

УДК 541(64+14+15+515)

**О ВЛИЯНИИ ПОДВИЖНОСТИ НИТРЕНОВ НА ВЫХОД  
РАДИКАЛЬНЫХ ЦЕНТРОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ОБЛУЧЕНИИ  
АРОМАТИЧЕСКИХ АЗИДОВ В ПОЛИМЕРНЫХ СЛОЯХ**

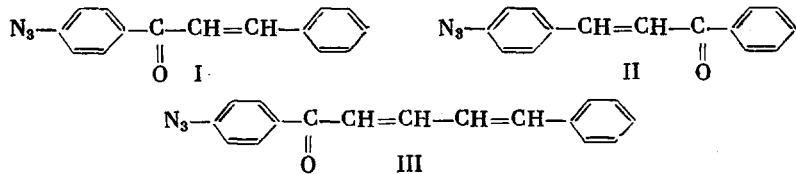
**Олейник А. В., Зеленцова Н. В., Треушников В. М.,  
Семчиков Ю. Д.**

Методом ЭПР изучена зависимость выхода радикальных центров, образующихся при облучении ароматических азидов в полимерных слоях, от условий формирования полимерного слоя. Установлена связь между выходом радикальных центров и подвижностью низкомолекулярных веществ в слоях.

В работах [1–3] было показано, что при облучении ароматических азидов в присутствии кислорода в полимерных матрицах образуются радикальные центры, спектры ЭПР которых можно представить как наложение двух линий: симметричной синглегней и асимметричной, отнесенной к перекисным радикалам. Выход радикальных центров увеличивается при уменьшении интенсивности облучения и достигает некоторой постоянной величины при тех значениях интенсивности, при которых скорость разложения азидной группы много меньше скорости поступления кислорода из атмосферы в слой полимера. При таких интенсивностях величину выхода радикальных центров можно рассматривать как некоторую характеристику системы полимер – азид, отражающую ее фотохимические свойства, в частности вероятность протекания структурно-химической модификации полимера. Последнее связано с тем, что указанные радикальные центры обладают относительно высокой стабильностью в полимерных слоях, где они сохраняются без существенных изменений в течение нескольких суток и даже месяцев [2]. Их образование рассматривают [1] как причину кинетической остановки химической реакции, протекающей по радикальному механизму, например, рекомбинации радикалов. В работе [4] было показано, что кислород ингибирует реакцию спшивания слоев циклизованного НК, при этом наблюдается обратно пропорциональная зависимость между выходом спшитого полимера и концентрацией радикальных центров в слоях. В связи с этим выявление факторов, определяющих величину выхода радикальных центров, представляет не только теоретический, но и практический интерес при использовании подобных систем, например для записи информации.

В данной работе проведено изучение выхода радикальных центров, образующихся при облучении ароматических моноазидов в полимерных слоях, при различных условиях формирования слоя.

В качестве полимерных слоев использовали циклизованный натуральный каучук (ЦНК) и ПС, характеристики которых приведены в работах [1, 2]; в качестве моноазидов – (1-фенилазид)-3-фенилпропен-2-он-1 (I); (1-фенилазид)-3-фенил-пропен-2-он-3 (II); (1-фенилазид)-5-фенил-пентадиен-2,4-он-1 (III), структурные формулы которых приведены ниже.



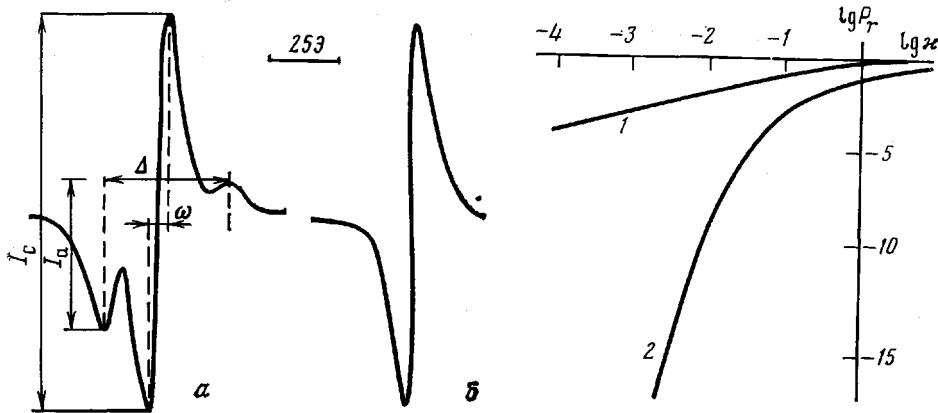


Рис. 1

Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР радикальных центров, образованных при облучении ароматических азидов в полимерных слоях, выдержанных при  $T < 100$  (а) и  $115^\circ$  (б). ( $\omega$  – ширина центральной линии,  $\Delta$  – расстояние между крайними пиками,  $I_c$  – интенсивность симметричной компоненты,  $I_a$  – интенсивность асимметричной компоненты)

Рис. 2. Вычисленная теоретическая зависимость вероятности реакции аминорадикала с полимером по уравнениям (3) (1) и (8) (2)

Слои готовили следующим образом: после полного растворения 12–15 г полимера в 100 мл толуола в раствор вводили моноазид в количестве 3% от веса полимера. Для снятия спектров ЭПР раствор наносили на лавсановые пленки центрифугированием. Условия формирования слоев (толщина 1,5–1,7 мкм) отличались температурой и временем выдержки при определенной температуре. Температуру изменяли от 19 до  $115^\circ$ , время от 20 мин до 3 сут. Слои облучали светом ртутно-кварцевой лампы ДРК-120. Энергетическую экспозицию сохраняли постоянной и равной практически полному разложению азидов в слое. Интенсивность облучения ( $1,5 \cdot 10^{-3}$  Вт·см $^{-2}$ ) соответствовала верхнему плато S-образной зависимости выхода радикальных центров от интенсивности света, т. е. интенсивности, при которой выход центров при облучении азидов в полимерных слоях был наибольшим [4]. Кроме указанных выше полимеров использовали также модифицированный серной кислотой и 4,4'-диазидодифенилом ПС. Способ модификации серной кислотой описан в работе [5], способ модификации 4,4'-диазидодифенилом состоял в следующем: промышленный ПС растворяли в хлороформе, добавляли 4,4'-диазидофенил (3–6% от веса полимера), после полного растворения всех компонентов раствор выливали на ровную поверхность стекла и оставляли в темноте для полного испарения растворителя. Полученные слои снимали со стекла, помещали в ампулу, удаляли кислород вакуумированием и прогревали при  $160^\circ$  до полного разложения 4,4'-диазидофенила. Модифицированный ПС использовали затем для получения слоев с моноазидом по описанному выше способу.

Для оценки молекулярной подвижности низкомолекулярных веществ в слоях использовали стабильный азотокислый радикал – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (ПЗ). Времена корреляции вращательного движения ПЗ  $\tau_k$  оценивали по уравнениям, приведенным в работе [6].

На рис. 1, а показан спектр ЭПР радикальных центров, образующихся при облучении исследуемых моноазидов в полимерных слоях. При увеличении температуры выдержки слоев от 19 до  $115^\circ$  менялись ширина центральной линии спектра  $\omega$  и расстояние между крайними пиками  $\Delta$ . При облучении слоев, выдержанных при  $115^\circ$ , образуются радикальные центры со спектром ЭПР, представляющим собой широкую симметричную линию (рис. 1, б). Отсутствие асимметричной компоненты в таких слоях можно объяснить усреднением анизотропии  $g$ -фактора в результате более свободного движения продуктов окисления, что приводит к кажущейся симметрии спектра. Если такие слои после облучения прогреть на воздухе или в вакууме, то спектр ЭПР приобретает четко выраженную асимметричную компоненту.

В табл. 1 и 2 приведены параметры спектров ЭПР радикальных центров, образующихся при облучении моноазидов I–III в слоях ЦНК и ПС, а также времена корреляции вращательного движения ПЗ, введенного в эти же слои. Интенсивность линии  $I_{\text{отн}}$  рассчитывали двойным интегриро-

Таблица 1

Параметры спектров ЭПР радикальных центров, образованных при облучении моноазидов I–III в слое ЦНК в течение 20 мин

T°	I				II				III			
	$I_{\text{отн}}$	$\frac{I_a}{I_c}$	$\omega, \text{Э}$	$\Delta, \text{Э}$	$I_{\text{отн}}$	$\frac{I_a}{I_c}$	$\omega, \text{Э}$	$\Delta, \text{Э}$	$I_{\text{отн}}$	$\frac{I_a}{I_c}$	$\omega, \text{Э}$	$\Delta, \text{Э}$
20	2,5	0,32	9,8	43,9	2,3	0,33	9,8	44,2	3,5	0,29	9,7	44,1
115	0,7	0,04	17,5	52,8	0,6	0,02	18,0	53,1	1,0	0,09	17,7	53,0

Таблица 2

Параметры спектров ЭПР радикальных центров, образованных при облучении моноазида III в слоях ЦНК и ПС

T°	Время, ч	$I_{\text{отн}}$	$\frac{I_a}{I_c}$	$\omega, \text{Э}$	$\Delta, \text{Э}$	$I_{\text{отн}}$	$\frac{I_a}{I_c}$	$\omega, \text{Э}$	$\Delta, \text{Э}$
		ЦНК – моноазид III				ПС – моноазид III			
19	0,33	3,5	0,29	9,7	44,1	0,52	0,80	10,1	45,4
	3,0	5,2	0,33	9,4	44,3	0,70	0,84	9,9	45,8
	72	5,2	0,34	8,9	43,8	0,68	0,82	10,0	45,1
45	0,33	4,7	0,32	10,3	45,4	0,41	0,68	11,2	46,7
	1,5	4,5	0,30	10,1	45,7	0,44	0,70	11,4	46,8
	3,0	4,1	0,30	11,3	45,6	0,43	0,68	11,0	47,1
60	0,33	4,4	0,29	11,9	46,3	0,28	0,60	14,5	47,4
	3,0	3,0	0,27	12,8	47,7	0,26	0,61	14,3	47,7
80	0,33	2,6	0,26	14,1	49,4	0,16	0,52	16,1	52,3
	3,0	2,2	0,24	14,8	49,7	0,18	0,47	16,7	52,1
104	0,33	1,6	0,13	15,9	51,2	0,10	0,31	17,5	53,8
115	0,33	1,0	0,09	17,7	53,0	0,09	0,01	18,1	54,1
19 *	0,33	7,5	0,62	8,8	44,1	0,68	0,79	9,8	45,4
	1,5	11,3	0,61	8,7	44,0	0,72	0,81	9,6	45,0
19 **	24	9,9	0,47	12,4	52,0	—	—	—	—
19 ***	24	1,9	0,18	10,6	53,0	—	—	—	—

\* Выдержка слоя при комнатной температуре в вакууме в течение 20 мин и 1,5 ч.

\*\* Выдержка слоя при комнатной температуре в атмосфере 100% влажности в течение 24 ч.

\*\*\* Выдержка слоя при комнатной температуре над смесью ацетон – толуол (3 : 1) в течение 24 ч.

ванием кривой поглощения. Экспериментальная относительная ошибка в определении интенсивности сигнала ЭПР не превышала 14%.

Отметим более высокий выход радикальных центров в слоях ЦНК по сравнению со слоями ПС, значительное увеличение выхода центров с уменьшением температуры выдержки слоев (табл. 2) и, наконец, возрастание выхода центров в слоях ПС, модифицированного серной кислотой и 4,4'-диазидодифенилом по сравнению с немодифицированным ПС. Ниже приведены интегральная интенсивность спектра ЭПР радикальных центров, образованных при облучении моноазида III, и времена корреляции вращательного движения парамагнитного зонда в полимерных слоях, выдержаных при 80° в течение 20 мин.

Полимерный слой	ЦНК	ПС	ПС <sup>1</sup>	ПС <sup>2</sup>
$I_{\text{отн}}$	1,00	1,16	0,80	1,30
$\tau_k \cdot 10^6, \text{ с}$	20	1,0	4,0	8,0

В зависимости от химической структуры азидов существенных изменений формы линии спектра не обнаружено, изменилась только интенсивность линии (табл. 1). В слоях с большим  $\tau_k$  наблюдается большее значе-

<sup>1</sup> ПС, модифицированный 4,4'-диазидодифенилом.

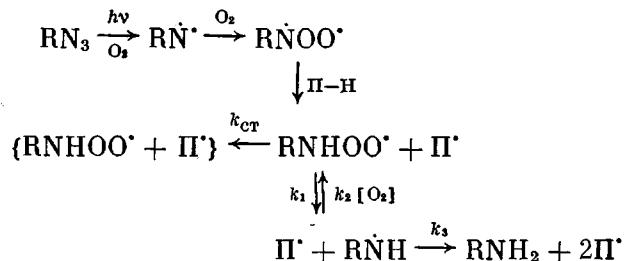
<sup>2</sup> ПС, модифицированный серной кислотой.

ние выхода радикальных центров. Принимая, что подвижность нитренов выше в слоях с меньшим временем корреляции вращательного движения ПЗ, можно сделать вывод о том, что выход радикальных центров выше в слоях с меньшей подвижностью низкомолекулярных веществ.

Подвижность низкомолекулярных веществ в полимерных слоях может определяться не только жесткостью полимерной матрицы, но и величиной свободного объема. При формировании слоев система стремится к своему равновесному состоянию, определяемому температурой выдержки слоев. Чем выше температура, тем меньше плотность упаковки молекул полимера и, следовательно, большее величина свободного объема [7]. При быстром охлаждении слоев плотность упаковки молекул полимера существенно не изменяется из-за ограниченной молекулярной подвижности цепей, что и определяет «память» слоев о температуре выдержки. Более низкая подвижность низкомолекулярных веществ в слоях ЦНК по сравнению со слоями ПС также, вероятно, может быть объяснена меньшей величиной свободного объема ЦНК ( $T_c$  ЦНК и ПС равны 28 и 80° соответственно). При модификации ПС происходит уменьшение величины свободного объема за счет свертывания макромолекул в более плотный клубок [5] и, как следствие этого, уменьшение подвижности низкомолекулярных веществ. В связи с этим подвижность низкомолекулярных веществ в слоях может быть увеличена введением пластификаторов и уменьшением плотности упаковки молекул полимера в слое.

Таким образом, на основании полученных экспериментальных данных можно сделать вывод о том, что выход радикальных центров в первую очередь определяется подвижностью реагентов, образующихся при облучении азидов в полимерных слоях. При уменьшении их подвижности выход центров возрастает.

Для теоретической оценки связи между подвижностью низкомолекулярных веществ в полимерных слоях и выходом радикальных центров рассмотрим схему фотоокисления ароматических азидов, предложенную в работе [8]



Отличительная особенность данной схемы — образование в качестве промежуточных продуктов радикалов  $\text{RNHO}\cdot$  и  $\text{П}\cdot$ , времена жизни которых определяются концентрацией растворенного в слое кислорода и жесткостью матрицы [4]

$$\tau = \frac{1}{k_1} \left( 1 + \frac{k_2 [\text{O}_2]}{k_3} \right) \approx \frac{k_2 [\text{O}_2]}{k_1 k_3} \quad (1)$$

Образование долгоживущих радикалов мы рассматриваем как результат стабилизации  $\text{RNHO}\cdot$  и  $\text{П}\cdot$  связанный с установлением определенной ориентации их относительно друг друга. Как и реакция отрыва атомов водорода от С—Н-связей полимера [9], реакция стабилизации радикалов определяется конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию. Поэтому  $k_3$  и  $k_{\text{ст}}$  пропорциональны коэффициенту конфигурационной диффузии частицы  $\text{RN}\cdot$  ( $\text{RNHO}\cdot$ ) в полимерных слоях. Вероятность стабилизации можно определить как

$$P_{\text{ст}} = \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_{\text{ст}}} \cdot P_r}, \quad (2)$$

где  $P_r$  — вероятность реакции аминорадикала с полимером. Полагая

$$P_r = \frac{k_3}{k_3 + k_2 [O_2]}, \quad (3)$$

находим, что

$$P_{ct} = \frac{1}{1 + \frac{1}{k_{ct}} \tau} = \frac{1}{1 + \frac{k_3}{k_{ct}} \cdot \frac{k_1}{k_2 [O_2]}} \quad (4)$$

( $k_3$  и  $k_{ct}$  входят в выражение (4) в виде отношения, поэтому не должно наблюдаться зависимости выхода радикальных центров от подвижности частиц  $RNH^{\cdot}$  ( $RNHOO^{\cdot}$ )).  $P_{ct}$  зависит от коэффициента диффузии кислорода  $D$  (последний входит в выражение для константы скорости  $k_2$ ), который в свою очередь зависит от жесткости матрицы. Однако, согласно выражению (4), уменьшение  $D$  приводит не к увеличению выхода радикальных центров, а к уменьшению.

Таким образом, обычные представления о скоростях химических реакций, протекающих в системе, не объясняют экспериментально обнаруженную зависимость выхода радикальных центров от подвижности частиц в слое.

При определении  $P_r$  следует учесть, что для реакций, определяемых конфигурационной диффузией к переходному состоянию, плотность распределения времени жизни частиц описывается не показательной функцией, как следует из основного закона кинетики, а функцией, являющейся решением соответствующего уравнения Фоккера — Планка. Для реакций частицы с одним из ближайших центров в приближении одномерного движения такой функцией является [10]

$$f(z, t) = \frac{z}{2\sqrt{\pi D_k t^3}} e^{-z^2/4D_k t}, \quad (5)$$

где  $z$  — расстояние вдоль некоторой координаты реакции до переходного состояния,  $D_k$  — коэффициент конфигурационной диффузии частиц в матрице.

Полагая, что реакции  $RNH^{\cdot}$  с кислородом соответствует плотность распределения

$$f(t) = k_2' e^{-k_2' t}, \quad (6)$$

где  $k_2' = k_2 [O_2]$ , находим

$$P_r = \int_0^{\infty} \frac{ze^{-z^2/4D_k t}}{2\sqrt{\pi D_k t^3}} \left( \int_t^{\infty} k_2' e^{-k_2' \xi} d\xi \right) dt \quad (7)$$

При записи выражения (7) использовано понятие условной вероятности. Последнее соотношение можно переписать в виде

$$P(\kappa) = P_r = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \xi^{-\frac{1}{2}} e^{-(1/\kappa + \xi/\kappa)} d\xi, \quad (8)$$

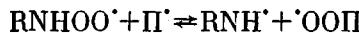
где  $\kappa$  — отношение констант скоростей реакции  $RNH^{\cdot}$  с C—H-связями полимера и кислородом.

На рис. 2 приведена теоретическая зависимость  $P=f(\kappa)$  и показано, что величина  $P(\kappa)$  стремится к нулю быстрее, чем следует из выражения (3). В интервале изменения  $\kappa$  от 0,03 до 0,5  $P(\kappa) \sim \kappa^3$ . При  $\kappa < 0,03$  показатель степени больше трех. Используя приближенное выражение для  $P(\kappa)$ , находим

$$P_{ct} \approx \frac{1}{1 + \frac{k_1}{k_{ct}} \left( \frac{k_3}{k_2 [O_2]} \right)^3} \approx \frac{1}{1 + \frac{k_3^3}{k_{ct}} \cdot \frac{k_1}{(k_2 [O_2])^3}} \quad (9)$$

Выражение (9) объясняет экспериментально наблюдаемую зависимость выхода радикальных центров от подвижности частиц в слое. Действительно,  $k_3$  и  $k_{cr}$  входят в выражение (9) в виде отношения  $k_3^3/k_{cr} \sim D_k^2$ , что предполагает увеличение выхода радикальных центров при уменьшении подвижности частиц в слоях.

Покажем, что и стабилизация радикальных центров также может быть объяснена с позиций развивающихся представлений. Действительно, при определенной ориентации радикалов относительно друг друга, соответствующей переходному состоянию, между ними возможна реакция обмена молекулярным кислородом



Поскольку другие реакции с участием этих радикалов определяются конфигурационной диффузией к переходному состоянию, время жизни такого состояния определяется выражением

$$\tau \sim \left[ v \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} \xi^{-\frac{3}{2}} e^{-(1/\kappa + \xi/\kappa)} d\xi \right]^{-1} \quad (10)$$

Здесь  $v$  — константа скорости реакции обмена кислородом между радикалами  $RN\cdot$  и  $\Pi\cdot$ . Численная оценка времени жизни стабилизированных радикалов показала, что при  $v \sim 10^6$  с<sup>-1</sup> (при больших скоростях должно наблюдаться существенное уширение линии спектра ЭПР) и  $\kappa = 0,01$  времена жизни соответствуют часам, а при  $\kappa \leq 0,007$  — годам.

Таким образом, как сам факт стабилизации радикальных центров в полимерных матрицах, так и зависимость их выхода от подвижности нитрено в слоях объясняются кинетическими особенностями протекания конкурирующих реакций, одна из которых определяется конфигурационной диффузией в направлении к переходному состоянию.

#### 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. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Ж. прикл. спектроскопии, 1981, т. 34, вып. 5, с. 879.
5. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В., Семчиков Ю. Д. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. Горький: Изд-во Горьк. ун-та, 1979, с. 76.
6. Анциферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н., Лившиц В. Л. Атлас спектров ЭПР спиновых меток и зондов. М.: Наука, 1977, с. 160.
7. Brostow W. Polymers, 1980, v. 21, № 12, p. 1410.
8. Треушников В. М., Фролова Н. В., Олейник А. В. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, вып. 3, с. 620.
9. Reiser A., Leyschon L. J., Johnston L. Trans. Faraday Soc., 1971, v. 67, № 8, p. 2389.
10. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. М.: Мир, 1967, т. 1, с. 498.

Горьковский государственный  
университет им. Н. И. Лобачевского

Поступила в редакцию  
5.VIII.1982

#### INFLUENCE OF MOBILITY OF NITRENES ON EXIT OF RADICAL CENTRES FORMED DURING IRRADIATION OF AROMATIC AZIDES IN POLYMER LAYERS

Oleinik A. V., Zelentsova N. V., Treushnikov V. M.,  
Semchikov Yu. D.

#### Summary

The dependence of exit of radical centres formed during irradiation of aromatic azides in polymer layers on conditions of formation of the polymer layer has been studied by ESR method. The relation between exit of radical centres and mobility of low-molecular compounds in layers was established.