

УДК 541.64:543.422.27

**СПЕКТРЫ ЭПР, СТРУКТУРА И КОНФОРМАЦИИ СВОБОДНЫХ  
РАДИКАЛОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ И ПОЛИБУТЕНЕ-1**

*B. A. Радзиг*

На основании анализа спектров ЭПР установлена структура свободных радикалов, образующихся при радиолизе и механодеструкции полипропилена и полибутина-1. Показано, что радикалы со свободной валентностью в середине цепи, находящиеся в аморфных и кристаллических областях этих полимеров, имеют разные конформации и соответственно различные спектры ЭПР.

Свободные радикалы, образующиеся при радиолизе изотактических полипропилена (ПП) и полибутина-1 (ПБ), наблюдали методом ЭПР в работах [1–9]. Однако, несмотря на большое количество исследований, структура радикалов, ответственных за спектры ЭПР, однозначно не установлена. Причина этого состоит в том, что форма спектров ЭПР углеводородных радикалов зависит от их геометрии, а так как равновесные конформации радикалов различной химической структуры заранее не известны, то это приводит к произволу в выборе констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) неспаренного электрона с отдельными протонами и, как следствие, к неоднозначности в расшифровке спектров ЭПР.

В данной работе проведено изучение спектров ЭПР и установлена структура свободных радикалов, образующихся при механодеструкции и радиолизе ПП и ПБ.

Опыты проводили с образцами нестабилизированного изотактического ПП, синтезированного в ИХФ АН СССР. Степень кристалличности образцов, определенная методом ИК-спектроскопии, составляла 70–80%. Образец атактического полимера представлял собой фракцию блок-полимера, растворимую в кипящем серном эфире. Использовали также образцы изотактического ПП, предварительно подвергнутые механическому разрушению на эксцентриковой вибромельнице при 80° К с целью их аморфизации (методом ИК-спектроскопии было установлено, что микроструктура полимера при этом не менялась). Для предотвращения рекристаллизации образцы до облучения не разогревали выше 200° К.

ПБ представлял собой нестабилизированный изотактический полимер с молекулярным весом 3·10<sup>6</sup>.

Ориентированные образцы полимеров получали холодной вытяжкой (кратность вытяжки 8–10 раз).

Механодеструкцию полимеров проводили при 77° К по методике, описанной в работе [10].  $\gamma$ -Облучение осуществляли в инертной атмосфере при 77 и 300° К дозой 1–10 Мрад. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометрах «Varian E-4» и ЭПР-2 ИХФ при разных температурах в диапазоне 77–350° К.

На рис. 1 показаны спектры ЭПР радикалов, образующихся при радиолизе (77° К) и последующем разогреве различных образцов ПП. С уменьшением степени кристалличности образца в исходном спектре крайние компоненты выражены слабее (рис. 1, *a*, *г*, *ж*). После прогревания образцов II и III до 170° К их спектр ЭПР состоит в основном из шести компонент СТС и имеет протяженность 130 э, тогда как в образце I отчетливо видны компоненты, принадлежащие спектру шириной 168 э. При

повышении температуры до 250–270° К в атактическом полимере основная часть радикалов гибнет и остается одиночная линия со следами СТС (рис. 1, *u*), однако спектр шириной 168 э не проявляется\*. В образце II после прогревания до 250–270° К спектр ЭПР представляет наложение слабого спектра шириной 168 э и более интенсивного одиночного сигнала (рис. 1, *e*).

В образце I после прогревания до 300° К (рис. 1, *v*) наблюдается хорошо известный сигнал ЭПР шириной 168 э [2]. На рис. 2 показан спектр радикала при 300° К в ориентированном образце при параллельной

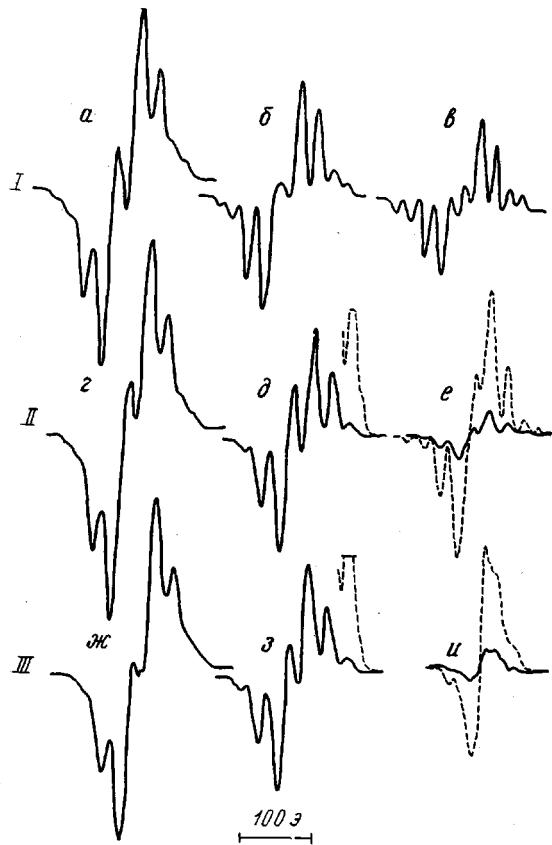


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов в облученном кристаллическом (I), аморфизованном изотактическом (II) и атактическом ПП (III) после облучения при 77° К (*a*, *c*, *ж*) и после прогревания образцов до 170 (*b*, *d*, *з*), 270 (*e*, *и*) и 300° К (*v*). Температура облучения образцов и регистрации спектров ЭПР – 77° К

Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов в облученном ориентированном ПП при  $\psi=90$  (*а*) и  $0^\circ$  (*б*). Температура регистрации 300° К, стрелками обозначен центр спектра

( $\psi=0^\circ$ ) и перпендикулярной ( $\psi=90^\circ$ ) ориентациях во внешнем магнитном поле. При дальнейшем повышении температуры интенсивность этого сигнала уменьшается и в спектре остается плохо разрешенный сигнал с величиной расщепления между отдельными компонентами  $\sim 15$  э.

После кратковременного (5 мин.) механического измельчения спектр ЭПР продуктов разрушения ПБ представляет четный сигнал шириной 140 э (рис. 3, *a*). При прогревании до 130° К центральная часть спектра

\* В работе [2] авторы наблюдали появление спектра шириной 168 э при облучении атактического ПП, что, по-видимому, связано с присутствием кристаллической фазы в образце.

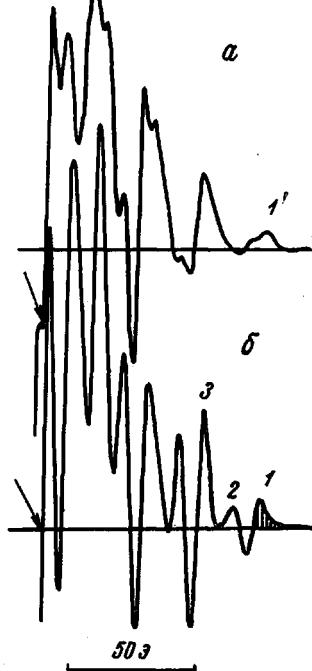


Рис. 2

перестраивается (рис. 3, б), однако крайние компоненты не исчезают, а их интенсивность практически не уменьшается. При дальнейшем разогреве образца спектр превращается в квадруплет шириной 90 э (рис. 3, в). Концентрация радикалов в процессе превращений уменьшается незначительно. При увеличении длительности диспергирования при 77° К характер изменения формы спектры ЭПР качественно такой же, как и при прогреве образца, т. е. спектр постепенно превращается в квадруплет шириной 90 э. Квадруплет устойчив до 250–270° К, а форма

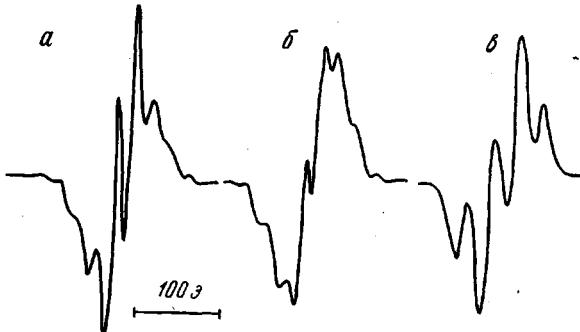


Рис. 3. Спектры ЭПР радикалов в продуктах механического разрушения ПБ после 5 мин. диспергирования при 77° К (а) и после прогревания образца до 130 (б) и 200° К (в). Температура регистрации 77° К

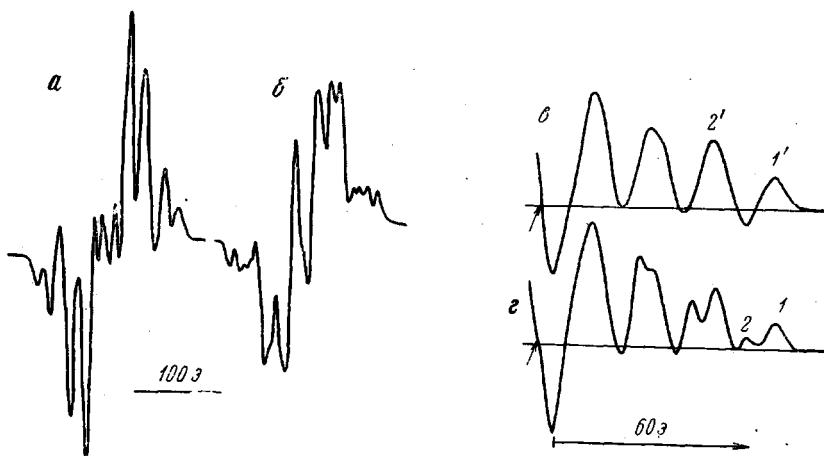


Рис. 4. Спектры ЭПР радикалов в облученном ориентированном ПБ после отжига образца до 300° К при  $\psi=90$  (а, в) и  $0^\circ$  (б, г) и температурах регистрации 77 (а, б) и 300° К (в, г). Стрелками обозначен центр спектра

спектра практически не зависит от температуры в диапазоне 77–250° К. При дальнейшем прогревании общая концентрация радикалов сильно уменьшается, а спектр ЭПР представляет собой нечетный сигнал с расщеплением между компонентами ~15 э.

Изотактический ПБ в зависимости от скорости охлаждения расплава полимера может быть получен как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии. Спектры ЭПР облученного ПБ разных модификаций приведены в работах [8, 9]. Для использованного в данной работе образца были получены аналогичные спектры ЭПР. В аморфном полимере после прогревания облученного образца до 170° К спектр ЭПР состоит из четырех компонент СТС и имеет ширину 90 э. Радикалы в образце устойчивы до температуры стеклования (~230° К). В кристаллическом полимере после

прогрева до 300° К наблюдается совершенно другой спектр. На рис. 4 приведены спектры облученного ориентированного образца, ПБ, отожженного до комнатной температуры при различных ориентациях образца в магнитном поле ( $\phi=0$  и 90°) и температурах 77 и 300° К. С ростом температуры ширина сигнала обратимо уменьшается со 160 до 137 э. Спектры ЭПР проявляют ориентационную зависимость, особенно заметную при 77° К.

Во всех образцах как облученных, так и механически разрушенных ПП и ПБ, после прогревания до 250–320° К наблюдаются плохо разре-

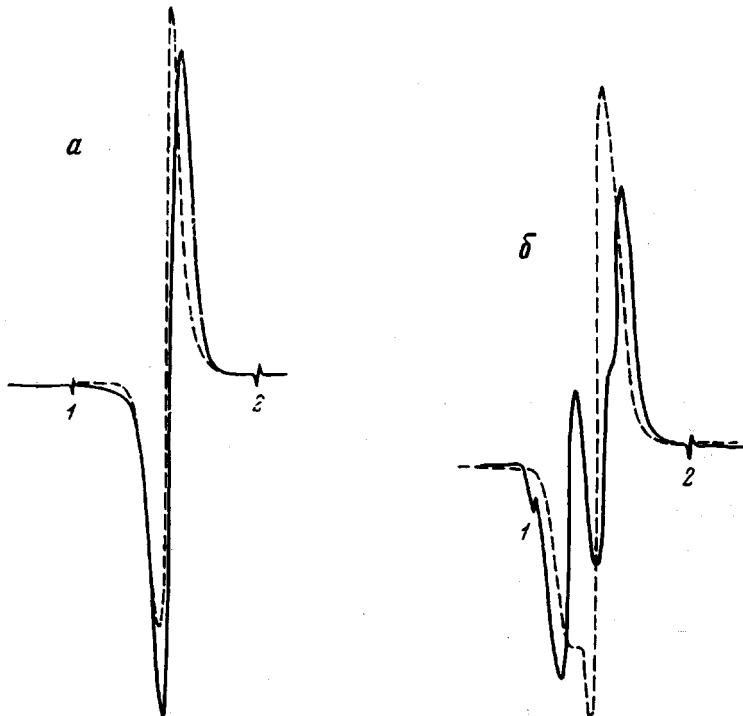


Рис. 5. Спектры ЭПР перекисных радикалов в облученных ориентированных ПП (а) и ПБ (б) при  $\phi=0^\circ$  и температурах 77 (сплошная линия) и 300° К (пунктир);  $g=2,0327$  (1) и 1,9815 (2)

щенные сигналы, состоящие из нечетного числа компонент СТС (7 или 9) с расщеплением между ними 14–15 э. Этот сигнал относится к аллильным радикалам, образующимся либо в процессе обработки полимера, либо в результате вторичных реакций алкильных свободных радикалов.

На рис. 5 показана форма спектров перекисных радикалов в ориентированных ПП и ПБ ( $\phi=0^\circ$ ). Кислород напускали при 300° К на образцы, спектры ЭПР которых приведены на рис. 2, б и 4, г. В ПП спектр представляет одиночную линию с  $g$ -фактором, равным 2,0085 (300° К), положение которой слабо зависит от температуры в диапазоне 77–300° К [11]. В ПБ спектр при 77° К представляет дублет, форма которого обратимо меняется в зависимости от температуры.

При анализе спектров ЭПР угловодородных радикалов были установлены полуэмпирические правила, связывающие величины констант СТС с геометрией радикала [12]. Величины расщеплений  $a_H$  на  $\beta$ -протонах зависят от конформации радикала

$$a_H(\theta) = \rho_c^n (B_0 + B_2 \cos^2 \theta), \quad (1)$$

где  $\rho_c^n$  — спиновая плотность на  $\alpha$ -атоме углерода,  $\theta$  — угол между осью орбиты неспаренного электрона и проекцией связи  $C_\beta-H$  на плоскость,

перпендикулярную связи  $C_\alpha-C_\beta$ ,  $B_2$ ,  $B_0$  — постоянные, причем  $B_2 \gg B_0$ . Для алкилзамещенных радикалов типа  $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3$  анализ экспериментальных данных работ [13–15] позволяет представить выражение (1) в виде

$$a_{\text{H}}(\theta) = 3 + 40 \cos^2 \theta \quad (2)$$

Два протона группы  $\beta\text{-CH}_2$  геометрически связаны друг с другом, так что зная расщепление на одном из них можно определить и расщепление на втором, а зная суммарное расщепление на обоих протонах, можно найти расщепление на каждом из них. Конформацию группы  $\beta\text{-CH}_2$  удобно характеризовать углом  $\phi$  между осью орбиты неспаренного электрона и проекцией связи  $C_\beta-C_\gamma$  на плоскость, перпендикулярную связи  $C_\alpha-C_\beta$ .

При механодеструкции линейных полимеров свободные радикалы возникают при разрывах полимерной цепи [12]. В [16] была исследована структура радикалов, образующихся при разрушении ПП и обнаружены первичные радикалы концевого типа, возникающие при разрыве макромолекулы ПП (радикалы  $\text{P}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)$ ). Там же было показано, что наиболее устойчивыми радикалами алкильного типа являются радикалы  $\text{P}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{P}$  (А) со свободной валентностью в середине цепи, спектр ЭПР которых состоит из шести компонент СТС и имеет протяженность 130 э. Эти радикалы возникают в результате вторичных реакций передачи свободной валентности (отрыв первичными концевыми радикалами атома Н от полимерной цепи).

При прогревании образца ПБ, измельченного при 77 (рис. 3, а) до 140° К, характер наблюдаемого спектра меняется. Исчезает четный сигнал, состоящий из четырех компонент с величиной расщепления между ними ~24 э (получено вычитанием исходного и конечного спектров), который относится к концевым радикалам типа  $\text{P}-\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ . Спектр шириной 140 э, имеющий, по-видимому, нечетный характер, относится к концевому радикалу второго типа  $\text{P}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)$ .

Спектр из четырех компонент СТС в ПБ (рис. 3, в) можно ожидать от радикалов двух типов:  $\text{P}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_2-\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{P}$  (Б) и  $\text{R}_1\text{R}_2\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CHR}_3\text{R}_4$  (В). Для радикала Б все три  $\beta$ -метиленовые группы должны иметь примерно одинаковые конформации (угол  $\phi=26^\circ$ ). Тогда из каждого двух протонов групп  $\text{CH}_2$  в расщеплении будет участвовать лишь один с  $a_{\text{H}}(\beta-1)=30$  э, а расщепление на втором протоне  $a_{\text{H}}(\beta-2)=-4$  э не будет наблюдаться из-за большой ширины индивидуальных компонент спектра.

Спектр ЭПР, приведенный на рис. 3, в, принадлежит наиболее устойчивым алкильным радикалам в ПБ, а конформации метиленовых групп в радикале примерно такие же, как и в радикале сходного строения в ПП (А), т. е. радикал имеет структуру Б.

Структура, параметры спектров ЭПР и конформации радикалов, зарегистрированных в продуктах механического разрушения ПП и ПБ, представлены в таблице.

При радиолизе аморфного ПП (рис. 1, з) наблюдается спектр из шести компонент СТС, аналогичный спектру ЭПР радикалов в продуктах измельчения полимера. Подобным же образом при радиолизе аморфного ПБ [8, 9] образуются радикалы, имеющие спектр ЭПР из четырех компонент СТС протяженностью 90 э, аналогичный спектру, возникающему при диспергировании ПБ. Таким образом, независимо от метода воздействия (механодеструкция, радиолиз) в аморфных образцах ПП и ПБ наблюдаются спектры ЭПР, принадлежащие свободным радикалам, в которых неспаренный электрон локализован на третичном атоме углерода полимерной цепи.

После отжига до 300° К образцов облученных кристаллических ПП и ПБ наблюдаются совершенно иные спектры ЭПР, которые обусловлены наличием свободных радикалов, расположенных в кристаллических областях полимеров.

В ПП при 300°К и ориентации образца параллельно внешнему магнитному полю спектр состоит из 17 эквидистантных компонент СТС с расщеплением 10,5 э [2]. Количественный анализ этого спектра проведен в работе [2], где был определен набор констант СТС, позволивший объяснить наблюдаемый спектр. Предполагалось, что радикал имеет структуру аллильного типа  $P-C_2H(CH_3)-C_1H \cdots C_0(CH_3) \cdots C_1H-C_2H(CH_3)-P$ , а константы СТС на отдельных протонах равны:  $a_0(CH_3)=21$  э,  $a_1(H)=9$  э,  $b_1=0,75$  э,  $a_2=43$  э ( $a$  — изотронная,  $b$  — анизотронная константа СТВ). Однако распределение спиновой плотности (и пропорциональные им величины констант СТС) в хорошо изученных аллильных радикалах имеет другой характер [17], чем предложенный в работе [2], т. е. структура радикала иная. Вывод об ориентационной зависимости вида спектра через константы  $b_1$ , естественный для радикала «аллильного» типа, рассмотренные авторами, не подтверждается экспериментальными данными. Вторая компонента СТС на спектре рис. 2, б, для которой суммарная проекция спинов  $\alpha$ -протонов равна нулю, а проекции спинов всех остальных протонов одинаковы и которая не должна была бы сдвигаться при изменении ориентации, претерпевает наиболее заметное изменение при вращении образца (рис. 2, а).

При определении структуры радикалов, ответственных за наблюдаемый спектр ЭПР, большую помощь оказывает знание соотношения интенсивностей компонент спектра. Так, отношение интенсивности всего спектра  $S$  к интенсивности крайней компоненты  $S_{kp}$  равно  $2^n$ , где  $n$  — число протонов, расщепление на которых приводит к появлению наблюдаемой СТС. Экспериментально можно определить значение величины  $\gamma=S/S_{kp}$ , где  $S_{kp}$  определяется как удвоенная интенсивность крайней компоненты до точки минимума второй производной на интегральной кривой поглощения (заштрихованная часть спектра на рис. 2, б). На рис. 6 представлена зависимость  $\gamma$  от параметра  $\beta=-\Delta H_a/\Delta H_p$  ( $\Delta H_a$  — ширина индивидуальной линии,  $\Delta H_p$  — величина расщепления), характеризующего разрешенность спектра для трех, четырех и пяти эквивалентных протонов при гауссовой форме отдельной компоненты. При расчетах использовали спектры ЭПР, приведенные в атласе [18].

Для спектра, приведенного на рис. 2, б ( $\beta < 0,6$ ), экспериментально определенное отношение интенсивности всего спектра к интенсивности компоненты 1 составило 120, что близко к  $2^7=128$ , т. е.  $n=7$ . Сходным образом было определено соотношение интенсивностей компонент спектра 1, 2 и 3, которое оказалось близко к 1:2:4...

На основании проведенного анализа можно сделать вывод, что в радикале имеются два протона с величиной расщепления на них  $\sim 10,5$  э и три протона с величиной расщепления  $\sim 21$  э. Суммарное расщепление на двух оставшихся протонах ( $7-2-3=2$ ) составляет  $168-3 \cdot 21-2 \cdot 10,5=84$  э, т. е. на каждый из них приходится  $\sim 42$  э. При таком наборе констант СТВ спектр должен состоять из 17 примерно эквидистантных компонент СТС, что и наблюдается на опыте (рис. 2, б). Полученные данные позволяют приписать спектр радикалу  $A$ , в котором имеются три эквивалентных протона группы  $CH_3$  ( $a_H(CH_3)=21$  э), а две метиленовые группы имеют такие конформации, что расщепление на одном из  $\beta$ -протонов составляет 42 э, а на другом 10,5 э. Используя формулу (2) для конформации метиленовой группы с углом  $\varphi=55^\circ$ , получим  $a_H(\beta-1)=42$  э,

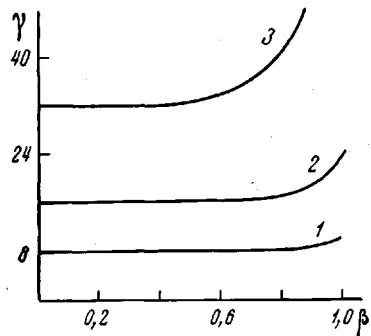


Рис. 6. Зависимость величины  $\gamma$  от степени разрешенности спектра при  $n=3$  (1), 4 (2) и 5 (3). Обозначения см. текст

$a_H(\beta=2)=10$  э, что согласуется с определенными из анализа спектра константами СТВ.

С подобной структурой радикала согласуется также сигнал ЭПР из четырех компонент СТС, наблюдавшийся при радиолизе дейтерированного ПП ( $C_2H_2-CH(CH_3)_2$ )<sub>n</sub> [3].

Анизотропное взаимодействие с  $\beta$ -протонами в углеводородных радикалах по экспериментальным и теоретическим данным [19, 20] составляет 2–3 э. Так как в радикале А семь  $\beta$ -протонов, то анизотропия СТВ может приводить к ориентационной зависимости вида спектра этого радикала, на что было указано в работе [7]. Расчет теоретической ориентацион-

#### Параметры спектров ЭПР и структура свободных радикалов в ПП и ПБ

Радикал	Величины расщеплений на протонах	Метод инициирования и условия наблюдения
$P-CH_2-\dot{C}H(CH_3)$	$a_H(\alpha) = 21$ э, $a_H(CH_3) = 25$ э $\varphi_1 = 67^\circ$ , $a_H(\beta-1) = 46$ э, $a_H(\beta-2) = 19$ э	Механодеструкция, аморфный полимер
$P-CH_2-\dot{C}(CH_3)-CH_2-P$	$a_H(CH_3) = 23$ э, $\varphi_1 = \varphi_2 = 26^\circ$ $a_H(\beta-1) = 30$ э, $a_H(\beta-2) = 4$ э	Механодеструкция, радиолиз, аморфный полимер
$P-CH_2-\dot{C}(CH_3)-CH_2-P$	$a_H(CH_3) = 21$ э, $\varphi_1 = \varphi_2 = 55^\circ$ $a_H(\beta-1) = 42$ э, $a_H(\beta-2) = 10$ э	Радиолиз, кристаллическая фаза
$P-CH(CH_2-CH_3)-\dot{C}H_2$	$a_H(\alpha) = 22$ э, $a_H(\beta) = 27$ э	Механодеструкция, аморфный полимер
$P-CH_2-\dot{C}H(CH_2-CH_3)$	Нечетный сигнал из 7 (?) компонент СТС шириной 140 э	То же
$P-CH_2-\dot{C}(CH_2-CH_3)-CH_2-P$	$\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_3 = 26^\circ$ $a_H(\beta-1) = 30$ э, $a_H(\beta-2) = 4$ э	Механодеструкция, радиолиз, сморфный полимер
$P-CH_2-\dot{C}(CH_2-CH_3)-CH_2-P^*$	$\varphi_1 = 48^\circ$ , $a_H(\beta-1) = 8$ э, $a_H(\beta-2) = 40,5$ э $\varphi_2 = 68^\circ$ , $a_H(\beta-1) = 42$ э, $a_H(\beta-2) = 18$ э	Радиолиз, кристаллическая фаза
	Расщепление на протонах боковой $CH_2$ группы составляет по 18 э	

\* Анализ выполнен для спектра ЭПР, зарегистрированного при комнатной температуре.

ной зависимости спектра радикала А затруднен, так как неизвестна ориентация радикального фрагмента относительно оси вытяжки полимера.

В кристаллическом ПП даже при 300°К движение полимерных цепей заторможено (форма анизотропного сигнала перекисного радикала практически не зависит от температуры в диапазоне 77–300°К). Поэтому для образцов, ориентированных перпендикулярно внешнему полю, отдельные компоненты СТС могут быть дополнительном уширены или даже подразделены за счет различного поворота цепей вокруг своей длиной оси, совпадающей с осью вытяжки. Дублетный характер компоненты I' спектра ЭПР на рис. 2, а, по-видимому, связан именно с этим обстоятельством.

Подобным образом был проанализирован спектр ЭПР (рис. 4, в, г) облученного ориентированного ПБ. Из спектра ЭПР рис. 4, г видно, что крайняя компонента расщеплена на дублет (линии 1 и 2) с  $a_H=8$  э. Отношение интенсивности всего спектра к интенсивности крайней компоненты 1 составляет 80, что близко к  $2^6=64$ , т. е.  $n=6$ . При перпендикулярной ориентации спектр состоит из 8 примерно равноточных компонент СТС с

$\Delta H_{cp} = a_0 = 19,5$  э, причем отдельные компоненты настолько уширены, что расщепление в 8 э практически не проявляется. Соотношение интенсивностей двух крайних компонент (1' и 2' рис. 4в) этого спектра составляет 1:3. Чтобы объяснить наблюдаемый спектр, необходимо принять, что в радикале имеются три протона с расщеплением, равным  $\sim a_0$ , и два протона с расщеплением  $\sim 2 a_0$ . Кроме того, имеется один протон с  $a_h = 8$  э.

Исходя из результатов проведенного анализа, можно предположить, что спектр относится к радикалу Б. В спектре ЭПР этого радикала при 300° К расщепление на эквивалентных протонах боковой группы  $\text{CH}_2$  составляет 18 э (определенко как расстояние между компонентами 1' и 2' (рис. 4, в)). Конформацию  $\beta\text{-CH}_2$ -групп основной цепи можно определить следующим образом: зная  $a_h = 8$  э, находим  $\varphi_i = 48^\circ$  и  $a_h(\beta - 2) = 40,5$  э.

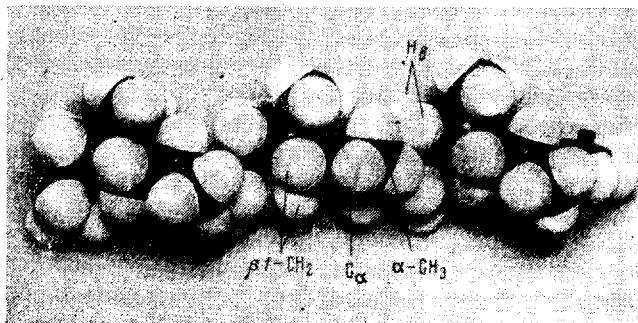


Рис. 7. Пространственная модель радикала  $\text{P}-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{P}$

Из полной ширины спектра определяем суммарное расщепление на протонах второй группы  $\text{CH}_2$ , равное 60 э, откуда  $\varphi_2 = 68^\circ$ ,  $a_h(\beta - 1) = 42$  э,  $a_h(\beta - 2) = 18$  э. Полученный набор констант СТВ согласуется с результатами проведенного выше анализа формы спектра радикала Б.

Обратимое уменьшение ширины спектра с ростом температуры, по-видимому, связано с размораживанием движения боковой группы  $\text{CH}_2$ . Отметим, что в аморфном полимере для радикала такой же химической структуры в диапазоне 77–250° К температурная зависимость формы спектра ЭПР отсутствует. Можно полагать, что ориентационная зависимость формы спектра связана с анизотропной взаимодействия неспаренного электрона с  $\beta$ -протонами. Образование в облученном ориентированном ПБ (рис. 5, б) при напуске кислорода дублетного сигнала указывает, по-видимому, на наличие различных возможных ориентаций радикала  $\text{POO}^+$  относительно оси полимерной молекулы, а температурная зависимость формы спектра перекисного радикала свидетельствует о подвижности полимерных цепей в кристаллической фазе ПБ.

Таким образом, на основании проведенного анализа спектров ЭПР радикалов в ПП и ПБ можно сделать вывод, что радикалы одной и той же химической структуры в аморфных и кристаллических областях полимеров могут иметь разные конформации и, следовательно, разные спектры ЭПР. В аморфных областях полимеров радикалы более подвижны и исчезают раньше, после чего остаются радикалы, задержанные в кристаллических областях. Это согласуется с данными работы [21], где было показано, что при прогреве образца облученного кристаллического ПП до 270° К в нем гибнут радикалы, имеющие спектр ЭПР из шести компонент СТС протяженностью 130 э, т. е. радикалы А, локализованные в аморфной фазе.

Различия в конформациях «серединного» радикала в аморфных и кристаллических областях ПП и ПБ обусловлены разным влиянием на ради-

кал молекул окружения в кристаллической решетке и аморфной матрице. Рассмотрим предельный случай, когда радикал А в ПП образуется в кристаллической области полимера и конформация участка углеродного скелета вблизи  $\alpha$ -атома углерода сохраняется под влиянием межмолекулярных взаимодействий. На рис. 7 представлена пространственная модель радикала А, построенная при этом предположении.

При отрыве атома водорода и переходе  $\alpha$ -атома углерода в состояние  $sp^2$ -гибридизации  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-группа отклонится в новое положение, смещааясь при этом на 1,4 Å, а метиленовые группы ( $\beta_1$ -CH<sub>2</sub> и  $\beta_2$ -CH<sub>2</sub>) будут характеризоваться конформационными углами  $\varphi_1=30^\circ$  и  $\varphi_2=90^\circ$ . Экспериментально определенные конформации метиленовых групп характеризуются углом 55°, т. е. реально происходит более сложное изменение конформации макромолекулы в этом месте.

Анализ пространственной модели радикала А показывает, что наиболее свободной от стерических напряжений является конформация, в которой правая часть полимерной цепи повернута вокруг связи C<sub>α</sub>—C<sub>β2</sub> по часовой стрелке на угол ~120° (считая от положения, показанного на рис. 7). Для этого необходимо преодолеть барьер, возникающий из-за стерического отталкивания заместителей (особенно  $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-группы и  $\delta$ -протонов). Левая часть полимерной цепи стерически менее напряжена и изменения конформационного угла здесь, по-видимому, меньше. В результате такого перехода появляется излом у прежде вытянутой полимерной цепи. Подобные изменения конформации макромолекулы, по-видимому, возможны лишь в аморфной матрице, и радикал А имеет в этом случае иную геометрию, чем в кристаллической фазе.

В заключение выражаю благодарность И. Н. Мусаэлян, В. В. Трофимову, А. Н. Костины за предоставление образцов полимеров и их облучение и П. Ю. Бутягину за предложенную тему.

Институт химической  
физики АН СССР

Поступила в редакцию  
10 VIII 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. Д. Цветков, Ю. Н. Молин, В. В. Воеводский, Высокомолек. соед., 1, 1805, 1959.
2. H. Fischer, K.-H. Hellwege, J. Polymer Sci., 56, 33, 1962.
3. B. R. Loy, J. Polymer Sci., A1, 2251, 1963.
4. H. Ioshida, B. Rånby, Acta chem. scand., 19, 42, 1965.
5. В. К. Милинчук, С. Я. Пшежецкий, Докл. АН СССР, 152, 665, 1963.
6. M. Iwasaki, T. Ichikawa, K. Toriyama, J. Polymer Sci., B5, 423, 1967.
7. P. B. Ayscough, S. Munari, J. Polymer Sci., B4, 503, 1966.
8. K. Nukuda, N. Kusumoto, I. Kawano, M. Takayanagi, Polymer Letters, 3, 743, 1965.
9. I. D. Rubin, L. H. Huber, Polymer Letters, 4, 337, 1966.
10. Г. В. Абагян, П. Ю. Бутягин, Биофизика, 9, 180, 1964.
11. H. Fischer, K.-H. Hellwege, P. Neudörfi, J. Polymer Sci., A1, 2109, 1963.
12. П. Ю. Бутягин, А. М. Дубинская, В. А. Радциг, Успехи химии, 38, 593, 1969.
13. R. W. Fessenden, R. H. Schuler, J. Chem. Phys., 39, 2147, 1963.
14. H. Fischer, J. Polymer Sci., B2, 529, 1964.
15. J. R. Morton, Chem. Revs, 64, 453, 1964.
16. В. А. Радциг, П. Ю. Бутягин, Высокомолек. соед., A9, 2549, 1967.
17. С. Я. Пшежецкий, А. Г. Котов, В. К. Милинчук, В. А. Рогинский, В. И. Тупиков, ЭПР свободных радикалов в радиационной химии, «Химия», 1972, стр. 175.
18. Атлас спектров электронного парамагнитного резонанса, Изд-во АН СССР, 1962, вып. 1, 1964, вып. 2.
19. W. Derbyshire, Molek. Phys., 5, 225, 1962.
20. N. Tamura, M. A. Collins, D. H. Whiffen, Trans. Faraday Soc., 62, 1037, 1966.
21. N. Kusumoto, K. Suehiro, M. Takayanagi, J. Polymer Sci., B10, 81, 1972.