

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ ВРАЩАТЕЛЬНЫХ ДВИЖЕНИЙ  
ИМИНОКСИЛЬНОГО РАДИКАЛА В РАЗЛИЧНЫХ ПОЛИМЕРАХ

В. Б. Стрюков, Г. В. Королев

Ранее [1] сообщалось о том, что обнаружена миграция стабильных иминоксильных радикалов в полимеры. В дальнейшем с помощью метода ЭПР было показано [2, 3], что изучение поведения иминоксильного радикала внутри полимеров позволяет определить его вращательную и поступательную подвижность. В работе [2] было установлено, что вращательная подвижность радикала зависит от температуры и от структурных особенностей полимера. Так, с увеличением температуры интенсивность вращательных движений радикала возрастает, а при одной и той же температуре подвижность радикала в разветвленном полизтилене высокого давления заметно выше, чем в более плотном линейном полизтилене.

В данном исследовании мы определили температурную зависимость вращательных движений радикала в нескольких полимерах, различающихся как температурами стекловидности  $T_c$ , так и молекулярным весом.

Как и раньше [2, 3], основная часть измерений относится к области температур, где справедлива теория Кивелсона [4]. В этой теории предполагается, что вращательные движения описываются одним временем корреляции  $\tau_c$ . Основная часть измерения относится к области быстрых вращений [2, 3] радикала. Кроме того, мы снимали спектры ЭПР в окрестности точки стекловидности полимера с целью выяснить характер изменения вращательных движений радикала при переходе через  $T_c$ .

Методика приготовления  
образцов

Как и в предыдущих работах [2, 3], был использован стабильный иминоксильный радикал 2, 2, 6, 6-тетраметилпиперидин-1-оксида.

В качестве полимеров с разными точками стекловидности были выбраны полистирол ( $M = 200\ 000$ ), полибутилметакрилат ( $M = 350\ 000$ ) и полизобутилен. Температуры стекловидности  $T_c$  соответственно равны [5] 80, 30 и  $-70^\circ$ . Кроме того, в полизобутилене имеется еще одна область, в которой существенно меняются сегментарные движения полимерных цепей ( $-30$ — $0^\circ$ ), что, по-видимому, связано с плавлением кристаллитов.

В качестве полимеров с различным молекулярным весом были выбраны образцы линейного полизтилена с различными характеристическими вязкостями ( $\eta = 5,8; 2,5;$

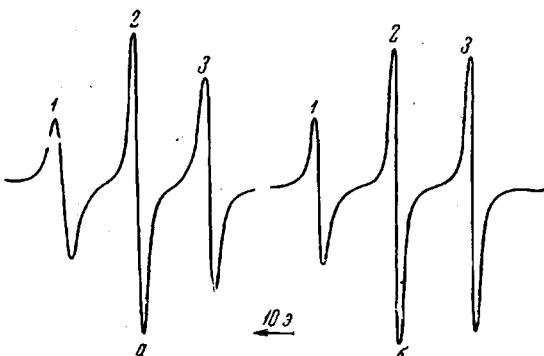


Рис. 1. Спектры ЭПР радикала в полибутилметакрилате,  $102^\circ$  (a) и глицерине,  $20^\circ$  (b);  $M = -1$  (1); 0 (2) и 1 (3) ( $M$  — проекция спина ядра  $N^{14}$  на направление магнитного поля)

$0,8 \text{ дл/г}$ \*. Плотность этих образцов приблизительно равна  $0,95 \text{ г/см}^3$ . (Полиэтилен с  $\eta = 5,8 \text{ дл/г}$  исследовался нами ранее [2].)

В полизобутилен и полиэтилен радикалы вводили путем миграции из паров [1], а в полистирол и полибутылметакрилат как путем миграции, так и совмещением радикала с полимером в общем растворителе и последующим испарением растворителя. Результаты не зависели от способа приготовления образцов.

**Измерения.** Спектры ЭПР радикала в полимерах снимали на стандартном спектрометре РЭ-1301 ( $v = 9300 \text{ Мгц}$ ). Концентрация радикалов была  $\sim 0,2 \text{ вес. \%}$ . Для каждого полимера существует своя область температур, в которой вращательные движения радикала могут считаться быстрыми. В пределах этой области спектр ЭПР радикала в полимере представляет собой триплет линий, имеющих форму, близкую к Лоренцевой (рис. 1, a). (Для сравнения на рис. 1, б показан спектр радикала в глицерине.) С понижением температуры ширина каждой компоненты сверхтонкой структуры растет (рис. 2). Эксперимен-

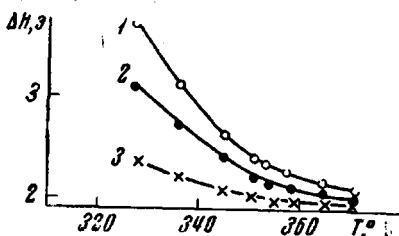


Рис. 2

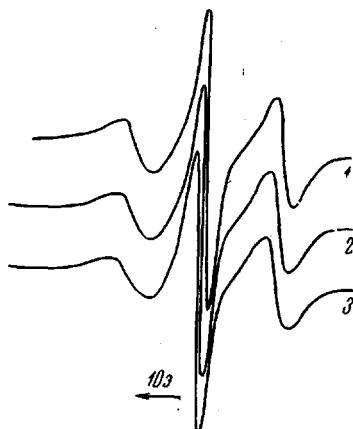


Рис. 3

Рис. 2. Изменение с температурой ширины линий (расстояние между максимумами производной) каждой компоненты спектра ЭПР радикала в полизобутилене. Область быстрых вращений:

$M = -1$  (1);  $1$  (2) и  $0$  (3)

Рис. 3. Спектр ЭПР радикала в полистироле в окрестности точки стеклования:

1 — 85; 2 — 80; 3 — 76°

тально ширина линии (расстояние между максимумами производной) определялась для одной компоненты. Ширина двух других находится из соотношения

$$[\Delta v(-1)]^2 l_{-1} = [\Delta v(0)]^2 l_0 = [\Delta v(+1)]^2 l_{+1}, \quad (1)$$

где  $\Delta v$  и  $l$  — ширина и амплитуда каждой компоненты триплета, соответственно.

Изменением уровня мощности специально проверяли условия отсутствия насыщения.

В окрестности точки стеклования полимера спектр ЭПР радикала становится сложным. Компонента с  $M = -1$  смешена в сторону центральной линии (рис. 3).

### Результаты измерений

Область быстрых вращений радикала в полимере ограничена условиями, накладываемыми на время корреляции  $\tau_c$  вращательных движений радикала

$$\frac{1}{(2\pi v)^2} \ll \tau_c^2 \ll \frac{1}{\sigma^2}, \quad (2)$$

где

$$\sigma = (\Delta\gamma H + b) \approx 400 \text{ Мгц}; \quad \Delta\gamma = \frac{\beta}{\zeta} \left[ g_z - \frac{1}{2}(g_x + g_y) \right];$$

$g_x, g_y, g_z$  — компоненты тензора анизотропного  $g$ -фактора;  $b = \frac{4\pi}{3} (A - B)$ , где  $A$  и  $B$  — параметры аксиально симметричного сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с ядром  $N^{14}$  (спин  $I = 1$  и его проекции  $M = \pm 1,0$ );  $A = 94 \text{ Мгц}$  [2, 6],  $B = 16 \text{ Мгц}$  [2, 6];  $H$  — внешнее поле  $3300 \text{ э}$ ,  $v$  — частота наблюдения  $9300 \text{ Мгц}$ . Правая часть неравенства (2) ограничивает область применения метода возмущений, использу-

\* Соответственно:  $M = 4 \cdot 10^5; 1,5 \cdot 10^5; 2,4 \cdot 10^4$ .

зумого в теории [4]. Левая часть неравенства (2) позволяет не учитывать несекулярные члены в выражении для ширины линии каждой компоненты сверхтонкой структуры.

При этом значения  $\tau_c$  могут быть определены из уравнения [3, 7]

$$\frac{\Delta v(M)}{v\Delta(0)} = 1 - \frac{4\tau_c b \Delta \gamma H}{15\pi \sqrt{3} \Delta v(0)} M + \frac{\tau_c b^2}{8\pi \sqrt{3} \Delta v(0)} M^2, \quad (3)$$

где  $\Delta v(m)$  — расстояние между максимумами производной (ширина) каждой компоненты поглощения. При известном  $b$  при помощи уравнения (3) можно определить  $\Delta \gamma$  и  $\tau_c$ . Величины  $\Delta \gamma$ , определенные таким образом для одного полимера из спектров ЭПР при разных температурах, отличаются друг от друга в пределах 30 %. Средние  $\Delta \gamma$ , вычисленные для исследованных полимеров, сведены в таблицу. Из данных таблицы видно, что  $\Delta \gamma$  радикала в полимерах в несколько раз меньше, чем  $\Delta \gamma$ , определенное прямыми измерениями [6] в разбавленных монокристаллах, и  $\Delta \gamma$ , определенное из спектров того же радикала в глицерине. Эффективное уменьшение  $\Delta \gamma$  проявляется в том, что спектр радикала в полимере менее асимметричен чем в глицерине (рис. 1). В настоящее время представляется, что кажущееся эффективное уменьшение  $\Delta \gamma$  на самом деле отражает сложность динамического поведения радикалов в такой гетерогенной системе, как полимер. Эта сложность, по-видимому, проявляется в разбросе корреляционных времен  $\tau_c$ . Таким образом,  $\tau_c$ , вычисленное из уравнения (3), является неким усредненным  $\tau_c^{eff}$  (значок эф. в дальнейшем мы опускаем). Температурная зависимость  $\tau_c$  для радикала в полистироле, полиметилметакрилате и полизобутилене показана на рис. 4.

Нами не найдено зависимости  $\tau_c$  от молекулярного веса полиэтиленов. Температурная зависимость  $\tau_c$  для радикала в полиэтилене с разными  $n$  совпадает с зависимостью  $\tau_c$  от температуры для радикала в полиэтилене с  $n = 5,8 \text{ д.г.}$ , которая приведена в работе [2].

Как видно из рис. 4, температурные изменения  $\tau_c$  носят экспоненциальный характер

$$\tau_c = \tau_0 e^{-E_a/RT}. \quad (4)$$

Если считать, что вращательные движения радикала описываются уравнением вращательной диффузии [8, 9], то коэффициент вращательной диффузии  $D_{bp}$  связан с  $\tau_c$  соотношением

$$D_{bp} = \frac{1}{6\tau_c}. \quad (5)$$

Естественно считать  $D_{bp}$  характеристикой вращательной подвижности радикала.

В монографиях по радиоспектроскопии обычно [8, 9] используется приведенный коэффициент вращательной диффузии

$$D_{bp}' = D_{bp} a^2, \quad (6)$$

где  $a$  — радиус дифференцирующей молекулы. Коэффициент  $D_{bp}'$  по разности и по смыслу его определения (но не по значению) совпадает с коэффициентом обычной поступательной диффузии.

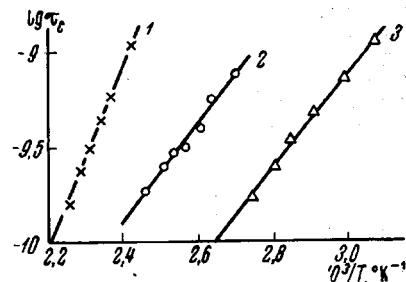


Рис. 4. Температурная зависимость времени корреляции вращательных движений радикала внутри полимеров. Область быстрых вращений:  
1 — полистирол; 2 — полибутилметакрилат; 3 — полизобутилен

Параметры вращательных движений иминоксильного радикала в различных полимерах (область быстрых вращений)

Образец	$\Delta\gamma$	$\tau_0$ , сек.	$E_a$ , ккал/моль	$D^0_{\text{вр}}$ , вр $\text{сек}^{-1}$	$D^{10}_{\text{вр}}$ , см $^2\text{сек}^{-1}$	$v_0$ , 'сек $^{-1}$	$n$	$\Delta T^\circ$ , К *
Полиэтилен = 0,95 г/см $^3$	$1,2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-17}$	10,4	$2,8 \cdot 10^{15}$	1,1	$1,6 \cdot 10^{16}$	5	310—365
Полизобутилен	$1,4 \cdot 10^4$	$1,8 \cdot 10^{-17}$	11,8	$9,3 \cdot 10^{15}$	4,2	$6 \cdot 10^{16}$	6	325—370
Полибутил — метакрилат	$2 \cdot 10^4$	$6 \cdot 10^{-17}$	12,0	$2,8 \cdot 10^{15}$	1,1	$1,6 \cdot 10^{16}$	6	365—410
Полистирол	$1,8 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-21}$	22,6	$1,3 \cdot 10^{20}$	$5,1 \cdot 10^4$	$7,6 \cdot 10^{20}$	11	413—150
Глицерин	$4 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—
Разбавленный монокристалл	$4,2 \cdot 10^4$	—	—	—	—	—	—	—

\*  $\Delta T$  — температурный интервал области быстрых вращений.

Для рассматриваемого радикала мы примем  $a = 2$  Å [10]. Значения  $\tau_0$ ;  $D_{\text{вр}}^0$ ;  $D_{\text{вр}}^{10}$ ;  $E_a$ , определенные из рис. 4 и уравнений (4) — (6) для разных полимеров, сведены в таблицу.

Ожидаемого нами скачка  $\tau_c$  в точке стеклования полимеров не найдено. Вид спектров ЭПР в окрестности точки стеклования изменяется непрерывно (рис. 3) (этот же вывод можно сделать из анализа спектров работы [2]).

### Обсуждение результатов

Количественное сопоставление вращательной подвижности иминоксильного радикала в полимерных матрицах различной природы возможно только в области быстрых движений.

Для всех исследованных полимеров экспериментально найдены минимальные температуры  $T_{\text{мин}}$ , начиная с которых форма спектра ЭПР радикала с достаточной точностью описывается используемой теорией [4]. Этим температурам соответствует  $\tau_c \approx 10^{-9}$  сек. Для трех изученных полимеров величины  $T_{\text{мин}}$  резко отличаются. Для полистирола, полибутилметакрилата и полизобутилена  $T_{\text{мин}}$ , соответственно, равны 140, 92, 54°.

Примечательно, что эти температуры  $T_{\text{мин}}$  превышают характерные температуры размораживания сегментарных движений в исследованных полимерах на значительную величину  $\Delta T \approx 60^\circ$  (для полистирола  $T_c = 80^\circ$ , для полибутилметакрилата  $30^\circ$ ). Для полизобутилена температуры плавления лежат в интервале  $-30$ — $0^\circ$ . (За характерную температуру взята середина интервала.)

Таким образом, видно, что область быстрых вращений радикала в различных полимерах (см. рис. 4) лежит значительно выше области размораживания сегментарных движений. Естественно считать, что вращательная подвижность радикала в сильной мере определяется именно сегментарной подвижностью полимерных молекул. Найденные значения энергии активации вращательных движений радикала близки (но не равны) к энергиям активации сегментарных движений, измеренных с помощью ЯМР для соответствующих полимеров [11]. Так, для полиэтилена энергия активации сегментарных движений равна  $\sim 8$  ккал/моль, для полизобутилена —  $10,2$  ккал/моль.

Кроме того, о влиянии сегментарных движений на вращательную подвижность можно судить по увеличению  $\tau_c$  в необратимо растянутом полиэтилене [1]. Как известно [12], при необратимой деформации (ориентации) полимера уменьшается набор возможных конформаций полимерных молекул, повышается их жесткость, что и проявляется в замедлении

вращательных движений радикала. О влиянии сегментарных движений на вращательную подвижность радикала указывает так же наблюденный эффект увеличения подвижности мигрировавшего радикала при набухании полихлорвинала в растворителе.

Как отмечалось выше, мы не обнаружили зависимости времени корреляции вращательных движений радикала от молекулярного веса полиэтилена. Это свидетельствует о том, что на вращательную диффузию радикала наибольшее влияние оказывают те сегментарные движения полимерных молекул, масштаб которых сравним с размерами радикала. Такие движения должны слабо зависеть от длины полимерных цепей при ее изменении в широких пределах. Кроме того, по-видимому, отсюда также следует, что полости, в которых находятся диффундирующие радикалы, распределены (и мигрируют) по всему объему полимера, а не связаны только с концевыми дефектами полимерных цепей.

Эффективная микроскопическая вязкость, связанная с вращательным движением радикала в полимере

$$\eta_{\text{вр}}^M = \frac{3kT}{4\pi a^3 \tau_c}$$

в области быстрых вращений, составляет несколько паз, т. е. соответствует вязким жидкостям. К этому же выводу можно прийти и качественно, сравнивая спектры радикала в полимере (рис. 1, а) и глицерине (рис. 1, б).

Для теоретического объяснения предэкспоненциальных множителей  $\tau_0$ ,  $D_{\text{вр}}^0$ ,  $D_{\text{вр}}'^0$  мы сравним их с теорией диффузии, развитой Френкелем [13]. В данном случае для  $D_{\text{вр}}'^0$  можно записать

$$D_{\text{вр}}'^0 = \frac{\delta^2}{6\tau_0'} = \frac{\delta^2 v_0'}{6}, \quad (7)$$

где  $\delta^2 = a^2\theta^2$  — квадрат диффузионного поворота;  $v_0'$  — частота колебаний молекулы радикала.

Возьмем для  $\delta$  достоверное [14] значение  $2\text{\AA}$ . Величины  $v_0'$ , определенные по формуле (7) для разных полимеров, сведены в таблицу. Получающиеся аномально высокие значения  $v_0'$  можно интерпретировать следующим образом. Можно предположить (как это делается для объяснения высоких коэффициентов поступательной диффузии малых молекул в полимерной среде [14]), что энергия активации вращательной диффузии распределяется на большое число ( $n$ ) степеней свободы системы радикал — полимер. Такое распределение необходимо для образования вакансий в полимере, т. е. для его разрыхления [14]. При этом для коэффициента  $D_{\text{вр}}'$  можно использовать формулу Вилера [14]

$$D_{\text{вр}}'^0 = \frac{1}{6} \frac{v_0'}{(n-1)!} \left( \frac{E_a}{RT} \right)^{n-1} \delta^2. \quad (8)$$

Примем частоту колебаний  $v_0'$  молекулы радикала в среде, равной  $2.5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$ . Тогда, используя значения  $D_{\text{вр}}'^0$  для различных полимеров, можно подсчитать число  $n$ . Эти значения приведены в таблице. Для полистибена и полизобутилена значения  $n$  вычислены при  $350^\circ \text{K}$ , для полистирола и полибутилметакрилата при  $400^\circ \text{K}$ . С понижением температуры число  $n$  уменьшается. По-видимому, при достаточно низких температурах  $n$  становится близко к единице, т. е. формула Вилера (8) переходит в формулу Френкеля (7).

При температурах более низких, чем область быстрых вращений радикала в полимерах, получить количественное значение  $\tau_c$  из вида спектра ЭПР радикала в настоящее время не представляется возможным. Это объясняется отсутствием теории усреднения анизотропных взаимодействий парамагнитной молекулы вне области применения метода возмущений. Недавно появилась работа [15], в которой вращательное движение ими-

ноксильного радикала моделируется случайными перескоками. Результирующий спектр рассчитывается машинными методами. Однако связать вычисленный спектр с физической характеристикой процесса вращательных движений радикала — временем  $\tau_c$  (или коэффициентом вращательной диффузии  $D_{\text{вр}}$ ) автору работы [15] не удалось.

Мы ожидаем, что, несмотря на отсутствие качественного изменения  $\tau_c$  в точке стеклования полимера, температурная зависимость времени корреляции вращательных движений радикала при температуре стеклования должна измениться. Однако проверка этой гипотезы невозможна до создания точной теории медленных движений радикала в полимерах.

В заключение отметим, что предположенный в данной работе и в работе [2] метод оценки эффективной микровязкости может найти широкое применение при исследовании кинетики химических процессов в сильно вязких и структурированных средах [15]. В случае таких процессов константы скоростей являются функциями микровязкости реакционной системы.

Создание строгой кинетической теории реакций, протекающих в сильно вязких структурированных средах (а к их числу принадлежат такие практические важные типы превращений, как блочная полимеризация мономеров и олигомеров и др.), в настоящее время сдерживаются отсутствием методов количественной оценки микровязкости среды. В предложенном методе своеобразный датчик при измерении микровязкости (иминоксильный радикал) имеет молекулярные размеры и таким образом масштаб эксперимента оказывается соизмеримым с маштабом превращений имеющих место в ходе химических реакций. Следовательно, можно полагать, что микровязкость, оцененная по вращательной подвижности такого «датчика» идентична по физическому смыслу параметру микровязкости, входящему в выражения для кинетических констант диффузионолимитируемых химических реакций.

Авторы благодарят А. В. Дубовицкого за предоставление возможности провести измерения, Э. Г. Розенцева за предоставление иминоксильного радикала и интерес к работе, Л. Распопова за предоставление образцов полиэтилена, Н. М. Чиркова за предоставление полизобутилена и внимание к работе и И. Ф. Щеголева за обсуждение результатов.

## Выводы

1. Измерена температурная зависимость времени корреляции  $\tau_c$  — вращательных движений иминоксильного радикала в различных полимерных матрицах. Обнаружена корреляция величин  $\tau_c$  и  $T_c$  в исследованных полимерах. Зависимости  $\tau_c$  от молекулярного веса не обнаружено. Сделан вывод о влиянии сегментарных движений полимерных молекул на вращательную подвижность иминоксильного радикала.

2. Определены следующие параметры вращательных движений радикала в полимерах: предэкспоненциальные и экспоненциальные множители времени корреляции и коэффициента вращательной диффузии.

3. Рассмотрен механизм вращательной диффузии иминоксильного радикала в полимерах, связанной с разрыхлением полимера и возбуждением нескольких степеней свободы.

4. Предложен новый метод определения параметра микровязкости.

Институт химической физики,  
АН СССР

Поступила в редакцию  
15 I 1968.

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. Б. Стрюков, Ю. С. Каримов, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., **B9**, 493, 1967.
2. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., **A10**, 616, 1968.
3. В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, **179**, 641, 1968.

4. D. Kivelson, J. Chem. Phys., **33**, 1094, 1960.
  5. А. Ф. Николаев, Синтетические полимеры и пластические массы на их основе, изд-во «Химия», 1964.
  6. O. H. Griffith, P. W. Cornell, H. M. McConnell, J. Chem. Phys., **43**, 8909, 1965.
  7. T. S. Stone, T. Buckman, P. L. Nordio, H. M. McConnell, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **54**, 100, 1965.
  8. А. Абрагам, Ядерный магнетизм, Изд-во иностр. лит., 1963.
  9. И. В. Александров, Теория ядерного магнитного резонанса, изд-во «Наука», 1964.
  10. N. Edelstein, A. Kwock, A. N. Mak, J. Chem. Phys., **41**, 179, 1964.
  11. У. Слихтер. Сб. Физика полимеров, Изд-во иностр. лит., 1960, стр. 172.
  12. В. А. Кагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
  13. Я. И. Френкель, Статистическая физика, Изд-во АН СССР, 1948.
  14. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.
  15. M. S. Itzkowitz, J. Chem. Phys., **46**, 3048, 1967.
  16. Г. В. Королев, Диссертация, 1965.
- 

## STUDYING OF ROTATIONAL MOTION OF IMINOXILE RADICAL IN DIFFERENT POLYMERS

*V. B. Strukov, G. V. Korolev*

### Summary

Rotational motion of iminoxile radicals in polymers differing on glass temperature (polystyrene, polybutylmethacrylate, polyisobutene) and molecular weight (polyethylenes with different intrinsic viscosities) has been studied. The ESR spectra have been treated on Kivelson's theory. In all cases exponential dependence of  $\tau_c$  (correlation time of radical) on temperature in the region of fast rotations has been observed. Value of  $\tau_c$  strongly depends on temperature of beginning of segmental motion. Dependence of  $\tau_c$  on molecular weight from  $4-10^5$  to  $2,4-10^4$  is not observed. Basing on changes in ESR spectra in the region of glass temperature in polystyrene inference about absence of sharp change of  $\tau_c$  has been made. Coefficient of rotational diffusion of the radical in polymers have been determined. Rotational diffusion is accompanied by loosening of polymer.