

УДК 541(64+515):546.21

**ОБ ОБРАЗОВАНИИ КВАЗИУСТОЙЧИХ ПАР РАДИКАЛОВ,
ОБМЕНИВАЮЩИХСЯ МОЛЕКУЛОЙ КИСЛОРОДА,
В СЛОЯХ ПОЛИМЕРА**

Трушников В. М., Фролова Н. В.

В работе исследована стабильность радикалов, образующихся при фотоокислении азидов в полимерных слоях. Показано, что ЭПР-спектр радикалов может быть представлен как наложение по крайней мере двух линий: симметричной синглетной и асимметричной. Асимметричная компонента спектра отнесена к перекисному радикалу. Отмечается удивительно высокая стабильность образующихся радикалов. Обнаруженное явление связывается с образованием такого пространственного расположения радикалов, при котором скорость обмена молекулярным кислородом между радикалами значительно превышает скорости любых других реакций с участием этих радикалов.

Ранее сообщалось [1–3], что при облучении слоев полимеров с некоторыми ароматическими азидами образуются радикалы со спектром ЭПР, представляющим собой наложение двух линий: симметричной синглетной и асимметричной (рис. 1). Выход радикалов зависит от интенсивности падающего на поверхность слоя света I_c и определяется соотношением

$$\Phi = \begin{cases} \Phi_{\max} & \text{при } I_c \leq B^2 p_{O_2} / h_0^2 \\ \Phi_{\max} \cdot B \sqrt{\frac{p_{O_2}}{I_c}} / h_0 & \text{при } I_c > B^2 p_{O_2} / h_0^2, \end{cases} \quad (1)$$

где p_{O_2} — парциальное давление кислорода; h_0 — толщина слоя; B — эмпирически определяемая постоянная; Φ_{\max} — максимальное значение выхода радикалов, определяемое концентрацией азида в слое и степенью его конверсии.

На основании данных ЭПР, спектрофотометрического анализа, кинетических исследований ингибирования кислородом реакции спшивания полимеров диазидами, а также известных представлений о возможных реакциях в слоях полимера нитренов — первичных продуктов фотолиза азидов — был сделан вывод о том, что симметричная и асимметричная линии спектра ЭПР относятся к макро- и перекисным радикалам соответственно. Перекисные радикалы рассматривают как продукты фотоокисления азидов [1–3].

Радикалы со спектром ЭПР, как на рис. 1, в, обладают в слоях полимеров удивительно высокой стабильностью. Так, в слоях ПС, циклизованного натурального каучука (ЦНК), полифенилхиноксалинов (ПФХ) при комнатной и более высоких температурах они сохраняются без существенных изменений в течение многих суток и даже месяцев [1–3]. Ни один из названных радикалов, особенно перекисный, не обладает столь высокой стабильностью в отсутствие другого. Мы считаем, что данное явление связано с установлением такого пространственного расположения одного радикала по отношению к другому, при котором скорость обмена молекулярным кислородом между ними значительно превышает скорости любых других реакций с участием этих радикалов. Иными словами, допускается, что радикалы существуют в виде пары радикалов, обменивающихся молекулой кислорода,



В условиях твердого состояния другие реакции радикалов Π^\cdot и R^\cdot , напри-

мер отрыв атомов водорода от связей С—Н полимера, определяются конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию и происходят со значительно меньшей скоростью, чем реакция обмена кислородом.

Поскольку обнаруженное явление и данное ему объяснение могут оказаться полезными при разработке практических приемов управления химическими реакциями в условиях твердого состояния, в данной работе с помощью метода ЭПР проведено дальнейшее его исследование. Получен-

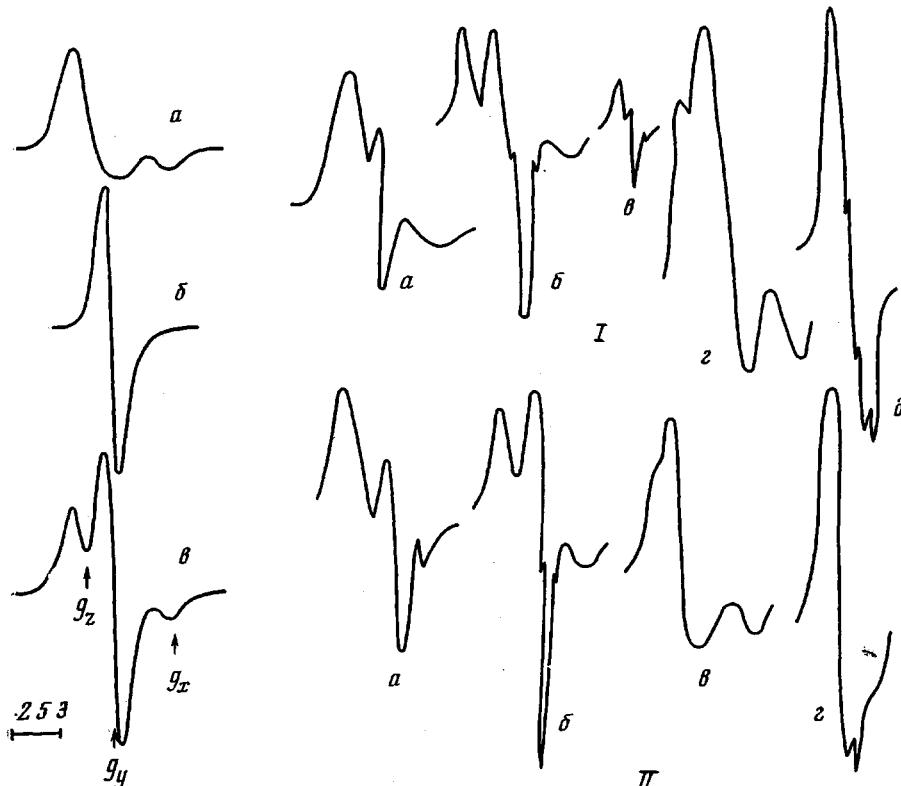


Рис. 1

Рис. 1. Спектры ЭПР перекисного радикала (a), макрорадикала (б), макро- и перекисного радикалов (с) ($g_x=1,9901$; $g_y=2,0059$; $g_z=2,0139$)

Рис. 2. Спектры ЭПР радикалов при фотоокислении 2,6-ди-(4'-азидобензилиден)-циклогексанона в полимерных матрицах (I): ЦНК (а-в), ПФХ (г); ПС (д); а - 90°; б, в - выдержка в смеси изопропиловый спирт - гексан в соотношении 1 : 1 в течение 5 и 30 мин соответственно; г - -196° ; д - 125° . Теоретически смоделированные спектры ЭПР (II): а - $\Delta H_{\max}=5$, $\Delta x=3$; б - $\Delta H_{\max}=4$, $\Delta x=1$; в - $\Delta H_{\max}=7$, $\Delta x=5$; г - $\Delta H_{\max}=5$, $\Delta x=8$

ные результаты, как мы полагаем, позволяют внести определенную ясность в понимание данного вопроса.

В работе исследовали стабильность радикалов, образующихся при фотоокислении 2,6-ди-(4-азидобензилиден)-циклогексанона (ДЦГ) в слоях ПС, ЦНК, ПФХ.

Характеристики полимеров приведены в работах [1-3]. Для снятия спектров ЭПР слои полимеров с ДЦГ наносили центрифугированием на лавсановые пленки из 15%-ных растворов ПС и ЦНК в толуоле и ПФХ в хлороформе. ДЦГ вводили в слои полимеров в количестве 3% от веса полимера. Слои сушили при 80° в течение 20 мин. Толщины слоев находились в пределах от 1,5 до 1,8 мкм. Слои облучали светом ртутно-кварцевой лампы ДРК-120 в специальной юбке, позволяющей варьировать парциальное давление кислорода. Спектры ЭПР снимали на спектрометре ЭПА-2М. Необлученные образцы свободных радикалов не образовывали. Спектры ЭПР снимали при комнатных и более высоких температурах (до 180°), а также при -196° . Температуры, выше комнатных, создавали путем продувки через ампулу с образцом воздуха с соответствующей температурой. Было изучено влияние высо-

Рис. 2

ких (до 180°) и низких (-196°) температур, а также эффекта пластификации слоев полимера низкомолекулярными растворителями на форму линий спектра ЭПР радикалов и их стабильность. Низкомолекулярные вещества в слоях полимера с фотоокисленным ДЦГ вводили путем выдерживания слоев в смесях полярного и неполярного растворителей, не растворяющих слой полимера. В качестве полярных растворителей использовали изопропиловый спирт и ацетон, неполярных – гексан, толул, гептан, четыреххлористый углерод.

Экспериментально было обнаружено, что соотношение (1) справедливо только при $p_{O_2} > 8-20$ Па. При облучении слоев при $p_{O_2} = 0,3-8$ Па образуются радикалы, спектр ЭПР которых представляет собой симметричную синглетную линию (рис. 1, б). Выход радикалов при этих условиях не зависит от интенсивности света. При облучении слоев при $p_{O_2} < 0,3$ Па практически не образуется никаких радикалов.

Согласно работе [4], в отсутствие кислорода нитрены, образующиеся при фотолизе ДЦГ, реагируют с полимером в синглетном состоянии и свободных радикалов не образуют. При давлениях кислорода, больших 0,3 Па, нитрены быстрее переходят из синглетного состояния в триплетное и реагируют с полимером по радикальному механизму. Наличие критических значений парциального давления кислорода p_{kp} , ниже которых не происходит образования радикалов со спектром ЭПР, содержащим асимметричную компоненту, свидетельствует об обратимом характере присоединения молекулярного кислорода к нитренам [3]. Радикалы с таким спектром ЭПР стабилизируются в слоях полимера при давлениях кислорода, больших p_{kp} , которое зависит от природы полимера и, вероятно, азота. В случае рассматриваемых слоев эти значения находятся в пределах 8–20 Па. Молекулярный кислород необходим именно для самой стадии стабилизации. Последующее удаление кислорода из слоев не приводит к гибели радикалов.

Было установлено, что форма линии спектра ЭПР радикалов, образующихся, в частности, при облучении слоев ПС с ДЦГ при парциальных давлениях кислорода, меньших p_{kp} , соответствует лоренцевой линии. В спектрах же ЭПР, содержащих асимметричную составляющую, симметричная компонента ближе по форме к гауссовой линии. Согласно теории метода ЭПР, гауссова форма линии свидетельствует о наличии неоднородного уширения, что в свою очередь может быть следствием того, что наблюдаемая линия поглощения представляет собой огибающую нескольких линий, отличающихся по ширине и величине g -факторов. Согласно выражению (2) симметричная синглетная линия должна представлять собой огибающую линий поглощения радикалов Π^* и R^* .

Несовпадение основных параметров спектров ЭПР радикалов Π^* и R^* допускает возможность проверки справедливости предположения о существовании этих радикалов в виде пары радикалов, обменивающихся молекулой кислорода. Эта возможность определяется зависимостью формы линии спектра ЭПР от смещения равновесия (2) влево или вправо. Для смещения равновесия (2) использовали изменение температуры, введение в слои полимера низкомолекулярных веществ, а также термическую обработку слоев.

Дадим общую характеристику изменений спектров ЭПР, обусловленных действием перечисленных выше факторов. Были выявлены два случая: изменялась только интенсивность сигнала ЭПР (форма линии оставалась неизменной); изменялись как интенсивность сигнала ЭПР, так и его форма (эти изменения носили как обратимый, так и необратимый характер).

При охлаждении слоев до -196° происходят обратимые изменения как формы, так и интенсивности линии спектра ЭПР (рис. 2). При выдерживании слоев ЦНК с фотоокисленным ДЦГ в смеси изопропиловый спирт – гексан в соотношении 1 : 1 обратимые изменения касались только формы линии спектра ЭПР. После удаления остатков растворителя из слоев путем вакуумирования или нагревания происходит восстановление первоначальной формы спектра, но с меньшей интенсивностью. При выдерживании слоев ЦНК с фотоокислением ДЦГ в других смесях не наблюдали изменений формы линии спектра ЭПР. Происходило только необрати-

мое уменьшение интенсивности сигнала. Необратимые изменения интенсивности наблюдали также после длительного выдерживания слоев при температурах, выше некоторой критической T_{kp} , определенной для каждого полимера. Для ЦНК эта температура соответствует 80° , для ПС – 100° , для ПФХ – 170° . При выдерживании слоев при $T < T_{kp}$ не наблюдали ни уменьшения интенсивности сигнала ЭПР, ни изменения его формы. Исключением являются слои ПС с фотоокисленным ДЦГ, полученные из состаренного раствора (выдержанного в темноте при комнатных температурах в течение не менее 2 мес.). Здесь при прогревании слоев при $T > T_{kp}$ наблюдаются необратимые изменения как интенсивности сигнала, так и его формы.

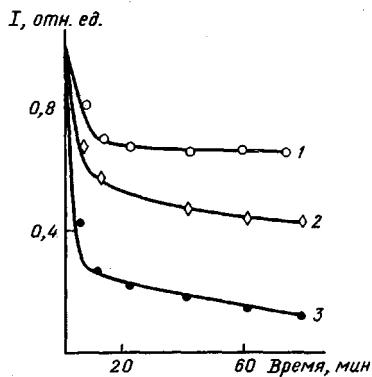


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от времени выдержки слоя ЦНК с фотоокисленным 2,6-ди-(4'-азидобензилиден)циклогексаноном при температурах 100 (1), 125 (2) и 160° (3)

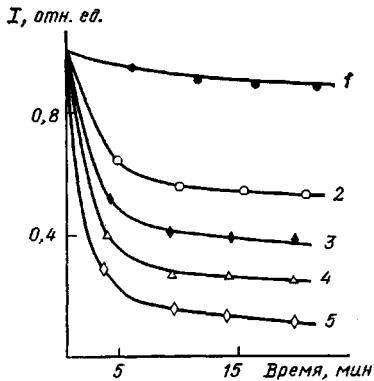


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость интенсивности сигнала ЭПР от времени выдержки слоев ЦНК с фотоокисленным 2,6-ди-(4'-азидобензилиден)циклогексаноном в смесях изопропиловый спирт – гексан в соотношении 1:0 (1); 1:0,25 (2); 1:0,5 (3); 1:1 (4) и 1:3 (5)

Необратимые изменения интенсивности линии спектра как при прогревании слоев выше T_{kp} , так и после выдерживания в смесях полярного и неполярного растворителей соответствуют ступенчатой кинетике гибели радикалов (рис. 3, 4). Характерно явление кинетической остановки реакции гибели радикалов в слоях. Чем выше температура или содержание неполярного растворителя в смеси, тем меньшее (но конечное) количество радикалов остается в слоях. Во многих отношениях увеличение температуры и введение в слои низкомолекулярных веществ приводят к одному и тому же эффекту. Вероятно, основной причиной гибели радикалов при действии этих факторов является пластификация (уменьшение жесткости) полимерной матрицы. Наличие ступенчатой кинетики гибели радикалов свидетельствует о неоднородности матрицы и соответственно о различной кинетической стабильности радикалов в разных ее областях. Переходя к анализу формы линии спектра ЭПР, прежде всего отметим, что нами не было обнаружено ни одного спектра ЭПР, который нельзя было бы представить как наложение двух линий: асимметричной, характерной для перекисных радикалов, и симметричной. Все экспериментально наблюдаемые спектры были смоделированы нами теоретически путем геометрического сложения асимметричной линии, изображенной на рис. 1, а, с симметричной синглетной (рис. 1, б), отличающейся только шириной и величиной сдвига относительно первой. Ряд построенных таким образом спектров приведен на рис. 2, II. Сама возможность теоретического построения экспериментально наблюдавших спектров и вид спектров, изображенных на рис. 2, I и 2, II, свидетельствуют о справедливости представления экспериментально наблюдавших спектров ЭПР, образующихся при фотоокислении азидов в слоях полимеров, как суперпозиции спектров ЭПР по крайней мере двух типов радикалов: перекисного ради-

кала и центра с ненасыщенной валентностью, локализованной либо (то) на молекуле полимера, либо (то) на молекуле нитрена.

Увеличение температуры от 20 до 170° (эксперименты проводили со слоями ПФХ как наиболее термостойкого полимера) не приводит к сколько-нибудь существенным изменениям формы спектра ЭПР. Весь эффект в данном случае заключается в обратном уменьшении интенсивности сигнала ЭПР. Понижение температуры до -196° приводит к увеличению интенсивности сигнала и, что существенно, к изменению формы спектра (рис. 2, I). Наблюдаемый при -196° спектр ЭПР обусловлен смещением симметричной синглетной линии в сторону слабого поля (ближе к наиболее интенсивному плечу асимметричной линии) и ее уширением. Положение и ширина асимметричной компоненты спектра остаются неизменными. Понятно, что такие изменения формы линии спектра не могут быть объяснены изменением скорости обмена кислородом между радикалами P' и R' . Вероятно, во всем интервале температур от -196 до 170° обмен кислородом происходит с частотой, не превышающей $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$ (при большей частоте следовало бы ожидать существенного уширения линии спектра, обусловленного уменьшением времени жизни каждого из радикалов [5]).

Наблюдаемые изменения формы линии спектра обусловлены, как мы считаем, смещением равновесия (2) с изменением температуры. При низких температурах равновесие резко смещено влево (вправо), и спектр ЭПР представляет собой главным образом наложение линий радикалов P' и OOR (POO' и R'). С увеличением температуры происходит выравнивание концентраций радикалов P' и R' . Эксперимент показывает, что в слоях ПФХ концентрации радикалов P' и R' не различны уже при комнатных температурах. Линии ЭПР радикалов ROO' и POO' идентичны.

Часто форма спектра ЭПР радикалов, образующихся при фотоокислении ДЦГ в слоях полимеров, не изменяется при введении в слой низкомолекулярных веществ. Этот факт легко объясним. Основным эффектом при введении указанных выше смесей в слой полимера является пластификация матрицы, что может быть причиной увеличения скорости обмена кислородом между радикалами. Создание условий, при которых частота обмена кислородом между радикалами превышает $5 \cdot 10^6 \text{ с}^{-1}$, приводит к гибели пары как квазистойчивого состояния. Изменения формы линии спектра следует ожидать только при смещении равновесия (2). Для смещения равновесия, вероятно, необходимо специфическое взаимодействие растворителя с одним из радикалов пары. Что касается случая необратимого изменения формы линии спектра при длительном выдерживании слоев ПС с фотоокисленным ДЦГ при $T > T_{kp}$, то следует отметить, что как данные метода ЭПР (наличие неоднородного уширения линии), так и кинетических исследований гибели радикалов (ступенчатая кинетика) свидетельствуют о существовании ансамбля пар радикалов, обменивающихся молекулой кислорода, которые различаются как по стабильности, так, вероятно, и по константам равновесия реакции обмена кислородом. Более или менее избирательная гибель определенного типа пар радикалов в таком ансамбле может быть причиной необратимого изменения формы линии спектра.

Таким образом, приведенный анализ свидетельствует, как мы полагаем, о реальности существования в слоях полимера пар радикалов, обменивающихся молекулой кислорода. Образование таких пар приводит к необычно высокой стабильности радикалов. Образование стабильных радикалов не следует понимать как следствие понижения их реакционной способности. Стабильность радикалов в данном случае (а точнее, какого-то образования из радикалов — квазикомплекса) определяется кинетическими эффектами. Есть причины, связанные с кинетическими особенностями жесткой матрицы, которые не дают возможности протекать каким-либо другим реакциям, кроме как реакции обмена кислородом между радикалами в паре. Устранение этих причин приводит к быстрой гибели радикалов. Выявление причин, ответственных за стабилизацию радикалов, позволит дать более детальную и ясную картину обнаруженного явления.

ЛИТЕРАТУРА

1. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Химия высоких энергий, 1979, т. 13, № 4, с. 338.
2. Треушников В. М., Померанцева Л. Л., Фролова Н. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1979, т. 30, вып. 5, с. 929.
3. Треушников В. М., Фролова Н. В., Каракин Н. В., Олейник А. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 7, с. 1443.
4. Олейник А. В., Треушников В. М., Фролова Н. В. Ж. научн. и прикл. фотогр. и кинематогр., 1975, т. 20, № 5, с. 361.
5. Верту Дж., Болтон Дж. Теория и практические приложения метода ЭПР. М.: Мир, 1975. 548 с.

Горьковский государственный
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию
29.XII.1981

FORMATION OF QUASI-STABLE RADICAL PAIRS EXCHANGING OXYGEN MOLECULE IN POLYMER LAYERS

Treushnikov V. M., Frolova N. V.

Summary

The stability of radicals being formed during photooxidation of azides in polymer layers has been studied. The ESR spectrum of radicals is shown to be represented as a superposition of two bands, at least, symmetric singlet one and asymmetric one. The asymmetric component of the spectrum is related with the peroxide radical. The unusually high stability of formed radicals is observed. This phenomenon is related with the formation of such steric disposition of radicals which permits the exchange of molecular oxygen between radicals with the rate essentially exceeding the rates of any other reaction with the participation of these radicals.