

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) ХІІІ

СОЕДИНЕНИЯ

1970

№ 2

УДК 54.124:538.113

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР РАДИОЛИЗА НЕКОТОРЫХ АЛЛИЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ В ТВЕРДОМ СОСТОЯНИИ

В. И. Дакин, В. Л. Карпов

Изучение механизма радиолиза аллильных мономеров имеет большое теоретическое и практическое значение. Долматов и Полак [1—4] исследовали радиационную полимеризацию аллильных мономеров, трудно полимеризуемых обычными химическими способами, причем был сделан вывод о весьма специфическом, нецепном характере радиационной полимеризации аллильных мономеров.

Аллильные мономеры, содержащие несколько аллильных групп (так называемые полифункциональные мономеры — ПФМ), могут быть применены для эффективной сенсибилизации радиационного спшивания полимеров: поливинилхлорида, полиэтилена, полиметилметакрилата и др. (см., например, [5, 6]), в результате которого значительно улучшаются основные эксплуатационные свойства полимеров: теплостойкость, хемостойкость и т. п.

Тип промежуточных реакционноспособных продуктов радиолиза аллильных мономеров, в частности аллильных ПФМ, и их последующие превращения мало изучены (см., например, [7]). Совсем не изучено влияние на радиолиз ПФМ центральной части молекулы, к которой присоединены аллильные группы.

В данной работе изучали парамагнитные продукты радиолиза некоторых аллильных мономеров, в основном ПФМ (в чистом виде) со сложноэфирными звенями и различной центральной частью молекулы.

С целью стабилизации парамагнитных частиц облучение мономеров быстрыми электронами проводили при температуре 100° К, при которой радикальные продукты не вступали во вторичные реакции. Для изучения превращения стабилизированных радикалов обеспечивали постепенное повышение температуры облученного образца (в среднем 5 град/мин). Чистые мономеры перед облучением дополнительно переконденсировали в вакууме. Облучение проводили на электростатическом генераторе типа ЭГ-2,5 НИФХИ им. Л. Я. Карпова. Дозы облучения составляли 2—50 Мрад при мощностях дозы 3 и 15 Мрад/мин. Спектры ЭПР были записаны непосредственно во время облучения образцов при 100° К, а также при размораживании образцов после облучения. Принципиальное устройство спектрометра ЭПР аналогично описанному в работе [8]. При измерении концентрации радикалов использовали эталон $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Результаты и их обсуждение

В таблице приведены характеристические параметры спектров, полученных при облучении при 100° К твердых ПФМ сложноэфирного типа. Для сравнения приведены также параметры спектра облученного диаллилового эфира (простая эфирная связь) и спектра облученного монофункционального мономера — аллилацетата. Данные показывают, что при облучении указанных сложноэфирных соединений отщепляется аллильный радикал $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2$ (тип 1) (спектр радикала приведен, например, в работе [7]), причем соотношение интенсивностей линий близко к бино-

Характеристика спектров ЭПР мономерных соединений, облученных быстрыми электронами при 100° К

Мономерное соединение		Тип центральной части молекулы ПФМ	Число компонентов СГС	Суммарное расщепление ΔH , гс
название	формула			
Аллилацетат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	—	5	60
Аллиловый эфир винилуксусной кислоты	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Соединение «встык»	5	60
Диаллиладипинат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ $-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Алифатическая	5	60
Диаллилсебацинат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ $-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	То же	5	60
Диаллилфталат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ O C_6H_4	Ароматическая	1 + спектр небольшой интенсивности	10 (и 60)
Триаллилfosфат	$(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O})_3\equiv\text{P}=\text{O}$ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{N}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ C_6H_4 $\text{O}-\overset{\text{N}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$	Неорганическая	5	57
Триаллилцианурат	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{N}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ C_6H_4 $\text{O}-\overset{\text{N}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-$ $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	Гетероциклическая	5 (+4)	57 (и 45)
Диаллиловый эфир	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-$ $-\text{CH}=\text{CH}_2$	—	4	42

миальному, что свидетельствует об отсутствии заметного парамагнетизма части молекулы, оставшейся после отщепления аллильной группы. Аллильный спектр типа 1 был получен также при облучении монофункционального мономера (аллилацетата). В случае триаллилцианурата наблюдали подрасщепление этих пяти линий еще на четыре линии, что можно объяснить одновременным протеканием процесса отрыва атома водорода от метиленового звена аллильной группы с образованием аллильного радикала $\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-$ (типа 2), суммарное расщепление 42 гс (см., например, [9]). Интересно отметить, что чистый спектр типа 2 был получен при облучении диаллилового эфира (простая эфирная связь) в тех же условиях (100° К, вакуум).

Спектр облученного диаллилфталата представлял интенсивный синглет с g -фактором, близким к g -фактору свободного электрона и с расстоянием между максимумами ~ 10 гс. На синглете накладывался дополнительный спектр небольшой интенсивности, соответствующий, вероятно, аллильному радикалу. Вследствие наложения этого спектра нижняя часть синглета уширена, что затрудняет точное определение формы синглета. Синглетный спектр соответствует, по-видимому, парамагнитному центру на ароматическом кольце, причем возможна делокализация неспаренного электрона по цепи сопряжения с взаимодействием с $\text{C}=\text{O}$ -группой сложноэфирного звена.

Радиационно-химический выход радикалов типа 1 при радиолизе изученных аллильных мономеров при 100° К приблизительно одного порядка

(за исключением диаллилфталата) и составляет приближенно 2—6 радикалов на 100 эв, в то время как соответствующий выход радикалов при радиолизе диаллилфталата по меньшей мере на порядок ниже, чем в случае остальных мономеров.

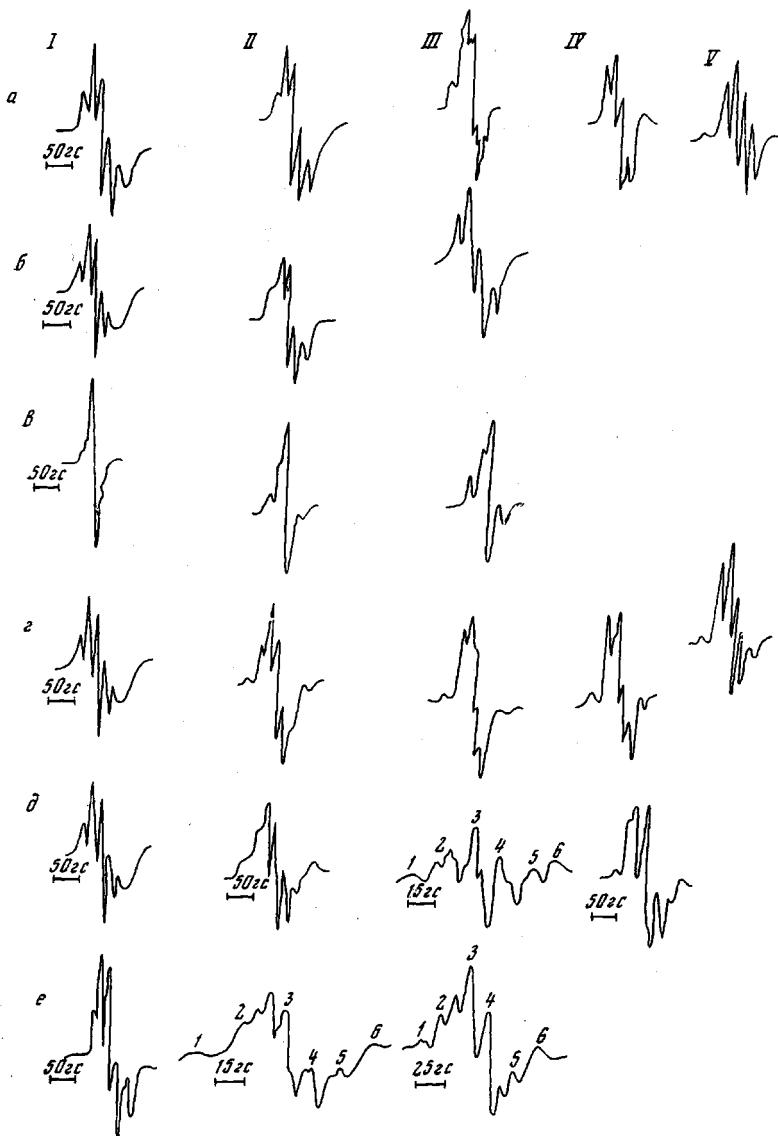


Рис. 1. Изменение спектров ЭПР аллильных мономеров, облученных при 100° К, в результате повышения температуры:

a — аллилацетат: *I* — 100, *II* — 130, *III* — 140, *IV* — 150, *V* — 160° К; *b* — триаллилфосфат: *I* — 100, *II* — 170, *III* — 190° К; *c* — диаллилфталат: *I* — 100, *II* — 220, *III* — 240° К; *d* — диаллилмалонат: *I* — 100, *II* — 150, *III* — 200, *IV* — 220, *V* — 240° К; *e* — диаллилсебацинат: *I* — 100, *II* — 210, *III* — 230, *IV* — 250° К; *f* — триаллилцианурат: *I* — 100, *II* — 230, *III* — 270° К

При повышении температуры спектры изученных ПФМ, облученных при 100° К (за исключением простого диаллилового эфира), изменялись. На рис. 1 показано изменение спектров некоторых аллильных мономеров в результате размораживания после облучения. Исходный пятилинейный спектр в определенном интервале температур переходит в четырехлинейный, присущий, по-видимому, аллильному радикалу 2.

Переход из пятилинейного в четырехлинейный спектр необратим. При облучении ПФМ при температуре перехода непосредственно наблюдается четырехлинейный спектр. В случае аллилового эфира винилуксусной кислоты, диаллилладипината, триаллилфосфата, диаллилфталата, а такжеmonoфункционального мономера — аллилацетата — температурный интервал перехода спектра из пятилинейной формы, в четырехлинейную относительно узок и составляет 10—30°. Указанные ПФМ в твердом состоянии представляли стекловидную массу и, по-видимому, имели аморфную структуру. На рис. 2 приведена кривая изменения относительной концентрации радикалов при повышении температуры диаллилладипината, облученного при 100° К. Аналогичные зависимости были получены и для других указанных мономеров. Кривая имеет ступенчатый характер с четким плато в области существования радикала, дающего четырехлинейный спектр, что свидетельствует об относительной устойчивости этого радикала. При дальнейшем повышении температуры радикалы типа 2 рекомбинируют по реакции второго порядка в результате увеличения подвижности молекул мономера.

Порядок реакции расходования аллильных радикалов типа 1 меньше двух. Переход от пятилинейной формы спектра к четырехлинейной связан, вероятно, с увеличением подвижности радикалов типа 1. В случае диаллилфталата при размораживании после облучения также наблюдали четырехлинейный спектр, причем на четырехлинейный спектр накладывался синглет, интенсивность которого была заметно меньше интенсивности синглета в исходном спектре.

Переход спектра из пятилинейной формы в четырехлинейную в результате размораживания триаллилцианурата и диаллилсебацината, облученных при 100° К, происходит более постепенно, чем в случае остальных мономеров, и плато в области существования аллильного радикала типа 2 выражено менее отчетливо (рис. 2), что, по-видимому, связано с кристаллической структурой этих соединений.

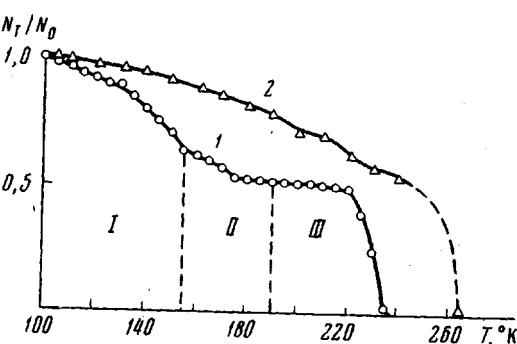


Рис. 2. Относительное изменение суммарной концентрации радикалов при размораживании облученных мономеров:

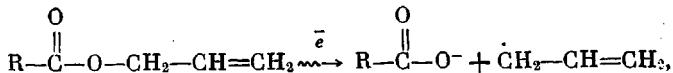
1 — диаллилладипинат; 2 — диаллилсебацинат, I — область существования радикала типа 1; II — область существования радикалов типа 1 и типа 2 (область перехода спектров); III — область существования радикала типа 2. N_t/N_0 обозначает отношение концентрации радикалов при температуре T к концентрации радикалов при 100° К

пленко, чем в случае остальных мономеров, и плато в области существования аллильного радикала типа 2 выражено менее отчетливо (рис. 2), что, по-видимому, связано с кристаллической структурой этих соединений.

В случае триаллилцианурата, диаллилсебацината, диаллилладипината и аллилацетата наблюдали в процессе размораживания мономеров, облученных при 100° К, наложение на четырехлинейный спектр другого спектра с большим суммарным расщеплением ($\sim 100—110$ Гц), чем в случае четырехлинейного спектра, причем в результате наложения этого дополнительного спектра появляются боковые линии. Графический анализ суммарного спектра и сопоставление с характеристиками спектров ЭПР известных углеводородных радикалов позволяет сделать вывод, что дополнительный спектр состоит из четного числа компонент. В результате выдерживания при 273° К в течение ~ 2 час. триаллилцианурата, облученного при 100° К, удалось более четко выделить линии дополнительного спектра, состоящего, по-видимому, из шести линий. Линии дополнительного спектра обозначены цифрами на рис. 1, д и е.

Полученные данные показывают, что определяющим фактором при радиолизе изученных мономеров при 100° К (с образованием радикальных продуктов) является наличие сложноподиленных звеньев. Химическая природа центральной части молекулы ПФМ не оказывает влияния на тип перв-

вично образующихся радикалов, за исключением мономера с ароматическим кольцом (диаллилфталат). При действии излучения на твердый аллильный мономер сложноэфирного типа при температурах порядка 100° К происходит, по-видимому, отщепление аллильной группы в результате диссоциативного захвата теплового электрона по схеме:



где R — кислотная группа мономера сложноэфирного типа. Возможность протекания подобных реакций экспериментально показана в [10, 11].

Тип первично образующихся радикалов одинаков как в случае полифункциональных, так и монофункционального сложноэфирного мономера (аллилацетат), что согласуется с приведенной выше схемой реакции.

Рассматривая процесс диссоциативного захвата теплового (медленного) электрона сложным эфиrom как разновидность электрофильной реакции, можно предположить, что вероятность отщепления аллильной группы зависит от распределения электронной плотности в молекуле сложноэфира, в первую очередь, от электронной плотности на атоме кислорода —O—

в сложноэфирном звене $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}$. Электронная плотность на атоме кислорода —O— определяется полярностью соседних связей. Так, карбонильная группа $\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{C}$ вызывает смещение *p*-электронов атома кислорода —O—

на соседнюю связь, $\text{C}=\overset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{O}$, что приводит к появлению положительного заряда на атоме кислорода —O— [12]. Таким образом, на молекуле возникает участок, на который, всего вероятнее, воздействует нуклеофильный компонент (медленный электрон). При сопряжении *p*-электронов бензольного кольца с карбонильной связью сложноэфирного звена увеличивается электронная плотность на связи C—C, соединяющей сложноэфирное звено с бензольным кольцом, и за счет этого происходит частичная компенсация положительного заряда на атоме кислорода —O—, что приводит к уменьшению вероятности деструкции по связи —C—O—. Поэтому при радиолизе диаллилфталата выход аллильного радикала невелик, и в основном образуется парамагнитный центр на бензольном кольце.

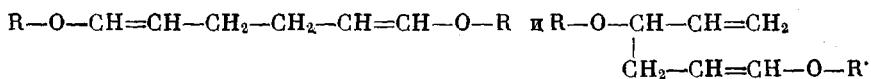
Радиолиз диаллилового простого эфира происходит с отрывом атома водорода, но без разрыва связи —C—O— вследствие отсутствия в молекуле простого эфира групп, вызывающих уменьшение плотности *p*-электронов на атоме —O—.

При повышении температуры увеличивается подвижность аллильного радикала типа 1. Наиболее вероятные реакции аллильного радикала типа 1 — реакция рекомбинации и реакция отрыва атомов водорода от молекулы мономера. Вследствие делокализации неспаренного электрона химическая активность аллильного радикала в реакции присоединения к двойной связи мала [13]. Реакция рекомбинации радикалов типа 1 должна привести к непарамагнитным продуктам радиолиза. Вероятность отрыва атома водорода от молекулы мономера определяется прочностью связи C—H. Наиболее подвижны (наименееочно связаны) атомы водорода в *a*-положении по отношению к двойной связи. В аллильном сложноэфирном мономере подвижность этих *a*-атомов водорода обусловлена также индуктивным влиянием соседнего сложноэфирного звена. Поэтому наиболее вероятен отрыв указанных атомов водорода, что и наблюдается на опыте и приводит к накоплению аллильных радикалов типа 2.

Радикальные продукты, дающие дополнительный спектр, накладывающийся на спектр аллильного радикала типа 2, являются углеводородными

радикалами, однако суммарное расщепление этого дополнительного спектра существенно меньше, чем расщепление спектра плоского углеводородного радикала $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-$, состоящего из шести линий [7] (~ 100 гс вместо 160 гс). Уменьшение суммарного расщепления по сравнению с углеводородным плоским радикалом может быть либо за счет неэквивалентности β -протонов вследствие неплоской геометрии радикала, например радикала типа циклогексильного [14], либо за счет делокализации неспаренного электрона на большее число атомов углерода вследствие сопряжения с двойной связью с соответствующим понижением плотности неспаренного электрона на каждом из атомов углерода, например вследствие образования аллильного радикала $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ или $-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (типа 3) в результате отрыва атома водорода от продукта рекомбинации аллильных радикалов типа 1 или типа 1 и типа 2. Спектр близкого по строению аллильного радикала описан в [15]. Как было показано на примере триаллилцианурата, образование этого дополнительного спектра не зависит от степени очистки мономера и от мощности дозы облучения; для этого спектра наблюдали сильное насыщение по СВЧ-мощности. Радикал, дающий дополнительный спектр, обладает приблизительно такой же устойчивостью, как аллильный радикал типа 2. Поэтому указанный дополнительный спектр, по-видимому, следует приписать приведенному выше аллильному радикалу типа 3, хотя однозначная расшифровка спектра требует дополнительных исследований. Поскольку образование аллильного радикала типа 3 должно представлять собой четвертую стадию в совокупности происходящих радикальных процессов (первые три: образование аллильного радикала типа 1, образование радикала типа 2, рекомбинация радикалов типа 1 или типа 1 и типа 2), а в различных аллильных мономерах вторая и, особенно, третья стадии могут зависеть от стерических факторов, это обстоятельство должно приводить к неодинаковой вероятности образования аллильных радикалов типа 3.

Аллильные радикалы типа 2, представляющие единственный или преобладающий стабилизированный радикальный продукт в области температур на 30—50° ниже температуры плавления мономера, рекомбинируют вблизи температуры плавления мономера, так как подвижность этих аллильных радикалов определяется подвижностью остальной части молекулы, к которой присоединены аллильные группы. В процессе рекомбинации возможно образование следующих стабильных продуктов:



Таким образом, в стабильных продуктах могут сохраняться двойные связи (винильные и виниленовые), и, следовательно, стабильные продукты в результате облучения способны давать аллильные радикалы и затем более высокомолекулярные стабильные продукты рекомбинации радикалов.

Можно предположить, что при облучении аллильных мономеров определенную роль играют рекомбинационные реакции аллильных радикалов. Это предположение хорошо объясняет ряд особенностей, наблюдавшихся при радиационной полимеризации аллильных мономеров [1]: радикальный непрерывный характер процесса, низкую степень полимеризации, отсутствие заметного пост-эффекта, остаточную ненасыщенность олигомеров. Однако выяснение соотношения рекомбинационного и обычного (цепного) механизма полимеризации аллильных мономеров требует дальнейшего исследования.

Авторы благодарны К. Г. Яновой за помощь при работе на спектрометре ЭПР.

Выводы

1. При облучении при 100° К твердых аллильных полифункциональных мономеров сложноэфирного типа с различной центральной частью моле-

кулы отщепляется аллильный радикал $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$. Аналогичный радикал отщепляется при облучении твердого монофункционального аллильного мономера — аллилацетата. В случае ароматического аллильного полифункционального мономера — диаллилфталата, по-видимому, образуется преимущественно парамагнитный центр на ароматическом ядре.

2. При повышении температуры аллильных полифункциональных мономеров, облученных при 100°K , накапливается преимущественно аллильный радикал $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{O}^-$.

3. Сделано предположение, что первичный аллильный радикал образуется в результате процесса диссоциативного захвата медленного электрона сложноэфирным звеном полифункционального мономера, а вторичный аллильный радикал — в результате отрыва атома водорода от аллильной группы молекулы полифункционального мономера.

Физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
20 II 1969

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Нефтехимия, 3, 683, 1963.
2. С. А. Долматов, Диссертация, 1964.
3. Л. С. Полак, С. А. Долматов, Авт. свид. 159653, 1964; Бюлл. изобретений, 1964, № 1, 45.
4. С. А. Долматов, Л. С. Полак, Сб. Радиационная химия полимеров, изд-во «Наука», 1966, стр. 82.
5. S. H. Pinner, Large Radiat. Sources Ind., vol. 1, Vienna, IAEA, 1960, p. 273.
6. З. С. Егорова, В. Л. Карпов, С. С. Лещенко, Л. В. Митрофанова, Э. Э. Финкель, Высокомолек. соед., A9, 1451, 1967.
7. B. Smaller, M. S. Matheson, J. Chem. Phys., 28, 1169, 1958.
8. Ю. Н. Молин, А. Т. Корицкий, А. Г. Семенов, Н. Я. Бубен, В. Н. Шамшев, Приборы и техника эксперимента, 1960, № 6, 73.
9. M. Fujimoto, D. I. E. Ingraham, Trans. Faraday Soc., 54, 1304, 1958.
10. W. H. Hamill, J. P. Guarino, Disc. Faraday Soc., 36, 169, 1963.
11. J. Ward, W. H. Hamill, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1853, 1965.
12. Г. Беккер, Введение в электронную теорию органических реакций, изд-во «Мир», 1965, гл. 2.
13. R. Bartlett, R. Altschul, J. Amer. Chem. Soc., 67, 812, 1945.
14. Н. Я. Черняк, Н. Н. Бубнов, Л. С. Полак, Ю. Д. Цветков, В. В. Водский, Оптика и спектроскопия, 6, 564, 1959.
15. Ю. Н. Молин, А. И. Корицкий, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, Высокомолек. соед., 4, 690, 1962.

STUDIES OF RADIOLYSIS OF SOME ALLYLIC MONOMERS IN SOLID STATE BY MEANS OF ESR

V. I. Dakin, V. L. Karpov

Summary

Radical products of radiolysis at 100°K of some mono- and polyfunctional allylic monomers of ester type differing in central part of the molecule have been studied. Radiolysis of the monomers gives rise to allyl radical $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H}_2$ with an exception of the monomer with the aromatic central part of the molecule. Increase of temperature brings about accumulation of the allyl radical $\text{CH}_2 = \text{CH} - \dot{\text{C}}\text{H} - \text{O}^-$. Primary allyl radical results from dissociative capture of slow electron with the ester group, the secondary from hydrogen atom abstraction from allyl group in the monomer.