

УДК 541(64+515)

**ОБРАЗОВАНИЕ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
ПРИ ИНИЦИИРОВАННЫХ ПЕРОКСИДАМИ
ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИАМИДА**

*Макаров Г. Г., Михеев Ю. А., Парийский Г. Б.,
Постников Л. М., Топтыгин Д. Я.*

Методом ЭПР установлено образование в полiamиде двух типов стабильных нитроксильных радикалов при инициировании пероксидами радикальных превращений полiamидов в инертной атмосфере и в кислороде. На основании полученных кинетических закономерностей превращений нитроксильных радикалов и инициаторов сделан вывод о микрогетерогенности распределения пероксидов в полiamиде и о влиянии этой микрогетерогенности на наблюдаемые процессы.

В наших предыдущих работах [1–3] были исследованы кинетические закономерности термического превращения пероксидов и инициированная ими деструкция макромолекул полiamida (ПА) в инертной атмосфере и в кислороде с участием и в отсутствие ингибиторов. Установлено, что превращения инициаторов являются сложным процессом, включающим в себя как стадию их мономолекулярного распада, так и индуцированное разложение. В частности, для описания кинетики превращения пероксида бензоила (ПБ) и деструкции макромолекул ПА в инертной атмосфере в присутствии и в отсутствие ингибиторов свободнорадикальных реакций был предложен механизм, который должен включать в себя по крайней мере четыре типа макрорадикалов ПА.

В данной работе была предпринята попытка зафиксировать методом ЭПР свободные радикалы, образующиеся в ходе инициированных пероксидами превращений ПА.

Использовали смешанный полiamид ПА-548 с молекулярной массой $\bar{M}_v=27\,000$. Очистку ПБ проводили двукратной перекристаллизацией из этанола. Дициклогексилпероксидикарбонат (ДЦПК) очищали перекристаллизацией из метанола при 253К. Методика приготовления образцов описана в работе [1]. Пленки помещали в кварцевые ампулы, откачивали и заполняли инертным газом либо кислородом, затем терmostатировали при выбранной температуре. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре типа РА-100 при уровнях СВЧ-мощности не выше 0,5 мВт. В некоторых опытах образцы прогревали в резонаторе ЭПР-спектрометра с непосредственной регистрацией сигнала парамагнитных центров. Фотолиз образцов фильтрованным светом лампы ДРШ-1000 проводили в плоских кварцевых ампулах при 213К. Спектры поглощения облученных образцов регистрировали при 77 и 293К на спектрофотометре «Specord UV-Vis». Кинетику расходования инициаторов изучали по методике, описанной в работе [1].

Разложение ПБ и ДЦПК в ПА при 363К в инертной атмосфере приводит к появлению радикалов, обладающих асимметричным триплетным спектром ЭПР (рис. 1, *a*, *b*), который по своим параметрам (радикал I, $2A_{\parallel}=6$ мТл, $g=2,003$) совпадает со спектром ЭПР нитроксильных макрорадикалов, описанных в работе [4] для наилона-6. Эти радикалы ПА стабильны при комнатной температуре и сохраняются после растворения в этаноле и повторного приготовления пленки с добавками пероксидов. Запись спектра нитроксильных радикалов при 293 и 363К не показала изменения параметров, хотя форма сигнала несколько различна (рис. 1, *a*, *b*). В присутствии кислорода разложение ПБ в ПА при 363К приводит к появлению сигнала ЭПР (рис. 1, *c*, *г*), который для ПА не был ранее описан и может быть интерпретирован как спектр нитроксильных радикалов, но с существенно меньшей анизотропией *A*-тензора ($2A_{\parallel}=-4$ мТл, радикал II). Эти радикалы также стабильны при комнатной тем-

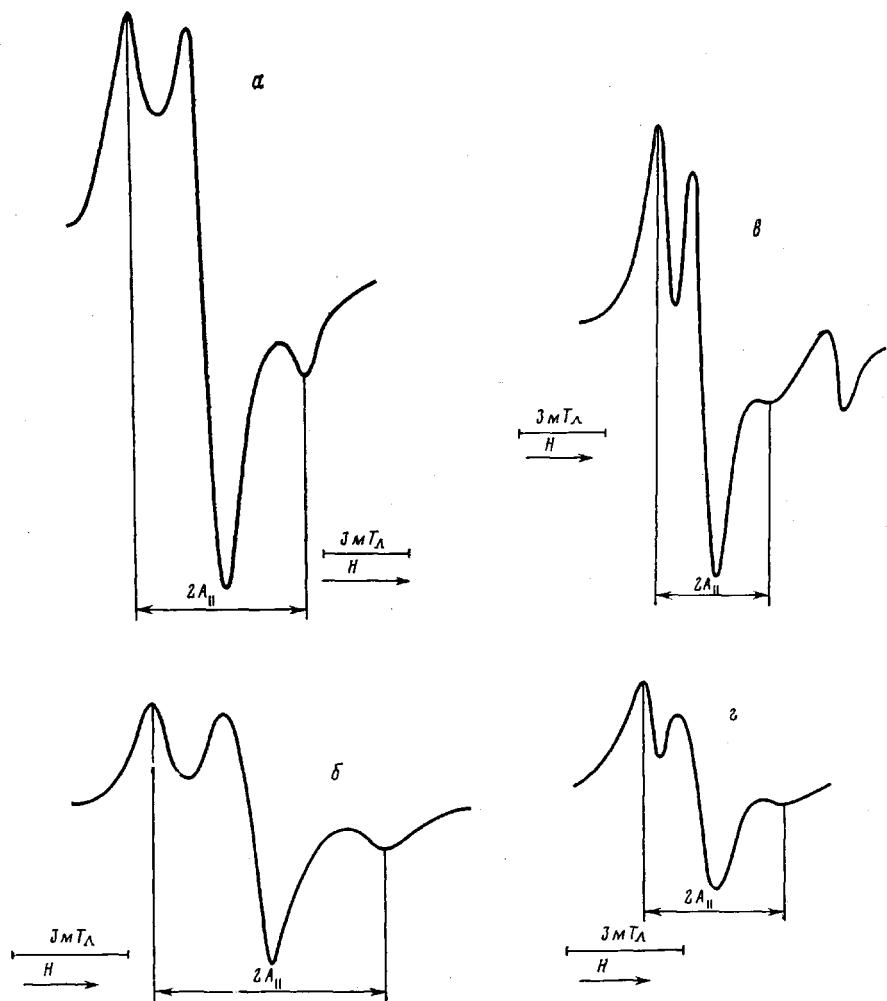


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов $[>\text{NO}]$, образующихся при распаде ПБ в ПА при 363К в инертной атмосфере (а, б) и в атмосфере O_2 (в, г). Запись спектров при 363 (а, в) и при 293К (б, г)

пературе. Тот факт, что выше температуры стеклования полимера в наблюдаемых спектрах ЭПР не происходит усреднения анизотропии сверхтонкого взаимодействия (СТВ), свидетельствует о затрудненности молекулярных движений радикального фрагмента. По-видимому, нитроксильный фрагмент локализован на основной цепи макромолекулы. Концентрация обоих типов нитроксильных радикалов ($[>\text{NO}]$) качественно одинаково изменяется во времени. На рис. 2 приведены характерные кривые, полученные в инертной атмосфере при разложении ПБ и ДЦПК при 363 и 348К. При 363К для обоих инициаторов наблюдается быстрое возрастание концентрации нитроксильных радикалов, прекращающееся после достижения концентраций порядка $1 \cdot 10^{-4}$ моль/кг (рис. 2, а). В ходе дальнейшего разложения инициаторов концентрация радикалов постепенно уменьшается.

Оказалось, что кинетические кривые, полученные для трех различных исходных концентраций ПБ (0,20; 0,11 и 0,06 моль/кг) практически совпадают. При понижении температуры от 363 до 348К скорость образования и предельно достижимая концентрация нитроксильных радикалов уменьшаются (рис. 2, б). При 348К так же, как и при 363К, изменение исходной концентрации ПБ не отражается на кинетических кривых.

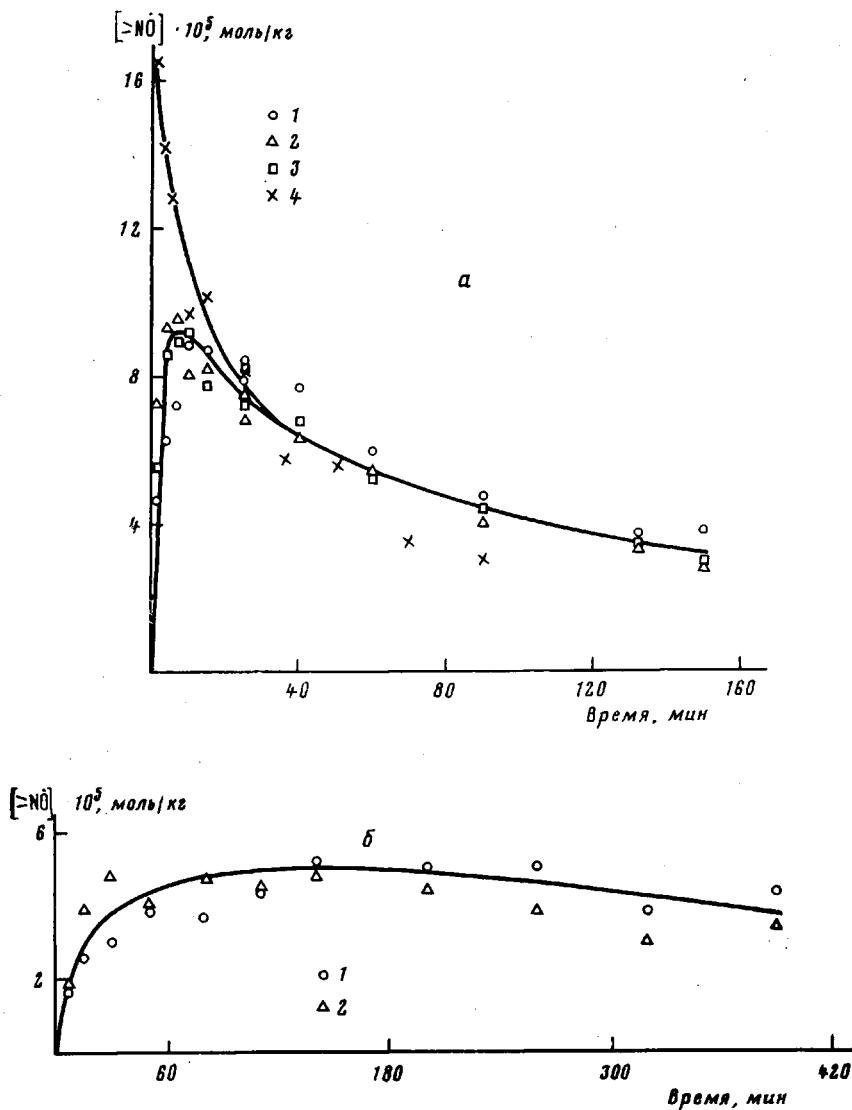


Рис. 2. Изменение концентрации радикалов $[>\text{NO}]$ при распаде пероксидов в ПА в инертной атмосфере (1–3 – ПБ, 4 – ДЦПК). а – при 363К; концентрация пероксидов моль/кг: 1, 4 – 0,20; 2 – 0,14; 3 – 0,06; б – при 348К; 1 – 0,18; 2 – 0,06 моль/кг ПБ

В опытах с ДЦПК за первые минуты прогревания образцов достигается максимальная концентрация нитроксильных радикалов и регистрируется только постепенное уменьшение их концентрации.

Установленные кинетические закономерности поведения нитроксильных радикалов не согласуются с изученными ранее закономерностями разложения инициаторов [3]. Действительно, после быстрого достижения максимальной концентрации кинетика расходования нитроксильных радикалов не зависит от скорости разложения инициаторов. Кинетика расходования нитроксильных радикалов до глубоких стадий соответствует уравнению реакции второго порядка по их концентрации (рис. 3, а). Эффективная константа скорости остается неизменной как в присутствии инициатора, так и после его полного израсходования и равна при 353К 2,6 и $5 \pm 0,5$ кг/моль·с для ПБ и ДЦПК соответственно.

На рис. 3, б приведена также анаморфоза кинетической кривой расходования радикалов после прогревания образца с ДЦПК в течение 2 мин при 363К и полной экстракции из пленок низкомолекулярных соедине-

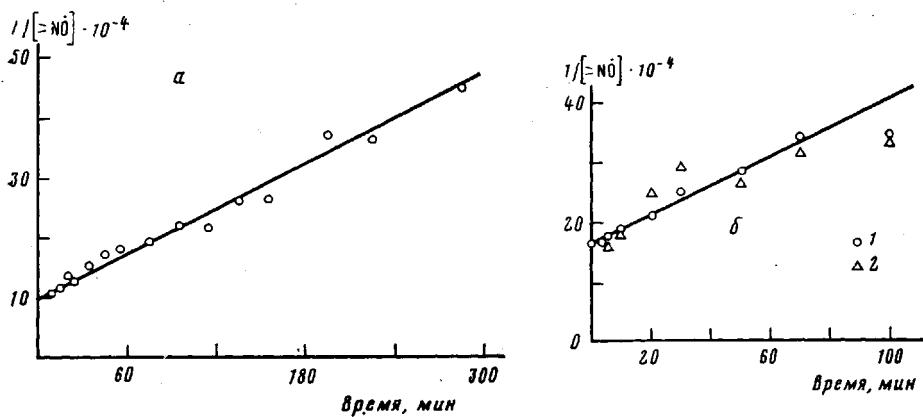


Рис. 3. Зависимость $1/[>\text{NO}]$ от времени распада ДЦПК в ПА в инертной атмосфере при 353 (а) и 363 К (б). б: 1 – после предварительного прогревания из образца экстрагированы низкомолекулярные соединения, 2 – в образец после экстракции вновь введен ДЦПК

ний. Видно, что в этом случае эффективная константа скорости практически совпадает с полученной в опытах без удаления ДЦПК.

На том основании, что изучаемые радикалы оказались стабильными даже в жидких растворах, можно заключить, что их гибель происходит не в элементарном бимолекулярном акте, а путем отрыва атомов водорода от молекул среды [5]. В таком случае кинетика расходования нитроксильных радикалов по реакции второго порядка не должна противоречить кинетике реакций первого порядка по концентрации нитроксильных радикалов при условии кинетической неэквивалентности реагирующих частиц. В случае «полихроматической» кинетики независимо от истинного порядка химического акта изменение относительной концентрации активных частиц c/c_0 линейно зависит от логарифма времени [6]. На рис. 4 приведены соответствующие аноморфозы, свидетельствующие о том, что в данном случае применимы представления о распределении нитроксильных радикалов по константам скоростей их превращений.

Обнаруженное различие кинетических закономерностей расходования нитроксильных радикалов и инициаторов, на первый взгляд, можно было бы объяснить существованием ограниченного числа вторичных аминогрупп, ответственных, как было предположено в работе [4], за образование нитроксильных радикалов. Для проверки этих представлений были проведены опыты с предварительным разрушением аминогрупп обработкой ПА пероксидами. Известно, что амины легко разрушаются пероксидными соединениями [7]. Действительно, было установлено, что уже при приготовлении образцов на стадии жидкых растворов часть пероксидов расходуется, взаимодействуя с аминогруппами исходного ПА. После полного разложения ПБ в атмосфере O_2 с исходной концентрацией 0,20 моль/кг при 371 К, когда молекулярная масса ПА упала с 27 000 до 11 000 и аминогруппы были полностью разрушены, при повторном приготовлении пленки из обработанного таким способом ПА потери ПБ отсутствовали, однако нитроксильные радикалы накапливались практически так же, как и в необработанных образцах. Аналогичная обработка ПА разложением в нем ДЦПК также не привела к изменению кинетики накопления и превращения нитроксильных радикалов в повторных опытах.

Эти результаты дополнительно свидетельствуют о том, что нитроксильные радикалы образуются не из устойчивых продуктов превращения ПА, а из активных промежуточных продуктов. В качестве таких можно представить себе как полимерные радикалы, так и реакционноспособные молекулярные соединения.

В работе [3] было установлено, что для полимерных радикалов, участвующих в процессе разложения пероксидов, характерно выполнение условия стационарности концентраций. В то же время для нитроксильных ра-

дикалов характерно отсутствие взаимосвязи (начиная с определенной глубины их превращения) со скоростью расходования инициаторов.

Совокупность полученных результатов свидетельствует о том, что сложный процесс инициированного превращения ПА состоит из двух макроскопических кинетических стадий. На первой, короткой по времени стадии образуются нитроксильные полимерные радикалы, и определенная доля инициатора расходуется, не приводя к деструкции ПА. При использовании ПБ, например, короткая стадия соответствует расходованию не более 15% от исходной концентрации ПБ и прекращается задолго до полного расходования инициатора. Длительная стадия разложения ПБ представляет собой сумму спонтанной и индуцированных реакций первого и

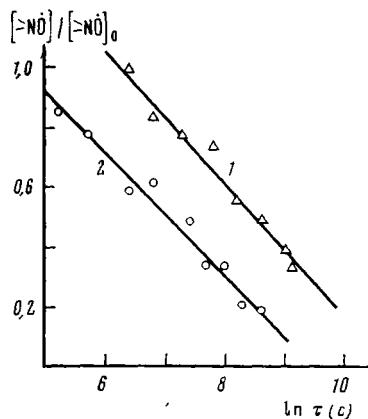


Рис. 4. Анаморфозы кинетических кривых изменения концентрации радикалов $[>NO]$ при распаде ПБ (1) и ДЦПК (2) при 363К в ПА в инертной атмосфере в координатах уравнения «полихроматической» кинетики: 1 – $[ПБ]_0=0,06$; 2 – $[ДЦПК]_0=0,20$ моль/кг

половинного порядка относительно ее концентрации. Скорость деструкции полимера на этой стадии пропорциональна концентрации инициатора. Введением ингибиторов (2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола, 2,4,6-три-трет-бутилфенола) или кислорода удается подавить индуцированную реакцию разложения ПБ с порядком $1/2$ [2, 3].

Причиной деструкции ПА является распад срединных радикалов $\dot{P}_1(\sim \text{CH}_2-\text{C}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\dot{\text{C}}\text{H}_2\sim)$, а реакция индуцированного распада ПБ с порядком $1/2$ обусловлена взаимодействием ПБ со вторичными макрорадикалами, образующимися из \dot{P}_1 . Влияние ингибиторов на процесс разложения ПБ связано с акцептированием вторичных макрорадикалов.

В данной работе было установлено, что введение 2,6-ди-трет-бутил-4-метилфенола в концентрации 0,01–0,05 моль/кг не приводит к торможению процесса образования нитроксильных радикалов в ПА. Это свидетельствует о том, что полимерные нитроксильные радикалы образуются не в результате превращений вторичных макрорадикалов, а из первичных радикалов \dot{P}_1 или из молекулярных продуктов их превращения.

Специально проведенное нами методом ЭПР изучение радикалов, образующихся в этой системе при 213К в условиях фотолиза пероксидов, подтвердило вывод об образовании нитроксильных радикалов через ряд стадий превращения радикалов \dot{P}_1 . Существенно, что превращение \dot{P}_1 при нагревании до комнатной температуры в отсутствие ПБ и ДЦПК не приводит к образованию нитроксильных радикалов.

Окисление радикалов \dot{P}_1 кислородом в $\dot{P}_1\text{O}_2$ с последующим их превращением в ходе нагревания в отсутствие ПБ и ДЦПК также не приводит к образованию нитроксильных радикалов. В присутствии ПБ или ДЦПК как с кислородом, так и без него, превращение радикалов \dot{P}_1 и $\dot{P}_1\text{O}_2$ сопровождается образованием нитроксильных радикалов в количествах, равных или превышающих количество, образующееся в опытах с термическим разложением инициаторов. Вместе с тем понятно, что непосредственное взаимодействие радикалов \dot{P}_1 с пероксидами в элементарном акте

не может привести к образованию нитроксильных радикалов. Им должно предшествовать образование некоторых промежуточных продуктов.

В условиях фотохимического разложения ПБ при 213К было обнаружено образование промежуточного соединения с полосой УФ-поглощения с $\lambda_{\text{макс}}=360$ нм (рис. 5). Поглощение в этой области нельзя приписать радикалам \dot{P}_1 , имеющим $\epsilon_{\text{макс}}=(1-3) \cdot 10^3$ л/моль·см, так как интенсивность их поглощения, рассчитанная по измеренной методом ЭПР концентрации, не превышает 1–3% интенсивности наблюдаемой полосы. Эта полоса поглощения проявляется при 213К лишь в присутствии инициатора (ПБ) и исчезает при размораживании образцов, что свидетельствует об образовании промежуточных молекулярных продуктов превращения радикалов \dot{P}_1 .

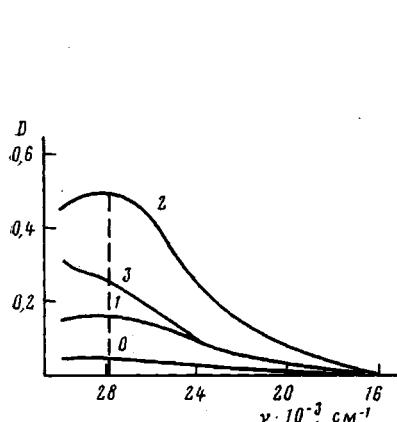


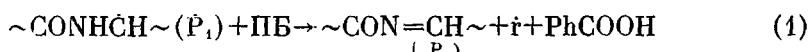
Рис. 5

Рис. 5. УФ-спектры образцов ПА с добавками ПБ, облученных фильтрованным светом лампы ДРШ-1000 (фильтр БС-4) при 213К в инертной атмосфере: 0 – исходный образец, 1 – 3 мин облучения, 2 – 18 мин облучения, 3 – образец разморожен до 293К. Запись УФ-спектров при 77К

Рис. 6. Кинетические кривые расходования ДЦПК в ПА при 348К в инертной атмосфере: 1 – 0,14; 2 – 0,22 моль/кг

После размораживания образцов в спектре ЭПР остается сигнал нитроксильных радикалов, причем их концентрация обычно не превышает 10% от исходной концентрации радикалов \dot{P}_1 . Это позволяет заключить, что образование нитроксильных радикалов не является основным направлением инициируемых превращений ПА.

Проведенный в работе [3] кинетический анализ для длительной стадии показал, что основной реакцией радикалов \dot{P}_1 является их распад с разрывом макромолекулы и образованием вторичных макрорадикалов. В то же время для короткой стадии характерно образование нитроксильных радикалов без деструкции \dot{P}_1 . Такое различие путей превращения радикалов \dot{P}_1 может быть связано с существованием в полимере локальных областей с высокой концентрацией пероксида, не соответствующей его средней концентрации. Можно предположить, что в окружении избытка пероксида радикалы \dot{P}_1 преимущественно реагируют с ним (не успевая распасться), например, по реакции



Существование локальных областей с повышенной концентрацией пероксидов подтверждается тождественностью кинетических кривых нитроксильных радикалов при различающихся в 3 раза средних концентрациях ПБ (рис. 2). Такое совпадение возможно лишь при условии постоянства исходных действующих локальных концентраций, характеризующихся структурно-физическими свойствами полимера и не зависящих от количества вводимого в образец пероксида. В этих условиях скорость образо-

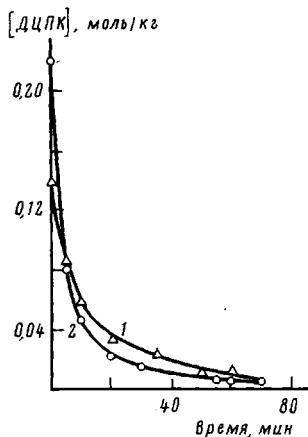


Рис. 6

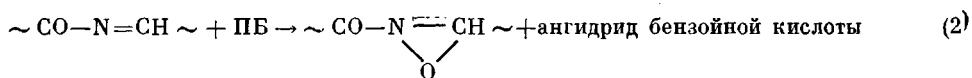
вания нитроксильных радикалов будет определяться скоростью инициирования, зависящей только от температуры и реакционной способности пероксида, но не от его средней концентрации.

Заключение о неравномерном распределении молекул инициатора в ПА подтверждается также кинетикой расходования ДЦПК. Из рис. 6 видно, что кинетическая кривая для большей концентрации пересекает кривую, полученную для меньшей концентрации, что невозможно для гомогенной системы.

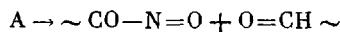
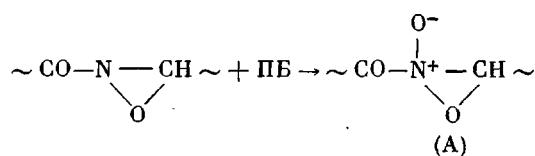
Таким образом, на основании полученного материала можно сделать вывод о протекании двух цепных реакций индуцированного разложения пероксидов в ПА, различающихся по своему химизму вследствие того, что они протекают в областях полимерной среды с резко различной концентрацией пероксидов. В ходе разложения инициаторов не происходит обмена реагентов между этими областями, т. е. реакции протекают как бы в разных реакционных сосудах. Нитроксильные полимерные радикалы образуются только в областях с высокой локальной концентрацией пероксидов.

В общих чертах механизм превращений, связанных с образованием нитроксильных радикалов, можно представить себе следующим образом.

Тот факт, что процесс накопления нитроксильных радикалов затухает быстрее, чем расходование пероксидов, свидетельствует о более высоком кинетическом порядке этого процесса по концентрации инициатора, чем порядок индуцированного разложения последнего. Это возможно в том случае, если нитроксильные радикалы образуются в реакции с пероксидом молекулярного продукта превращения радикала P_i . Для объяснения низкого выхода нитроксильных радикалов необходимо учесть, что основным направлением превращений этого предшественника должна быть его реакция без участия пероксида. Анализ результатов, полученных при изучении длительной стадии [3], привел к заключению об образовании из P_i непредельных соединений, способных индуцировать разложение пероксидов. В частности, ненасыщенные структуры в ПА могут образоваться по реакции (1). Соединения такого типа весьма реакционноспособны и легко окисляются пероксидами в оксазиридины [8]

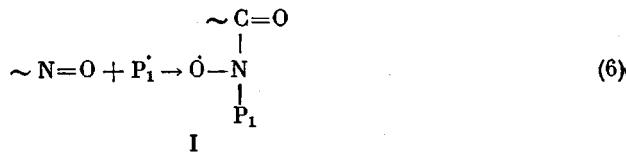


Оксазиридины, в свою очередь, легко изомеризуются в имиды, но частично взаимодействуют с пероксидами, приводя к образованию N-окисных соединений, распадающихся на нитрозосоединения и альдегиды [8]



Нитрозосоединения, являясь классическими акцепторами радикалов («спиновые ловушки»), образуют полимерные нитроксильные радикалы. Таким образом, схема основного направления реакций, сопряженных с образованием нитроксильных радикалов в инертной атмосфере, может быть представлена так



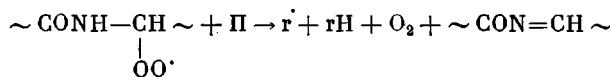


Стабилизирующийся нитроксильный радикал I в данном случае образуется непосредственно в узле разветвления макромолекул, и это может обусловить его повышенную стабильность даже в жидких растворах.

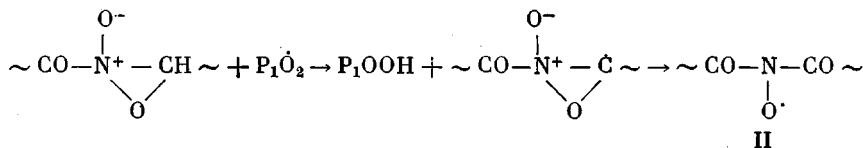
На том основании, что эффективность образования нитроксильных радикалов низка, можно предположить, что скорость реакции (4) значительно меньше скорости реакции (3), т. е. $k_3 \gg k_4[\Pi]$. Тогда, согласно приведенной схеме, в предположении стационарности концентраций промежуточных продуктов скорость расходования пероксида $-d[\Pi]/dt = k_0[\Pi] + +k_{n'}[\Pi]^{\frac{1}{2}}$, а скорость образования нитроксильных радикалов $d[\dot{N}O]/dt = -k_{n''}[\Pi]^{\frac{1}{2}}$.

В соответствии со схемой процесс образования нитроксильных радикалов должен «затухать» во времени значительно быстрее, чем реакция цепного разложения пероксида. Это качественно согласуется с полученными результатами.

В присутствии кислорода радикалы P_1 превращаются в перекисные радикалы $P_1\dot{O}_2$. Последние могут по-видимому, отдавать атом водорода молекуле пероксида по реакции



и формально-кинетически не отличаются от радикалов P_1 . Различие нитроксильных радикалов I и II, возможно, связано со способностью промежуточного соединения A реагировать с перекисными радикалами



Получающийся в атмосфере кислорода нитроксильный радикал II отличается от радикала I как большей молекулярной подвижностью в локальном окружении фрагмента $\dot{N}-\dot{O}$, так и более развитой способностью этого фрагмента вступать в π -сопряжение с соседними карбонильными группами. Мы полагаем, что в случае радикала I объемные заместители препятствуют такому сопряжению. Делокализация неспаренного электрона на карбонильную группу приводит к уменьшению изотроиной константы СТВ a_N от 1,6 до 0,8–0,9 мТ [9], что в полимерной матрице может привести к уменьшению величины $A_{II}=3$ мТл, характерной для радикала I, до величины 2 мТл [5] для радикала II.

В заключение надо отметить, что независимо от малой эффективности образования полиямидных нитроксильных радикалов измерение кинетических закономерностей их накопления позволило установить наличие двух макроскопических кинетических стадий инициируемых превращений, обусловленных неравномерностью распределения молекул инициатора в полимерной среде.

На наш взгляд, синтезированные пероксидным методом полимерные нитроксильные радикалы можно использовать для изучения методом ЭПР молекулярной подвижности в полимерных цепях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парицкий Г. Б., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 11, с. 2567.
2. *Макаров Г. Г., Постников Л. М., Парицкий Г. Б., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.* Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 1, с. 314.
3. *Postnikov L. M., Makarov G. G., Pariysky G. B., Mikheyev Yu. A., Toptygin D. Ya.* Donauländergespäch. Budapest, 1980, a/12.
4. *Chiang T. C., Sibilla J. P.* J. Polymer Sci. A-1, 1972, v. 10, № 2, p. 605.
5. *Бучаченко А. Л., Вассерман А. М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 386, 160.
6. *Лебедев Я. С.* Кинетика и катализ, 1978, т. 19, вып. 6, с. 1367.
7. *Nozaki K., Bartlett P. D.* J. Amer. Chem. Soc., 1946, v. 68, № 9, p. 1686.
8. *Schmitz E.* Advances Heterocyclic Chem., 1963, v. 2, p. 83.
9. *Flesia E., Surzur J. M., Tordo P.* Organ. Magn. Res., 1978, v. 11, № 3, p. 123.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
23.XI.1980

FORMATION OF NITROXYL RADICALS DURING POLYAMIDE TRANSFORMATIONS INITIATED BY PEROXIDES

*Makarov G. G., Mikheev Yu. A., Paritskii G. B.,
Postnikov L. M., Toptygin D. Ya.*

Summary

The formation of two types of stable nitroxyl radicals in polyamides in the course of their radical transformations initiated by peroxides in inert medium and in oxygen has been found by ESR method. On the basis of obtained kinetic regularities of transformations of nitroxyl radicals and initiators the conclusion about the microheterogeneity of peroxides distribution in polyamide and about the influence of this microheterogeneity on observed processes was made.