

УДК 541.64 : 543.422.27

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОННОГО ПАРАМАГНИТНОГО  
РЕЗОНАНСА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АТОМОВ ВОДОРОДА  
С ПОЛИМЕРАМИ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

*А. М. Дубинская, Л. И. Душкина*

При взаимодействии атомов водорода с разными органическими веществами образуются свободные радикалы, которые удается зафиксировать методом ЭПР [1—4]. Литературные данные относятся в основном к низкомолекулярным соединениям. О реакциях атомарного водорода с макромолекулами почти нет сведений. Изучено лишь взаимодействие атомов водорода с полистиролом и его производными [5—7], а также с некоторыми биополимерами [8, 9].

Нами предпринято исследование реакций атомарного водорода с макромолекулами разной структуры. Основное внимание уделено установлению направления реакций, изучению строения и свойств возникающих полимерных радикалов, а также выяснению кинетических особенностей процесса взаимодействия атомов водорода с полимерами при низких температурах. Настоящее сообщение посвящено анализу структуры макрорадикалов методом ЭПР.

Реакции проводили в резонаторе спектрометра ЭПР, пропуская поток атомарного водорода через образцы полимеров. Изучены радикальные продукты реакций с полистиролом (ПС), поли-*α*-метилстиролом (ПМС), полиэтиленом (ПЭ), полипропиленом (ПП), поливиниловым спиртом (ПВС), полиметилметакрилатом (ПММА), полиакриловой кислотой (ПАК), полиакрилонитрилом (ПАН), полиэтиленоксидом (ПЭО), полиэтилентерфталатом (ПЭТФ), поликацетоамидом (ПКА) и политетрафторэтиленом (ПТФЭ). Температура протекания реакций находилась обычно в пределах 100—180° К.

#### Экспериментальная часть

Атомы водорода генерировали в безэлектродном высокочастотном (13,56 Мгц) разряде, возбуждаемом генератором типа ВЧ-генератора от медицинского аппарата УДЛ-200М. Напряжение высокой частоты подавали на охлаждаемую водой контурную латунную трубку, изготовленную в виде спирали. Внутри спирали находилась кварцевая разрядная трубка диаметром 12 мм; она имела два колена, что позволяло избежать воздействия УФ-света от разряда на исследуемое вещество. Реакционная трубка из тонкостенного кварцевого стекла диаметром 9 мм имела перегородку с отверстием, на которую помещали образцы полимеров. Расстояние от зоны разряда до зоны реакции составляло ~ 20 см. Для уменьшения рекомбинации атомов водорода на стеклах, трубки перед опытом тщательно промывали хромовой смесью и плавиковой кислотой. Разрядную трубку обрабатывали дополнительно 30%-ной ортофосфорной кислотой.

Реакционная трубка находилась в резонаторе спектрометра ЭПР типа ИХФ-2. Это давало возможность наблюдать за возникновением радикалов и одновременно контролировать концентрацию атомов водорода. Концентрация атомарного водорода в зоне реакции составляла в зависимости от условий проведения опытов  $10^{13}$ — $10^{14}$  см<sup>-3</sup>. Реакционную трубку терmostатировали током газообразного азота из закрытого сосуда Дьюара. Рабочий диапазон температур 100—300° К.

Перед проведением опыта полимер вакуумировали до  $10^{-2}$ — $10^{-5}$  м.м., включали систему терmostатирования и выдерживали образец при заданной температуре. После этого подавали ток водорода ( $\sim 1$  м.м.) и зажигали разряд.

Молекулярный водород из баллона применяли без дополнительной очистки.

Характеристика образцов полимеров и подготовка их к опытам. ПАК готовили фотополимеризацией акриловой кислоты при комнатной температуре; остатки мономера удаляли в вакууме. ПЭО приготовлен в ИХФ АН СССР полимеризацией оксиэтилена на карбонате стронция. Полимер переносили гептаном из толуольного раствора. ПМС получен в Физико-химическом институте им. Карпова на катализаторе  $C_2H_5Li$ ; очищен переосаждением из бензола в этиловый спирт. ПП — изотактический полимер, получен полимеризацией пропилена на катализаторе  $TiCl_3 + (C_2H_5)_2AlCl$  в ИХФ АН СССР. ПЭ — кристаллический полимер, приготовлен в филиале ИХФ АН СССР на катализаторе дихлопентадиенил + титандихлорид + триалкилалюминий в среде хлорсодержащих растворителей. Удельная поверхность  $20 \text{ m}^2/\text{г}$ . Остальные образцы полимеров — промышленного производства.

Атомы водорода способны проникать лишь на небольшую глубину от поверхности зерен полимера [5], поэтому для повышения концентрации продуктов реакции специально готовили образцы полимеров с высокой удельной поверхностью ( $5$ — $20 \text{ m}^2/\text{г}$ ). Из ПММА и ПЭО были получены аэрогели по методике [10, 11]. Остальные полимеры (кроме ПЭ) дисперсировали в вибромельнице [12] при  $100^\circ\text{K}$  и переносили в реакционную трубку при комнатной температуре.

## Результаты и их обсуждение

Во всех изученных полимерах при  $100$ — $180^\circ\text{K}$  образуются свободные радикалы.

Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, возникающих в ПАН при  $140^\circ\text{K}$  при взаимодействии с атомами Н (a) и D (b)

Их возникновение не может быть приписано ни в коей мере действию УФ-освещения, возникающего при зажигании высокочастотного разряда. Так, в контрольных опытах, проведенных в аппаратуре, стенки которой не были предварительно обработаны, не зафиксированы ни атомы водорода, ни полимерные радикалы. Таким образом, макрорадикалы образуются лишь в результате взаимодействия атомарного водорода с полимерами.

Концентрации полимерных радикалов зависят от ряда факторов: природы полимера, удельной поверхности образца, температуры и длительности воздействия атомов водорода. Как правило, концентрации радикалов в наших опытах составляли  $10^{16}$ — $10^{17} \text{ г}^{-1}$ . В образцах ПММА, ПЭО и ПЭ с удельной поверхностью  $10$ — $20 \text{ m}^2/\text{г}$  они достигали  $10^{18} \text{ г}^{-1}$ . Следует, однако, отметить, что средняя концентрация радикалов не характеризует кинетические особенности процесса, поскольку радикалы образуются лишь в слое, примыкающем к поверхности частиц образца.

Спектры ЭПР полимерных радикалов изображены на рис. 1—4, а параметры этих спектров и предполагаемая структура радикалов даны в таблице. Данные относятся к температуре  $140$ — $180^\circ\text{K}$ . Следует отме-

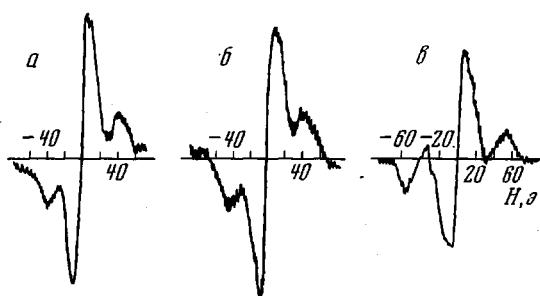


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов ПС,  $170^\circ\text{K}$  (a), ПМС,  $160^\circ\text{K}$  (b) и ПЭТФ,  $140^\circ\text{K}$  (c)

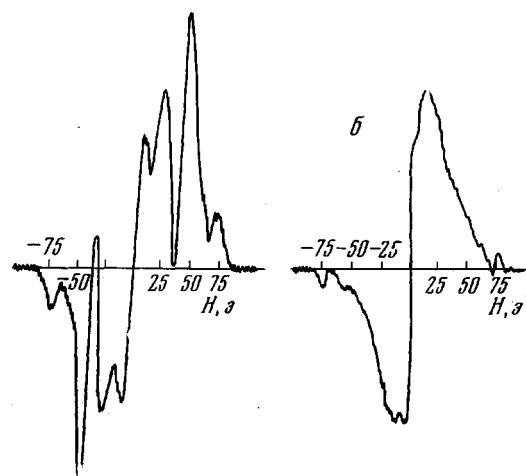


Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов, возникающих в ПАН при  $140^\circ\text{K}$  при взаимодействии с атомами Н (a) и D (b)

тить, что реакции с атомарным водородом всех полимеров (кроме ПТФЭ) протекали и при более низких температурах ( $\sim 100^\circ\text{K}$ ), однако скорость накопления радикалов в этих условиях была ниже.

Спектры в ПС, ПМС и ПЭТФ (рис. 1) состоят из трех компонент СТС, расстояние между крайними линиями 86—90 э. Соотношение интенсивностей компонент в начале опытов обычно близко к 1:2:1, с увеличением продолжительности действия атомарного водорода центральная компонен-

**Характеристика полимерных радикалов, возникающих при действии атомов Н на полимеры \***

Поли- мер	Число компонент СТС спектра	$a_{\text{H}}^*, \text{ э}$	$\rho$	$Q_\alpha$	$a_{\text{H}\alpha}^*,$ $\text{э}$	$a_{\text{H}\beta_1}^*,$ $\text{э}$	$a_{\text{H}\beta_2}^*,$ $\text{э}$	Строение радикала
ПЭ	6	154	0,85	25	21	33	33	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$
ПП	6	130	0,78	—	23 **	30	3	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)\text{CH}_2- +$ $+ (?) -\text{CH}_2-\text{CH}(\dot{\text{C}}\text{H}_2)-$
ПММА	2	21	0,85	25	21	—	—	$-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$ $-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-$
ПЭО	3	36	0,77	18	15	21	3	$-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\dot{\text{C}}\text{H}-$
ПВС	3	62	0,71	—	—	31	0	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{OH})-\text{CH}_2-$
ПАН	7	138	—	—	—	—	—	$-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2- +$ $\downarrow$ $\cdot\text{C}=\text{NH}$ $+ -\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CN})-\text{CH}_2-$
ПАК	5	86	—	—	—	—	—	$-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{COOH})-\text{CH}_2+$ $+ (?)$
ПКА	5	75	0,70	—	18	37	19	$-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}-\text{CH}_2-$
ПЭТФ	3	86	—	—	—	43	43	$-\text{CH}_2\text{OCO}-\text{C}_6\text{H}_5-$ $-\text{COOCH}_2-$
ПС	3	90	—	—	—	45	45	$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-$
ПМС	3	88	—	—	—	44	44	$-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$ $-\text{CH}_2-$
ПТФЭ	10	96	—	—	—	—	—	$-\text{CF}_2-\text{CF}\equiv\text{CF}\equiv\text{CF}-\text{CF}-\text{CF}_2-$

\* Условные обозначения и определение параметров спектров см. в [13].

\*\*  $a_{\text{H}}(\text{CH}_3)$ .

та спектров увеличивается. Спектры ЭПР в этих полимерах соответствуют радикалам циклогексадиенильного типа, возникающим в результате присоединения атома Н к ароматическому кольцу [3, 5—7]. Определить место присоединения к кольцу нельзя, так как СТС, связанная с взаимодействием неспаренного электрона с протонами кольца, не разрешается. Наряду с радикалами циклогексадиенильного типа в полимерах присутствуют радикалы другого типа, которые накапливаются с меньшей скоростью и приводят к усилению центральной части спектров. Возможно, образование этих радикалов вызвано протеканием реакций замещения. Тем не менее преимущественное направление взаимодействия атомарного водорода с ПС, ПМС и ПЭТФ — это реакция присоединения атомов Н к макромолекулам.

Сигнал радикалов в ПАН (рис. 2, a) имеет сложную структуру и состоит из 7 компонент СТС; общая протяженность спектра составляет 140 э. Спектр б на рис. 2 соответствует радикалам, возникающим при дей-

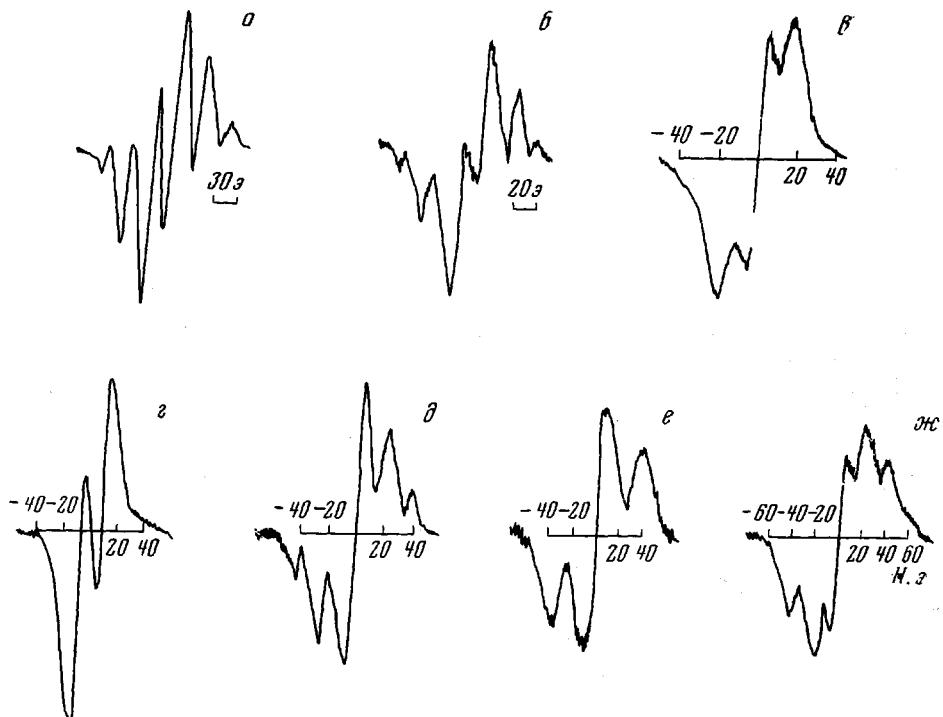


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов, возникающих при 140° К в ПЭ (а), ПП (б), ПЭО (в), ПММА (г), ПАК (д), ПВС (е) и ПКА (ж)

ствии на полимер атомов D. Сопоставление спектров *а* и *б* позволяет сделать заключение о двух направлениях реакции с ПАН: это присоединение атома H по связи C≡N и отрыв атома H от полимерной цепи. Основной путь реакции — это присоединение атома H (или D) по связи C≡N. С протеканием этой реакции связано резкое изменение формы спектра ЭПР при замене атомов H на D (спектры *а* и *б*, рис. 2). Крайние линии спектра *а* отстоят друг от друга на 140 э и сохраняются при действии на полимер атомов D (рис. 2, б); они принадлежат, вероятно, радикалам структуры  $\sim \text{CH}_2-\text{C}(\text{CN})-\text{CH}_2\sim$ , возникающим при отрыве атома H от полимерной цепи. С помощью полуэмпирических правил анализа спектров ЭПР [13] можно восстановить структуру всего спектра по этим крайним компонентам

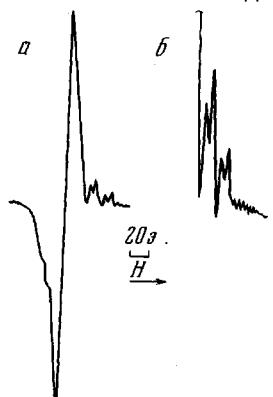


Рис. 4. *а* — Спектр ЭПР радикалов, возникающих в ПТФЭ при 200° К; *б* — правая часть спектра *а*, записанная при большем усилении

$$f = \frac{a_{H\beta_1} + a_{H\beta_2}}{2Q\rho}$$

Подставляя значения  $a_{H\beta_1} + a_{H\beta_2} = 140/2 = 70$  э,  $Q = 58,6$  и  $\rho = 0,77$ , получаем  $f = 0,78$ .

Этому значению соответствуют (рис. 2 [13]) эквивалентные значения  $a_{H\beta_1}$ ,  $a_{H\beta_2} \approx 35$  э. Таким образом, спектр срединных радикалов в ПАН — это квинтет с расстоянием между компонентами 35 э. Определить параметры спектра радикалов, возникающих в результате присоединения атома H к нитрильной группе, не удалось.

Спектры ЭПР макрорадикалов ПЭ, ПП, ПЭО, ПММА, ПАК, ПВС и ПКА (рис. 3) аналогичны наблюдаемым ранее при радиолизе и механической деструкции этих полимеров [13]. Структура радикалов, соответству-

ющих этим сигналам ЭПР, установлена в некоторых случаях достаточно надежно, в других — до сих пор не выяснена. Спектры в ПЭ, ПЭО, ПММА, ПВС и ПКА принадлежат радикалам со свободной валентностью в середине полимерной цепи (таблица), которые возникают при отрыве атомов Н от макромолекул. В случае ПП и ПАК также протекает реакция передачи атома Н, однако структура радикалов окончательно не установлена. Можно полагать, что спектр б на рис. 3 соответствует сумме радикалов, возникающих при отрыве атомов Н от полимерной цепи и от метильных групп в ПП (таблица). В таблице приведены параметры спектра ЭПР для срединных радикалов.

Если считать, что спектр из 5 линий в ПАК соответствует срединному радикалу (таблица), то приходится допустить, что все  $\beta$ -протоны эквивалентны. Эквивалентность  $\beta$ -протонов в данном случае возможна лишь при свободном вращении по связям С—С в радикале  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{COOH})-\text{CH}_2\sim$ . Однако в полимерных радикалах аналогичной структуры  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{X}-\text{CH}_2\sim$  свободное вращение при низких температурах не наблюдается [13]. Кроме того, соотношение интенсивностей компонент спектра  $\delta$  на рис. 3 несколько отличается от 1:4:6:4:1, которое должно было бы соблюдаться при свободном вращении. При нагревании образца полимера до 270° К крайние компоненты спектра исчезают и остается сигнал из трех линий с соотношением интенсивности компонент 1:2:1. Поэтому можно допустить, что при действии атомов водорода на ПАК образуется два типа радикалов: радикалы  $\sim \text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{COOH})-\text{CH}_2\sim$  (им соответствует спектр из трех линий с  $a_{\text{H}_{\beta_1}} \cong a_{\text{H}_{\beta_2}} \cong 22$  э и  $a_{\text{H}_{\beta_3}} \cong a_{\text{H}_{\beta_4}} \cong 0$ ) и радикалы иного строения, которым принадлежат крайние линии спектра  $\delta$  на рис. 3. Структура радикалов второго типа пока не выяснена.

На рис. 4 представлены данные для ПТФЭ. Интенсивность сигнала в образце ПТФЭ, измельченном в стандартных условиях, была слишком мала, чтобы определить структуру радикалов. Для увеличения концентрации радикалов необходимо было сохранить удельную поверхность образца, которая достигается низкотемпературным измельчением. Для этого предварительно измельченный при низкой температуре полимер переносили в реакционную трубку без размораживания (при температуре не выше 200° К). Спектр  $a$  на рис. 4 соответствует радикалам двух типов: перекисным, которые образуются в процессе предварительного измельчения полимера на воздухе, и радикалам, возникающим при действии на ПТФЭ атомов водорода (200° К). Последним соответствует спектр, который включает в себя 4 компоненты с правой части сигнала; они изображены отдельно в увеличенном масштабе на рис. 4,б. Исходя из расстояния между соседними линиями спектра (8 э) и его общей ширины (не более 100 э), можно сделать вывод, что при действии атомов водорода на ПТФЭ возникают радикалы фтораллильного типа (таблица). Параметры спектра этих радикалов были определены в работе [14]:  $a_{F(\beta)} = 24$  э,  $a_{F(0)} = 8$  э. Образуются ли двойные связи в ПТФЭ в процессе его предварительного измельчения или при действии атомов водорода, неизвестно.

Таким образом, все изученные полимеры взаимодействуют с атомарным водородом при низких температурах. Характер взаимодействия определяется структурой полимерных молекул. Так, для полимеров, которые содержат ароматические кольца (ПС, ПМС, ПТФЭ) или связи  $\text{C}\equiv\text{N}$  (ПАН) основное направление реакций — присоединение атомов Н. Для ПЭ, ПП, ПВС, ПЭО и ПАК характерна реакция отрыва атома Н от полимерной цепи, которая протекает при низких температурах (вплоть до 100° К). Такой путь взаимодействия свойствен и полимерам, содержащим кратные связи  $\text{C}=\text{O}$  (ПММА, ПКА). В ПТФЭ зафиксирован при 200° К разрыв связей  $\text{C}-\text{F}$ , находящихся в  $\alpha$ -положении к двойным связям.

В заключение авторы выражают признательность П. Ю. Бутягину за помощь в работе.

## Выводы

Полимеры разной структуры взаимодействуют при 100—140° К с атомарным водородом, образуя свободные радикалы. Макромолекулы, содержащие ароматические кольца (полистирол, поли- $\alpha$ -метилстирол, полиэтилентерефталат) или нитрильные группы (полиакрилонитрил), присоединяют атомы водорода. В полимерах, не содержащих кратных связей (полиэтилен, полипропилен, полиэтиленоксид, поливиниловый спирт), а также в полиакриловой кислоте, полиметилметакрилате и поликапроамиде наблюдается отрыв атомов водорода, обычно от середины полимерной цепи.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
3 VII 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. T. Cole, H. C. Heller, J. Chem. Phys., **42**, 1668, 1965.
2. C. Chachaty, M. C. Schmidt, J. chim. et phys.-chim. biol., **62**, 527, 1965.
3. В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, Химия высоких энергий, **2**, 413, 1968.
4. В. Д. Шатров, И. И. Чхеидзе, В. Н. Шамшев, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **181**, 376, 1968.
5. R. B. Ingalls, L. A. Wall, J. Chem. Phys., **35**, 370, 1961.
6. L. A. Wall, R. B. Ingalls, J. Chem. Phys., **41**, 1112, 1964.
7. G. Tiedemann, R. B. Ingalls, J. Phys. Chem., **71**, 3092, 1967.
8. J. H. Negak, W. Gordy, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **53**, 1373, 1966.
9. F. G. Liming, W. Gordy, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, **60**, 794, 1963.
10. F. M. Lewis, F. R. Mayo, Industr. and Engng Chem., **17**, 134, 1945.
11. Г. В. Виноградов, Л. В. Титкова, Высокомолек. соед., **A11**, 951, 1969.
12. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, **9**, 180, 1964.
13. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Раддиг, Успехи химии, **28**, 593, 1969.
14. Я. С. Лебедев, Кинетика и катализ, **3**, 615, 1962.

---

## ESR SPECTRA OF THE INTERACTION PRODUCTS OF HYDROGEN ATOMS WITH POLYMERS AT LOW TEMPERATURES

*A. M. Dubinskaya, L. I. Dushkina*

### Summary

The ESR spectroscopy has been used for investigation of the radicals resulting from the interaction of hydrogen atoms (generated by high-frequency discharge) with various polymers.

---