

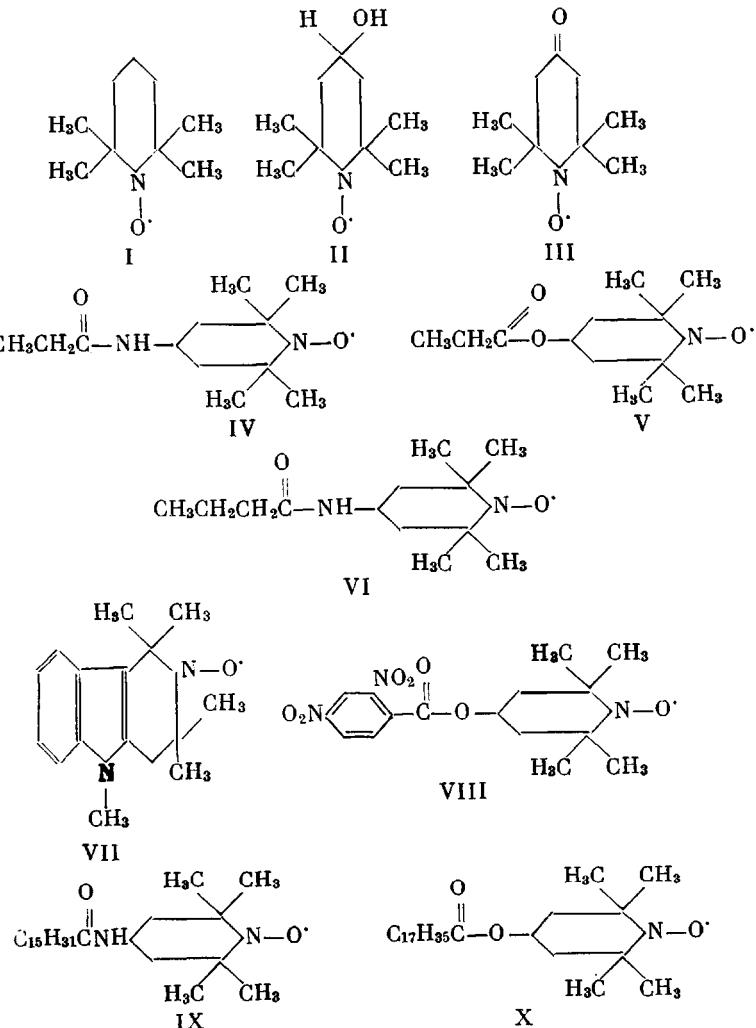
УДК 53:541.64

**ПАРАМАГНИТНЫЙ ЗОНД В ПОЛИМЕРАХ. РОЛЬ РАЗМЕРОВ  
И СТРОЕНИЯ ЗОНДА**

*A. Л. Козарский, A. M. Вассерман, A. L. Бучаченко*

Парамагнитный зонд является средством исследования структуры и молекулярных движений в жидкостях, полимерах и биополимерах [1—14]. В настоящее время синтезировано и изучено электронное строение большого числа радикалов, которые можно использовать в этих целях [15].

В данной работе исследуется влияние формы и размеров радикала на характер и частоту его вращательной подвижности в полимерах. Использовали радикалы I—X, обладающие одним и тем же парамагнитным фрагментом, но отличающиеся формой, размерами и строением молекулы.



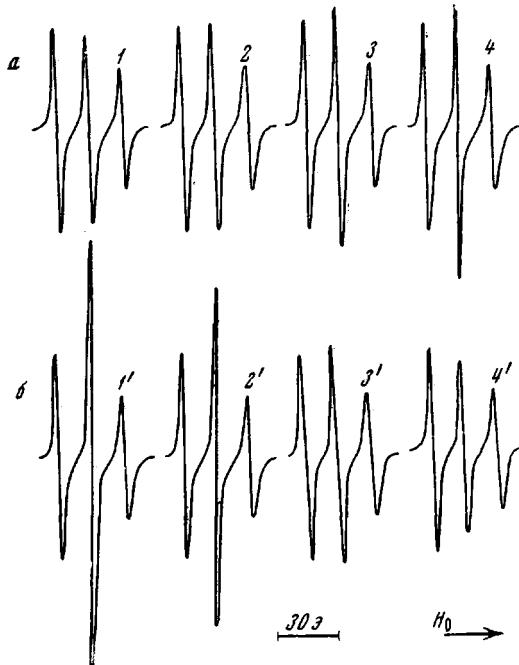


Рис. 1. Спектры ЭПР:  
а — радикала II в полимерах ПДС (1), НК (2), СКБ (3), ПП (4); б — различных радикалов в ПП: 1' — I,  
2' — III, 3' — VII, 4' — VIII. Все спектры соответствуют  $\tau_c = 4 \cdot 10^{-10}$  сек., рассчитанному из линейного относительно  $m_N$  члена уравнения (1)

[16] или Кивельсона [17]. Обе теории используют модель изотропного вращения парамагнитной частицы с одним временем корреляции, когда движение является достаточно быстрым в том смысле, что модуляция анизотропных электроноядерного и зеемановского взаимодействий приводит к изменению только ширины, но не формы линий спектра. Для отношения ширин крайних  $T_2^{-1}(m_N = \pm 1)$  и центральной  $T_2^{-1}(m_N = 0)$  линий в спектре на рис. 1 из [16] можно получить

$$\frac{T_2^{-1}(m_N)}{T_2^{-1}(0)} = 1 + Bm_N + Cm_N^2, \quad (1)$$

где

$$B = \frac{16}{30} \frac{H_0 |\gamma_e| \beta_N \gamma_N D \cdot g^{(0)}}{T_2^{-1}(0)} \cdot \tau_c$$

$$C = \frac{1}{3} \frac{\gamma_e^2 \cdot \gamma_N^2 \hbar^2 \cdot D^2}{T_2^{-1}(0)} \cdot \tau_c$$

$$D \simeq 6,5/5 [\langle B \rangle_0 \cdot \rho_N^{-1}]; \quad g^{(0)} = 1/6,5 (2g_{zz} - g_{xx} - g_{yy})$$

$T_2^{-1}(0) = \pi\sqrt{3}\Delta v$ ;  $\Delta v$  — расстояние между точками максимального наклона первой производной линии поглощения;  $\langle B_0 \rangle$  — атомный параметр электроноядерного дипольного взаимодействия, равный 12,6 э для азоткинских радикалов  $\rho_N^{-1} \simeq 0,8$  [1] — л-электронная спиновая плотность на ядре азота,  $\gamma_e$ ,  $\gamma_N$  — гиромагнитные отношения электрона и ядра азота,  $m_N$  — проекция ядерного спина азота на направление внешнего магнитного поля, равная +1,0 и -1,0 для компонент спектра, лежащих в низком, среднем и высоком полях,  $\beta_N$  — ядерный магнетон Бора,  $g_{ii}$  — компоненты  $g$ -тензора радикала, равные  $g_{xx} = 2,0085 \pm 0,0003$ ;  $g_{yy} =$

Радикалы вводили в полимер набуханием из бензольного раствора с последующим тщательным удалением растворителя. Характеристики полимеров приведены ниже: натуральный каучук (НК) — плотность 0,92 г/см<sup>3</sup>, молекулярный вес ~ 1 500 000; полидиметилсиликсан (ПДС) — молекулярный вес ~ 560 000; полипропилен изотактический (ПП) — молекулярный вес 200 000, степень кристалличности ~ 60%; бутадиено-ый каучук (СКБ) — молекулярный вес 200 000 — 250 000. Спектры ЭПР записывали на спектрометре ЭПР-2. Концентрация радикалов в образцах составляла  $10^{16}$  —  $10^{17}$  спин/см<sup>3</sup>. Некоторые спектры приведены на рис. 1.

Анализ ширин линий спектров ЭПР разбавленных растворов радикалов в жидкостях и полимерах в интервале времен корреляции  $10^{-9} > > \tau_c > 10^{-10}$  сек. обычно проводится по формулам теории Фрида и Френкеля

Таблица 1

Значения  $|\delta|$ \* для радикалов в различных матрицах

Матрица	Радикал								
	I	II	III	V	VI	VII	VIII	IX	
Декалин	1,10—0,90	0,80—0,60	0,9—0,7	—	—	0,90—0,70	0,65	0,65	0,65
НК	1,70	1,00	1,40	0,90	0,70	0,90	0,65	0,65	0,80
СКБ	2,00	1,50	—	0,70	0,70	1,00	0,65	0,65	0,65
ПДС	2,50	0,80	1,7	0,70	0,60	0,80	0,65	0,65	0,80
ПП	4,00	2,00	2,5	0,80	0,90	1,20	0,65	0,65	0,90

\* Ошибка в определении  $|\delta|$  равна  $\pm 0,1$ .

Таблица 2

## Энергии активации и предэкспоненциальные множители частот вращения радикалов в разных матрицах

Матрица	Интервал температур, °К	Предэкспоненциальные множители, $\text{сек}^{-1}$								$E^*$ , ккал/моль
		I	II	V	VI	VII	VIII	IX	X	
Этилбензол	183—243	$3 \cdot 10^{13}$	$2,2 \cdot 10^{13}$	$8,7 \cdot 10^{12}$	$1,1 \cdot 10^{13}$	$6,6 \cdot 10^{12}$	$5,1 \cdot 10^{12}$	$4,0 \cdot 10^{12}$	$5,0 \cdot 10^{12}$	$3,3 \pm 0,5$
НК	278—383	$3,4 \cdot 10^{16}$	$9,1 \cdot 10^{15}$	$4,5 \cdot 10^{15}$	$4,9 \cdot 10^{15}$	$1,7 \cdot 10^{15}$	$1,1 \cdot 10^{12}$	$2,4 \cdot 10^{15}$	—	$8,5 \pm 1,0$
ПДС	233—303	$7,2 \cdot 10^{13}$	$6,3 \cdot 10^{13}$	$4 \cdot 10^{13}$	$5,8 \cdot 10^{13}$	—	$2,1 \cdot 10^{13}$	$1,3 \cdot 10^{13}$	$1,9 \cdot 10^{13}$	$4,6 \pm 0,5$
ПП	313—403	$3,2 \cdot 10^{17}$	$1,5 \cdot 10^{17}$	$2,9 \cdot 10^{16}$	$3,8 \cdot 10^{16}$	$2 \cdot 10^{16}$	$1,6 \cdot 10^{16}$	$1,3 \cdot 10^{16}$	$2,5 \cdot 10^{16}$	$10,5 \pm 1,0$

\* Значение энергии активации вращения разных радикалов в той же самой матрице одинаково в пределах ошибки эксперимента.

$= 20061 \pm 0,0003$ ;  $g_{zz} = 2,0027 \pm 0,0003$  [18]; ось  $x$  направлена вдоль связи N—O, ось  $z$  — перпендикулярна плоскости радикала. Величина  $v_p \equiv \tau_c^{-1}$  условно называется частотой вращения радикала. Необходимым условием применимости модели изотропного вращения является постоянство величины  $\delta = C/B$ . Согласно теории (см. формулы (1)),  $|\delta|$  пропорционально отношению  $\rho_N^{(n)} / g^{(0)}$  и для одного и того же радикала-зонда не должно зависеть от матрицы; для различных радикалов, обладающих одним и тем же парамагнитным фрагментом,  $\delta$  тоже должно быть постоянным, если, конечно, взаимодействие с матрицей не приведет к изменению распределения спиновой плотности и анизотропии  $g$ -фактора радикала. Простой расчет показывает, что для используемых в настоящей работе радикалов теоретическое значение  $|\delta| = 1,0$ . В случае, когда выполняется модель изотропного вращения, времена корреляции, рассчитанные из линейного и квадратичного членов уравнения (1), должны быть равны. Величину  $|\delta|$  можно рассчитать из анализа ширины линий спектров ЭПР радикалов, представленных на рис. 1. Действительно, из уравнения (1) следует

$$\delta = C/B = \frac{T_2^{-1}(+1) + T_2^{-1}(-1) - 2T_2^{-1}(0)}{T_2^{-1}(+1) - T_2^{-1}(-1)} \quad (2)$$

В табл. 1 приведены значения величины  $|\delta|$ , полученные из анализа спектров ЭПР радикалов в различных матрицах; значения  $|\delta|$  для полимеров практически не зависят от температуры, тогда как в жидкостях уменьшаются по абсолютной величине с повышением температуры в указанных в таблице пределах.

Следует обратить внимание на то, что значения  $|\delta|$  непостоянны и сильно отличаются от теоретической величины. При увеличении размеров и асимметрии формы парамагнитной частицы, т. е. переходе от радикала I, форма молекулы которого близка к сферически симметричной, к радикалу IX, обладающему резкой асимметрией формы,— значение  $|\delta|$  уменьшается. Такая закономерность проявляется во всех изученных матрицах, однако в жидкости (декалин) максимальное значение  $|\delta|$  для радикала I близко к теоретическому, тогда как в полипропилене в четыре раза больше теоретического. Таким образом, второй особенностью исследованных систем является резкая зависимость  $|\delta|$  от типа матрицы. Это особенно заметно для «маленьких» радикалов I, II, III. С другой стороны, значение  $|\delta|$  для «больших» радикалов (радикалы V—IX), слабо зависит от матрицы.

Трудно предположить, что имеются какие-либо физические взаимодействия радикала с используемыми в работе матрицами, которые могли бы привести к изменению его электронного строения.

Отклонение экспериментальных значений  $|\delta|$  от теоретической величины свидетельствует о том, что модель изотропного вращения радикала с одним временем корреляции не выполняется; это может быть связано с двумя причинами: во-первых, с наличием спектра времен корреляции радикала в полимерах [11], во-вторых, с анизотропией вращения радикала. Можно показать, однако, что, по крайней мере, в случае быстрого обмена радикалов-зондов по распределению, т. е. когда выполняется условие

$$\tau_i^{-1} > \Delta T_2^{-1}, \quad (3)$$

$\tau_i$  — время пребывания радикала в  $i$ -м интервале распределения, характеризующемся шириной линии  $T_2^{-1}$ ,  $\Delta T_2^{-1}$  — разность ширин линий радикалов, находящихся в  $i$ -х интервалах, наличие спектра времен корреляции не может привести к отклонению значения  $|\delta|$  от теоретического. Действительно, ширина линии в этом случае определяется выражением [18]

$$T_2^{-1} = \sum_i P_i \cdot T_{2i}^{-1} = \frac{\int T_{2i}^{-1} dn_i}{\int dn_i}, \quad (4)$$

где  $P_i$  — доля радикалов, приходящаяся на  $i$ -й интервал распределения,  $dn_i$  — количество радикалов в этом интервале.

Комбинируя уравнения (1) и (4), можно получить

$$\frac{T_2^{-1}(m_N)}{T_2^{-1}(0)} = \frac{\int (1 + Bm_N \tau_{ci} + Cm_N^2 \tau_{ci}) dn_i}{\int dn_i} = 1 + Bm_N \bar{\tau}_c + Cm_N^2 \bar{\tau}_c,$$

т. е. формулы такие же, как (1), где вместо  $\tau_c$  стоит среднее время корреляции  $\bar{\tau}_c$ .

Таким образом, наличие спектра времен корреляции в полимерах при изотропном вращении в случае быстрого обмена радикалов-зондов по распределению не может привести к отклонению  $|\delta|$  от теоретического значения. Можно показать, что условие (3) выполняется по крайней мере для маленьких радикалов типа I. Так, по данным работы [12], коэффициент диффузии радикала I в полиэтилене составляет  $10^{-7}$ — $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек; в полипропилене коэффициент диффузии 2,6-ди-трет.4-метилфенола — соединения, имеющего больший молекулярный вес и обладающего, по-видимому, меньшей подвижностью, чем маленькие радикалы, приблизительно в том же температурном интервале, в котором измеряется время корреляции радикалов ( $60$ — $110^\circ$ ), составляет  $5 \cdot 10^{-7}$ — $5 \cdot 10^{-9}$  см<sup>2</sup>/сек [19].

Значение частоты трансляции  $v_t$ , рассчитанное по уравнению Эйнштейна  $D = \frac{1}{6} \lambda^2 v_t$  при  $D = 10^{-7}$ — $10^{-8}$  см<sup>2</sup>/сек и  $\lambda \approx 10$  Å составляет  $6 \cdot 10^7$ — $6 \cdot 10^6$  сек<sup>-1</sup>, т. е. больше или, по крайней мере, является величиной одного порядка, что и различия в ширинах линий  $\Delta T_2^{-1} \approx 1$  э. Эти оценки показывают, что условие (3) быстрого обмена обычно выполняется. Для радикалов V—IX условие (3) вряд ли выполнимо. Однако, по-видимому, и для них отклонение  $|\delta|$  от теоретического значения не связано с распределением времен корреляции.

Действительно, значение  $|\delta|$  для этих радикалов слабо зависит от природы матрицы и одинаково как в жидкости, где узкий спектр времен корреляции, так и в полимерах.

Существование спектра времен корреляции в полимерах может привести к увеличению  $|\delta|$  по сравнению с теоретическим значением лишь в том случае, когда условие быстрого обмена по распределению не выполняется и в спектре присутствуют «замороженные» радикалы. Тогда наблюдаемый спектр ЭПР является суперпозицией спектров с различными  $\tau_c$ , и замороженные радикалы легко обнаруживаются по появлению характерных для них широких линий [7, 8].

Таким образом, главной причиной отклонения  $|\delta|$  от теоретического значения является анизотропия вращения парамагнитного зонда. Резкая зависимость  $|\delta|$  для маленьких радикалов от типа матрицы показывает, что полимерная матрица влияет не только на частоту, но и на характер вращения радикала, изменяя как направления главных осей тензора вращательной диффузии, так и частоты вращения радикала вокруг этих осей. Анизотропия вращения таких радикалов определяется анизотропией межмолекулярных потенциалов матрица — зонд и отражает анизотропию локальных силовых полей в полимере.

Учет анизотропии вращения обычно не приводит к резкому отличию  $\tau_c$  от значений, рассчитанных по формулам для изотропного вращения [20]. Поэтому  $\tau_c$ , рассчитанное по уравнению (1), по порядку величины правильно отражает время корреляции вращательной диффузии парамагнитного зонда. Этот вывод следует также из анализа анизотропной вращательной диффузии азотокислых радикалов, проведенной в [21].

На рис. 2 приведены температурные зависимости частот вращения радикалов в НК и ПП. Значения энергии активации и предэкспоненциальных множителей в различных матрицах приведены в табл. 2. Время корреляции рассчитывали из линейного относительно  $m_N$  члена уравнения (1). Анализ приведенных результатов показывает, что, во-первых, маленькие

радикалы вращаются быстрее, чем большие. Однако, начиная с некоторого предела,  $v_p$  радикала перестает чувствовать увеличение размеров молекулы. Так, например,  $v_p$  радикала X больше, чем радикала IX, хотя радикал IX обладает меньшим молекулярным весом. Это показывает, что время корреляции таких радикалов определяется не только вращением моле-

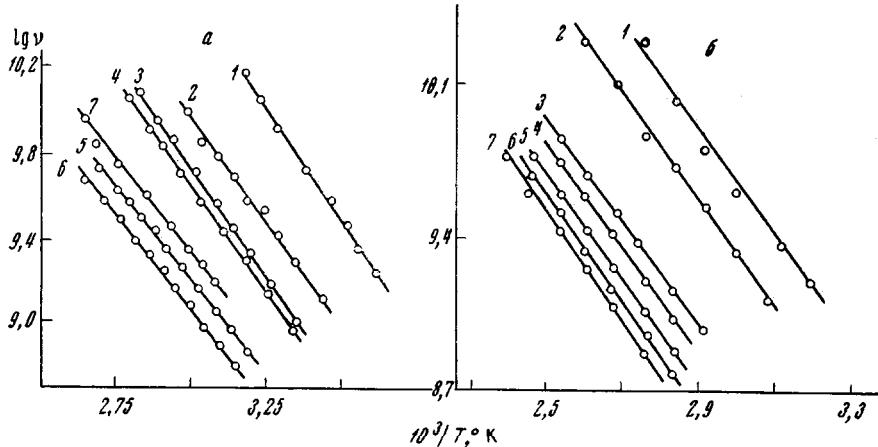


Рис. 2. Зависимость  $\lg v_p$  от  $1/T$  для вращения радикалов I — IX в НК (а) и ПП (б):

1 — I, 2 — II, 3 — IV, 4 — V, 5 — VII, 6 — VIII, 7 — IX

кулы как целого, но и внутримолекулярным вращением парамагнитного фрагмента.

Во-вторых, эффективная энергия активации вращения радикала не зависит от его размеров и строения, а определяется только кинетическими свойствами жидкой или полимерной среды. Аналогичная закономерность наблюдалась в работе [22], где исследовалась температурная зависимость времени спин-решеточной релаксации протонов ряда углеводородов в органических растворителях и показано, что эффективная энергия активации вращения не зависит от размеров и строения молекул, а определяется только кинетическими свойствами растворителя. Эффективная энергия активации вращения радикалов близка к эффективной энергии активации сегментальных движений полимерной матрицы, найденной другими методами [5].

В заключение авторы выражают благодарность Э. Г. Розанцеву за предоставление стабильных радикалов, В. С. Пудову и А. Н. Кузнецову за интерес к работе.

### Выходы

1. Методом парамагнитного зонда исследовано вращение стабильных радикалов, отличающихся формой, размерами и строением молекулы, в жидкости, эластомерах и кристаллическом полимере.

2. Показано, что особенности спектров ЭПР стабильных радикалов в полимерах вызваны анизотропией вращательной диффузии. Полимерная матрица влияет на характер вращения радикала, делая его анизотропным и изменяя как направление главных осей тензора вращательной диффузии, так и частоты его вращения вокруг этих осей. Анизотропия вращения радикалов с резкой асимметрией формы не зависит от матрицы и определяется только формой молекулы.

3. Эффективная энергия активации вращения радикала не зависит от его размеров и строения и определяется свойствами матрицы. Размеры радикала влияют на частоту его вращения в полимерной среде.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
16 II 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, А. Л. Бучаченко, Сб. Высокомолекулярные соединения, ИХФ, 1970, стр. 295.
2. А. Л. Бучаченко, Л. И. Троицкая, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 602.
3. Б. И. Сухоруков, А. М. Вассерман, Л. А. Козлова, А. Л. Бучаченко, Докл. АН СССР, 177, 454, 1967.
4. А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, А. Л. Коварский, J. Chem. Kinetics, 1, 361, 1969.
5. А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, М. Б. Нейман, Высокомолек. соед., А10, 1930, 1968.
6. А. Л. Коварский, С. Н. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., Б12, 38, 1970.
7. А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., Б12, 211, 1970.
8. О. А. Запорожская, А. Л. Коварский, В. С. Пудов, А. М. Вассерман, А. Л. Бучаченко, Высокомолек. соед., Б12, 702, 1970.
9. А. Л. Коварский, С. Г. Буркова, А. М. Вассерман, Ю. А. Морозов, Докл. АН СССР, 179, 641, 1968.
10. В. Б. Стрюков, Э. Г. Розанцев, Высокомолек. соед., А10, 616, 1968.
11. В. Б. Стрюков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А11, 419, 1969.
12. В. Б. Стрюков, Докл. АН СССР, 179, 641, 1968.
13. С. Л. Гамильтон, Н. М. МакКоннелл, Успехи химии, 39, 531, 1970.
14. G. R. Rabeold, J. Polymer Sci., 7, A-1, 1187, 1203, 1969.
15. Э. Г. Розанцев, Свободные иминоксильные радикалы, изд-во «Химия», 1971.
16. I. H. Freed, G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys., 39, 326, 1963.
17. D. Kivelson, J. Chem. Phys., 33, 1094, 1960.
18. Дж. Попп, В. Шнейдер, Г. Бернстайн, Спектры ЯМР высокого разрешения, Изд-во иностр. лит., 1962, стр. 267.
19. Б. А. Громов, В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., 3, 1231, 1961.
20. А. Ш. Агишев, Ж. эксперим. и теорет. физики, 43, 1154, 1962.
21. А. М. Вассерман, А. Н. Кузнецов, А. Л. Коварский, А. Л. Бучаченко, Ж. структ. химии, 12, 5, 1971.
22. А. Ш. Агишев, Ф. М. Самигуллин, Сб. Вопросы радиофизики и спектроскопии, изд-во «Наука», 1967, стр. 38.

---

## PARAMAGNETIC PROBES IN POLYMERS: THE INFLUENCE OF SIZES AND STRUCTURE OF THE PROBES

*A. L. Kovarsky, A. M. Vasserman, A. L. Buchachenko*

### Summary

The influence of the form and size of stable radicals on the character and rotation mobility frequency in polymers was studied. The radical rotation frequency was determined from analysis of the width of lines from EPR-spectra, using formulae derived from the theory of Frid and Frenkel. It was shown that the isotropic rotating paramagnetic particle model used in this theory with one correlation time cannot be used in the case of polymers due to anisotropic rotation of the paramagnetic probe. The rotation frequency of radicals in polymers decrease with an increase in their size. Rotation frequencies of radicals of high molecular weight are determined not only by the rotation of their entire molecule but mainly by the intramolecular rotation of the paramagnetic fragment. The effective activation energy of radical rotation does not depend on the size and structure of the radical but is determined only by the properties of the polymer matrix.

---