературной области (рис. 2, a) мы использовали теорию влияния на спектры ЭПР хаотических вращательных движений парамагнитных молекул в растворах [5]. В используемой теории наблюдаемые ширины линий каждой из компонент СТС (рис. 2, a) описываются при помощи времени релаксации T_2 (форма линии каждой компоненты близка к лоренцевой в высокотемпературной области).

Время релаксации T_2 , различное для разных проекций магнитного момента M ядра азота N^{14} ($M = \pm 1,0$), зависит от времени корреляции хаотических вращательных движений τ , которое определяет эффективную частоту вращения радикала

$$\nu = 1/2\pi\tau. \quad (1)$$

Выражение для ширины линии каждой из компонент СТС (рис. 2, a) можно записать в виде [5—7]

$$\frac{1}{T_2(M)} = \tau \left[\frac{3}{40} b^2 + \frac{4}{45} (\Delta\gamma B_0)^2 - \frac{4}{15} b\Delta\gamma B_0 M + \frac{1}{8} b^2 M^2 \right] + K. \quad (2)$$

В уравнении (2) B_0 — величина магнитного поля; $b = (4\pi/3)[A - B]$, где A и B — константы аксиально симметричного анизотропного сверх-

* Мы благодарим Л. Н. Распопова за предоставление образца полиэтилена II.

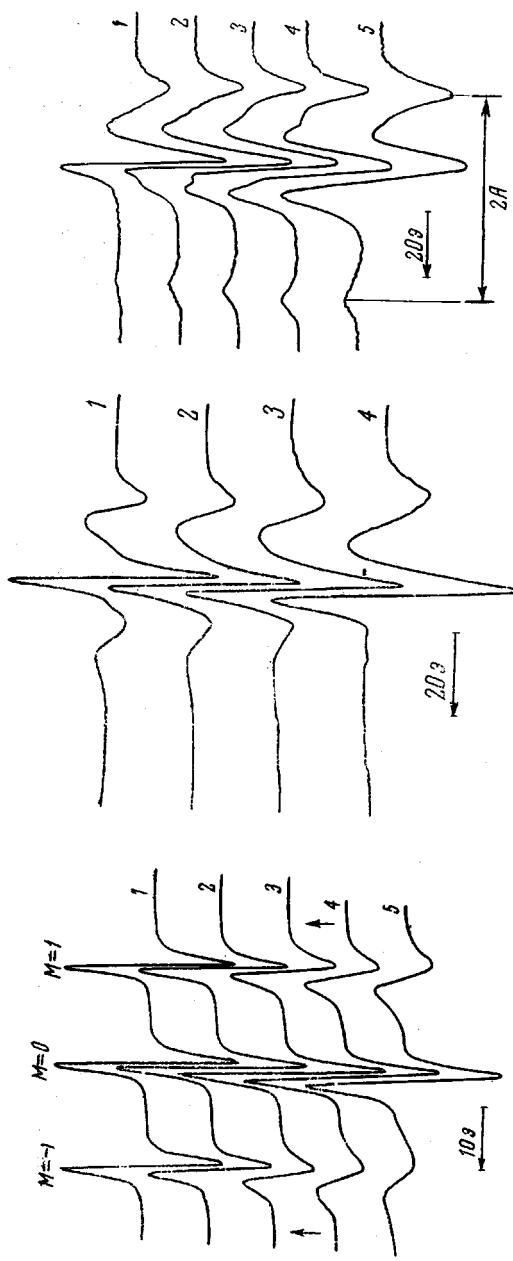


Рис. 2. Спектры ЭПР иминоксильного радикала внутри полистирина II:
 a — высокотемпературная область (стрелками показаны граничные применности теории $(b\tau)^2 \ll 1$, T, K : 1 — 360; 2 — 354; 3 — 310; 4 — 310; 5 — 273; 6 — промежуточные T, K : 1 — 240; 2 — 240; 3 — 191; 4 — 160; 5 — 103; 6 — область низких температур T, K); b — 208; c — область низких температур T, K : 1 — 204; 2 — 191; 3 — 178; 4 — 160; 5 — 103.

тонкого взаимодействия;

$$\Delta\gamma = \frac{\beta}{\hbar} \left[g_z - \frac{1}{2}(g_x + g_y) \right], \quad (3)$$

где g_z, g_x, g_y — компоненты тензора анизотропного g -фактора.

Для иминоксильных радикалов типа (1) значения $A, B, \Delta\gamma$ были получены прямыми измерениями на разбавленных монокристаллах [8]. Кроме того, значения констант A, B получены нами из грубого анализа формы линии при самых низких температурах (рис. 2, c), когда вращательные движения полностью заморожены [9, 10]. Оба метода дают близкие значения. Мы примем $A = 94, B = 16, b = 320 \text{ МГц}$. В работе [8] определено $\Delta\gamma \approx 4 \cdot 10^4$. Постоянная изотропного сверхтонкого взаимодействия

$$a = \frac{1}{3}(A + 2B) = 44 \text{ МГц}.$$

Величина a равна расстоянию между компонентами СТС в высокотемпературной области (рис. 2, a). В уравнении (2) величина K определяется механизмами, не зависящими от τ и M . При выводе уравнения (2) использовано несколько упрощающих предположений, которые, однако, выполняются в верхней час-

ти высокотемпературной области. Первое — условие быстроты $(\text{лат})^2 \ll 1$, $(b\tau)^2 \ll 1$. Второе существенное условие $(2\pi\tau v^2) \gg 1$, где v — частота 9300 МГц . Выполнение этого условия предполагается, поскольку даже в жидкостях растворах $\tau > 5 \cdot 10^{11} \text{ сек}$. [10].

Из рис. 3 видно, что изменение ширины каждой компоненты СТС согласуется с уравнением (2).

Уравнение (2) легко преобразовать к виду [7]

$$\frac{T_2(O)}{T_2(M)} = 1 - \frac{4\tau}{15} b\Delta\gamma B T_2(O) M + \frac{\tau b^2}{8} T_2(O) M^2. \quad (4)$$

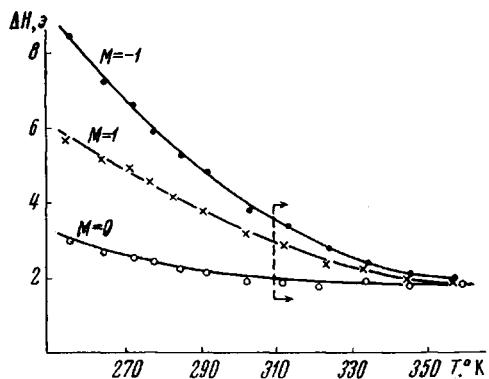


Рис. 3. Температурная зависимость ширины линий СТС в высокотемпературной области (полиэтилен II). Пунктирная линия показывает границы области $(\ln \tau)^2 \ll 1, (b\tau)^2 \ll 1$

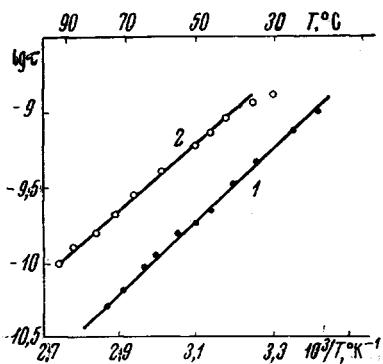


Рис. 4. Зависимость времени τ , определяющего вращательную подвижность радикала в полиэтилене I (1) и полиэтилене II (2), от температуры

Значения $T_2(O)$ и $T_2(M)$ можно найти экспериментально: $T_2^{-1} = \pi\sqrt{3}\Delta\nu$, где $\Delta\nu$ — расстояние между максимумами производной линии поглощения (рис. 2, а).

Уравнение (4) верно отражает различие в ширинах линий разных компонент СТС. Кроме того, для качественной проверки уравнения (4) был снят спектр ЭПР в слабых полях ($v = 560$ Мгц). При этом картина СТС оказалась симметричной относительно центральной компоненты. Это явление предсказывается уравнением (4), поскольку член, линейный по M , становится много меньше члена, квадратичного по M . Таким образом, можно сделать вывод, что уравнение (2), выведенное для хаотических движений парамагнитных частиц в растворах, по-видимому, справедливо для описания высокотемпературных (рис. 2, а) спектров ЭПР радикалов в полимерах.

Из анализа спектров ЭПР (рис. 2, а) определены члены при M и при M^2 (уравнение 4) и из них вычислено время τ . При этом оказывается, что значения τ , вычисленные из члена при M , в среднем в два с лишним раза меньше, чем значения τ , вычисленные из члена при M^2 . Этот факт различия времен τ , был уже ранее установлен [7]. Такое различие, по-видимому, вызвано, во-первых, неточностью принятого значения $\Delta\nu$, во-вторых, эффективным уменьшением анизотропии g -фактора, которое может происходить под влиянием полимерной среды. Поэтому представляется более правильным вычисление τ из члена, квадратичного по M . Результаты такого вычисления для двух различных полиэтиленов приведены на рис. 4.

В промежуточной (рис. 2, б) и низкотемпературной областях (рис. 2, в) происходит значительное уширение спектра ЭПР, обусловленное проявлению анизотропного сверхтонкого взаимодействия и анизотропного g -фактора. При этих температурах нарушаются условия быстроты, которыми ограничена используемая теория [5].

Для сравнения вращательной подвижности радикала, мигрировавшего в полимеры, с подвижностью того же радикала в кристаллическом состоянии мы проанализировали данные по уширению линии ЯМР кристаллического радикала

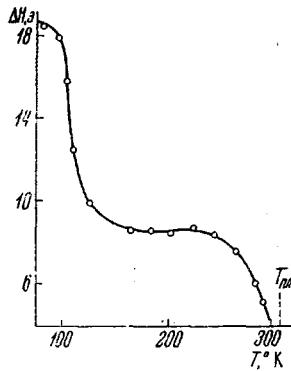


Рис. 5. Температурная зависимость ширины линии ЯМР кристаллического радикала Б

(рис. 5). В случае кристаллического радикала ширина линии ядерного резонанса определяется диполь-дипольным взаимодействием между ядрами, так как влияние неспаренных электронов сильно ослабляется обменным взаимодействием [11]. Из рис. 5 видно, что уширение линии ЯМР происходит в двух интервалах температур: первый — от 150° К и ниже связан с вымораживанием высокочастотных движений молекулярных групп [12]; второй — от точки плавления до 250° К — связан с вымораживанием вращательных движений молекул, как целого. Этот интервал как раз совпадает с высокотемпературной областью спектров ЭПР радикала в полимере (рис. 2, a), так что становится возможным сравнение эффективных частот вращения. Значения времени корреляции вращательных движений радикала в кристаллическом состоянии можно оценить из рис. 5 при помощи формулы [11]:

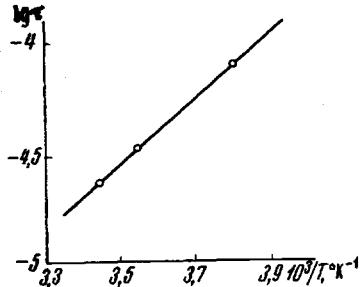


Рис. 6. Зависимость времени τ , определяющего вращательную подвижность радикала в кристаллическом состоянии вблизи точки плавления, от температуры

$$\tau = \frac{1}{\alpha \gamma \delta H} \operatorname{tg} \frac{\pi}{2} \left(\frac{\delta H}{\delta H_0} \right)^2, \quad (5)$$

где γ — гиромагнитное отношение протона; $\alpha = 0,18$; $\delta H_0 = 8,7$ э (рис. 5); δH — ширина линии в переходной области вблизи точки плавления. Значения τ представлены на рис. 6.

Обсуждение результатов

В настоящей работе обнаружен эффект постепенного изменения в зависимости от температуры спектров ЭПР (рис. 2, a — e) из-за проявления анизотропных членов сверхтонкого взаимодействия и анизотропного g -фактора. Существующая теория Кубо — Томито — Кивелсона [5] качественно правильно описывает изменение спектра ЭПР радикалов в высокотемпературной области (рис. 3). Однако эта теория ограничена условиями быстроты (лат) $^2 \ll 1$, ($b\tau$) $^2 \ll 1$. Теории изменения спектров ЭПР при медленных вращательных движениях парамагнитной частицы (рис. 2, б и в) в настоящее время не существует. По-видимому, это объясняется отсутствием экспериментов в этой области. Создание теории формы спектра СТС ЭПР при произвольных вращательных движениях позволяет оценивать подвижность радикала в полимерах при низких температурах.

Все дальнейшее обсуждение мы проводим для области высоких температур (рис. 2, a), где справедлива используемая теория [5]. Одиночная синглетная линия ЭПР радикала в кристаллическом состоянии (рис. 1) свидетельствует о значительных обменных силах между неспаренными электронами радикалов ($v_e \sim 5 \cdot 10^9$ сек $^{-1}$). Хорошо разрешенный триплет ЭПР радикалов, мигрировавших в полимер (рис. 2, a), свидетельствует об отсутствии близкодействующих обменных сил между неспаренными электронами радикалов [13].

Отсюда можно сделать вывод, что радикалы, мигрировавшие в полимер, находятся на значительных расстояниях друг от друга.

Из сравнения рис. 4 и 6 видно, что вращательная подвижность радикалов в полимере на несколько порядков превышает подвижность радикалов в кристаллическом состоянии. Отсюда, по-видимому, следует, что в полимере радикалы находятся в слабосвязанном состоянии, позволяющем им совершать вращательные движения со значительными частотами, зависящими, вероятно, от динамики полимерных молекул. Это может происходить только в том случае, если допустить, что внутри исследованных полиэтиленов имеются полости, в которых радикал эффективно вращает-

ся с относительно малыми стерическими препятствиями. Факт наличия таких полостей находится в согласии с современными представлениями о неупорядоченном состоянии реальных полимеров [14]. Можно предположить, что по мере уменьшения степени разветвленности молекул полимера и повышения степени его кристалличности степень беспорядка внутри полимера будет уменьшаться, жесткость полимерных цепей будет возрастать, стericкие затруднения для вращения радикала будут увеличиваться и его вращательная подвижность уменьшится. Эта закономерность наблюдается при переходе от полиэтилена I к полиэтилену II.

Настоящие эксперименты наглядно подтверждают, что полимеры занимают промежуточное положение между обычными жидкостями и кристаллами [14], проявляя двойственность свойств. В самом деле, рассматривая радикал как «пробную молекулу» [15], можно определить для него значения эффективной микроскопической вязкости для вращательных движений на основании формулы Стокса — Эйштейна и полученных значений τ (рис. 4).

$$\eta_{\text{вр}} = \frac{3kT}{4\pi a^3} \tau, \quad (6)$$

где a — эффективный радиус радикала [10].

При $T \sim 300^\circ \text{К}$ эффективная микроскопическая вязкость $\eta_{\text{вр}}$, оцененная по формуле (5), для вращательных движений радикала в исследованных полиэтиленах составляет несколько паз, т. е. соответствует слабовязкому раствору [10]. В то же время для радикалов в кристаллическом состоянии вблизи точки плавления (рис. 6) эффективная вязкость, оцененная по формуле (5), оказывается на несколько порядков больше.

Из рис. 4 видно, что температурная зависимость характерного времени вращательной подвижности τ в рассматриваемом интервале температур может быть представлена в виде

$$\tau = \tau_0 e^{E_a/RT},$$

где E_a — энергия активации.

Для полиэтилена I $E_a = 10,7 \text{ ккал/моль}$ и $\tau_0 = 0,13 \cdot 10^{-16} \text{ сек.}$, для полиэтилена II $E_a = 10,4 \text{ ккал/моль}$ и $\tau_0 = 0,6 \cdot 10^{-16} \text{ сек.}$ Как известно, экспоненциальная температурная зависимость времени τ характерна для диффузионных процессов в твердом теле (15). Значения τ_0 и E_a определяются, по-видимому, как свойствами самого радикала, так и свойствами полимерной среды.

В заключение благодарим А. В. Дубовицкого и Г. Б. Манелиса за предоставление возможности провести ряд измерений. Мы признательны также И. В. Александрову, Н. М. Чиркову и И. Ф. Щеголеву за внимание к работе и обсуждение ее результатов.

Выходы

- Показано, что температурная зависимость спектров ЭПР радикалов, мигрировавших в полимеры, определяется вращательной подвижностью этих радикалов.
- Показана применимость теории Кубо — Томита — Кивелсона для объяснения спектров ЭПР радикалов в полимерах при выполнении условия быстроты.
- Вычислены времена, определяющие вращательную подвижность радикалов внутри полимеров.
- Показано, что иминоксильные радикалы внутри исследованных полимеров находятся в слабо связанным состояниями.
- Показано, что вращательная подвижность радикалов зависит от внутренних свойств полимера.

6. Предложен новый метод изучения некоторых структурных особенностей полимерных материалов.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
21 IV 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., **Б9**, 493, 1967.
2. Л. А. Уолл, Р. Э. Флорин, Сб. Аналитическая химия полимеров, т. II, изд-во «Мир», 1965.
3. М. Б. Нейман, Э. Г. Розанцев, Ю. Г. Мамедов, Nature, **196**, 472, 1962.
4. То же, **200**, 256, 1963.
5. P. Kivelson, J. Chem. Phys., **33**, 1094, 1960.
6. R. N. Rogers, G. E. Pake, J. Chem. Phys., **33**, 1107, 1960.
7. T. I. Stone, T. Buckman, P. L. Nordio, H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **54**, 100, 1965.
8. O. H. Griffith, D. W. Correll, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **43**, 2909, 1965.
9. H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **25**, 709, 1956.
10. N. Edelstein, A. Kwock, A. H. Makai, J. Chem. Phys., **41**, 179, 1964.
11. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
12. Ю. С. Каримов, В. Б. Стрюков, И. Ф. Щеголов, Ж. теор. и экспер. химии, **4**, 557, 1967.
13. D. Kivelson, J. Chem. Phys., **27**, 1087, 1957.
14. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.
15. Я. И. Френкель, Статическая физика, изд-во АН СССР, 1948.

STUDY OF ROTATION MOTION OF NITROOXIDE RADICAL EMBEDDED IN POLYMERS BY MEANS OF ESR METHOD

V. B. Strukov, E. G. Rozantsev

Summary

Temperature dependence of ESR spectra of nitroxide radical migrated into polymers has been studied. Character of changes of ESR spectra are determined with effect of rotation motion of radical on degree of averaging of anisotropic superfine interaction and anisotropic *g*-factor. The temperature dependence of rotation motion of radical in polymers has been studied. As shown by NMR method these frequencies are by some orders higher than rotation frequencies of radical in crystalline state. The difference in rotation motion of the radical in two different polyethylenes has been discovered.
