

УДК 541(14+15+64):547.458.81

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ЭПР АЗОТСОДЕРЖАЩИХ
РАДИКАЛОВ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ ПРИ ФОТОЛИЗЕ И РАДИОЛИЗЕ
ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА И ТРИАЦЕТАТА
ЦЕЛЛЮЛОЗЫ В АТМОСФЕРЕ ОКИСИ АЗОТА**

Гапонова И. С., Парийский Г. Б., Топтыгин Д. Я.

Установлено, что при фотолизе и радиолизе твердых ПММА и ТАЦ в атмосфере окиси азота при комнатной температуре образуются устойчивые макромолекулярные азотсодержащие радикалы трех типов: ацил-алкилнитроксильные, диалкилнитроксильные и иминоксильные. Дан анализ их спектров ЭПР и обсуждены возможные пути их образования. Отмечена связь природы образующихся радикалов с молекулярной динамикой полимера.

Широкое применение полимерных материалов в самых разнообразных условиях делает актуальной проблему их старения в присутствии агрессивных газов. Один из аспектов этой задачи — изучение влияния окислов азота на протекающие в полимерах свободнорадикальные реакции. Такие процессы могут происходить, например, в верхних слоях атмосферы и в загрязненной промышленными отходами и выхлопными газами атмосфере крупных городов.

Окись азота — эффективный акцептор свободных радикалов, приводящий к образованию азотсодержащих продуктов, в частности нитрозосоединений [1]. Но вопрос о роли последующих реакций этих продуктов и о влиянии NO непосредственно на процессы радиолиза и фотолиза твердых полимеров до сих пор не выяснен. Только в случае радиолиза тефлона в атмосфере NO было зарегистрировано образование азотсодержащих радикалов [2, 3], однако анализ их спектров ЭПР был дан недостаточно полно. В настоящей работе методом ЭПР исследовано влияние окиси азота на природу свободных радикалов, стабилизирующихся в твердых ПММА и ТАЦ в ходе их фотолиза и радиолиза.

Исследования проводили на порошкообразном ПММА марки ЛСО-М с $\bar{M}_w = 1,24 \cdot 10^5$, очищенным двукратным переосаждением в этанол из раствора в хлористом метилене, и на ТАЦ Охтинского комбината с $\bar{M}_v = 3,3 \cdot 10^5$ и степенью ацетилирования 62,5. ТАЦ очищали от примесей кипячением с метанолом в аппарате Сокслета. Образцы ТАЦ представляли собой рыхлое ватоподобное вещество. Перед облучением полимеры дегазировали при 80° и давлении $\sim 10^{-4}$ мм рт. ст. в течение 2 ч, а затем образцы заполняли окисью азота ($P_{NO} \sim 5-500$ мм рт. ст.). Радиолиз проводили при 25° на γ -источнике ^{60}Co . Поглощенная доза составляла 10^2 Дж/г. Фотолиз осуществляли в кварцевых ампулах в основном нефильтрованным, нефокусированным светом ртутной лампы ДРИШ-1000 при $25-120^\circ$. Спектры ЭПР регистрировали при 25° на радиоспектрометре РА-100.

Фотолиз ПММА и ТАЦ в атмосфере NO. Известно, что фотолиз ПММА в вакууме или инертной атмосфере приводит к образованию радикалов-растущей полимерной цепи $\sim CH_2-C(CH_3)(COOCH_3)$, имеющих характерный девятивинейный спектр ЭПР [4]. При действии на фотолизованный полимер окиси азота происходит быстрая гибель этих радикалов. Совершенно иные сигналы ЭПР наблюдаются, если фотолиз ПММА проводить в атмосфере NO при комнатной температуре (рис. 1, a). При удалении NO из образца форма сигнала не меняется, а его интенсивность резко возрастает. Влияние NO на количество парамагнитных центров обратимо. Кислород не изменяет ни форму, ни интенсивность этого сигнала. Спектр

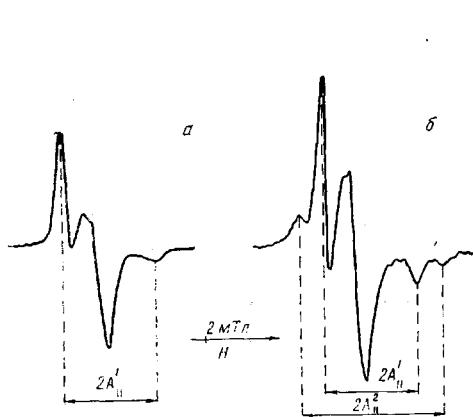


Рис. 1

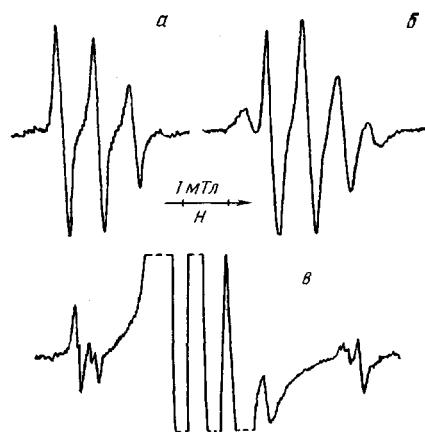


Рис. 2

Рис. 1. Спектры ЭПР твердого ПММА, фотолизованного в атмосфере NO при 25° (а) и 110° (б). Регистрация спектров при 25°

Рис. 2. Спектры ЭПР после растворения в бензоле образцов ПММА, фотолизованного в атмосфере NO полным светом ртутной лампы ДРШ-1000 при 25° (а), полным светом при 110° (б) или светом $260 \leq \lambda \leq 400$ при 25° (в)

образующихся радикалов смещены в более низкие поля по сравнению со спектрами алкильных радикалов.

При растворении образца в бензоле и удалении из раствора воздуха наблюдали спектр ЭПР, изображенный на рис. 2, а. Он представляет собой триплет с расщеплением между компонентами $0,8 \pm 0,1$ мТл и $g = 2,0065 \pm 0,0005$. После осаждения полимера из бензольного раствора этанолом и удаления остатков растворителя и осадителя восстанавливался исходный сигнал, представленный на рис. 1, а, т. е. эти спектры в твердой и жидкой фазах принадлежат одним и тем же макрорадикалам. То, что образующиеся радикалы не переходят под действием O_2 в перекисные, а также их триплетная сверхтонкая структура, величина g -фактора $\sim 2,0065$ и высокая стабильность в растворе позволяют сделать вывод о том, что эти радикалы являются нитроксильными, в которых сверхтонкое расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с ядром азота. Соотношение амплитуд компонент радикала в растворе в нашем случае отличается от классического 1 : 1 : 1, характерного для низкомолекулярных нитроксильных радикалов при высоких частотах вращательных движений, усредняющих анизотропию g -тензора и тензора сверхтонкого взаимодействия (СТВ). В случае вязких растворов низкомолекулярных нитроксильных радикалов может наблюдаться соотношение компонент, аналогичное приведенному на рис. 2, а [5].

Влияние анизотропии вращательных движений на соотношение компонент азотного триплета особенно ярко проявляется в случае макромолекулярных радикалов, что и наблюдается для раствора ПММА, фотолизованного в атмосфере NO. Величина сверхтонкого расщепления в нитроксильных радикалах $R_1-\overset{O^{\cdot}}{N}-R_2$ определяется плотностью неспаренного электрона на ядре азота и зависит от электронодонорных или акцепторных свойств заместителей R_1 и R_2 .

Анализ литературных данных по нитроксильным радикалам различного строения показывает, что расщепление на ядре азота $a_N=0,8$ мТл в данной системе может быть только для ацилалкилнитроксильных радикалов $R_1-\overset{O^{\cdot}}{N}-C(=O)-R_2$ [6–8]. В первом приближении можно считать, что для наблюдаемых в ПММА нитроксильных радикалов характерна аксиальная симметрия g - и СТВ-тензоров и что анизотропия g -тензора мала по сравнению с анизотропией СТВ-тензора. Тогда при условии, что гео-

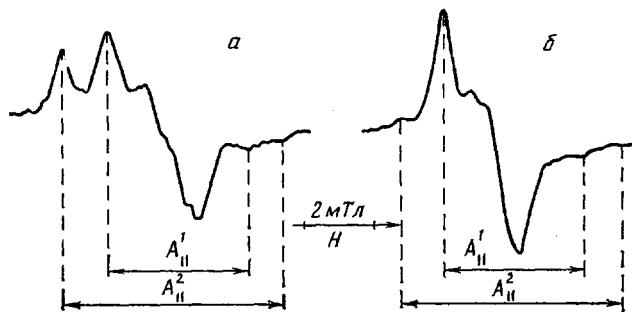


Рис. 3. Сигналы ЭПР, возникающие в твердом ТАЦ при фотолизе в атмосфере NO при 25°. Регистрация спектров в NO (a) и в вакууме (b)

метрия радикального фрагмента не меняется при растворении образца, твердофазный спектр можно охарактеризовать следующими параметрами: $A_{\parallel} = (2,1 \pm 0,1)$ мТл, $g_{\parallel} = 2,0027 \pm 0,0005$,

$$A_{\perp} = \frac{3a_{\text{изо}}^N - A_{\parallel}}{2} = (0,15 \pm 0,05) \text{ мТл}, \quad g_{\perp} = \frac{3g_{\text{изо}} - g_{\parallel}}{2} = 2,0084 \pm 0,0005.$$

Образующиеся радикалы термически довольно устойчивы и гибнут полностью практически без изменения формы спектра лишь при прогревании образцов в инертной атмосфере при 140°.

Если фотолиз в атмосфере NO проводить при 110°, т. е. в области стеклования ПММА, то наблюдается более сложный спектр ЭПР: кроме анизотропного триплета ацилалкильного нитроксильного радикала на крыльях спектра наблюдаются дополнительные компоненты (рис. 1, б). Растворение образца в бензole показывает, что в этих условиях в спектре ЭПР появляются еще две линии с расстоянием между ними 3 мТл. После осаждения полимера из раствора и удаления осадителя и растворителя восстанавливается исходный спектр ЭПР, идентичный изображенному на рис. 1, б.

Сигналы, подобные приведенным на рис. 1, б и 2, б, в принципе могут регистрироваться в том случае, если радикалы с одинаковой структурой резко различаются по частоте вращательных движений [9]. Однако совместный анализ спектров ПММА как в твердой фазе, так и в растворе показывает невозможность интерпретации спектров ЭПР как принадлежащих только ацилалкилнитроксильным радикалам с различной подвижностью. Действительно, если бы крайние компоненты спектров принадлежали этим радикалам, то для них отношение изотропной и анизотропной констант СТВ с ядром азота составляло бы $a_N/b_N \sim 0,6 - 0,7$, в то время как известно, что для нитроксильных радикалов эта величина равна 1,4–1,6 [5, 7].

Мы считаем, что дополнительные компоненты сверхтонкой структуры, наблюдающиеся в спектрах ПММА, фотолизованного при 110°, являются крайними линиями триплетного спектра нитроксильного радикала другого типа с $a_N = (1,5 \pm 0,1)$ мТл, $g = 2,0064 \pm 0,0005$; $A_{\parallel} = (3,2 \pm 0,1)$ мТл, $g_{\parallel} = 2,0026 \pm 0,0005$; $A_{\perp} = \frac{3a_{\text{изо}} - A_{\parallel}}{2} = (0,65 \pm 0,1)$ мТл и $g_{\perp} = \frac{3g_{\text{изо}} - g_{\parallel}}{2} = (2,0083 \pm 0,0005)$. Эти параметры совпадают с характеристиками диалкилнитроксильных радикалов $R_1-\overset{\bullet}{N}-R_2$ [5, 9].

Наконец, если фотолиз ПММА в атмосфере NO проводить при комнатной температуре ультрафиолетовым светом с $260 \leq \lambda \leq 400$ нм (светофильтр УФС-2), то в спектре ЭПР бензольного раствора кроме сигнала нитроксильных радикалов наблюдаются очень слабые линии с $g = 2,0050 \pm 0,0006$ и расщеплением между крайними компонентами 5,6–6,2 мТл.

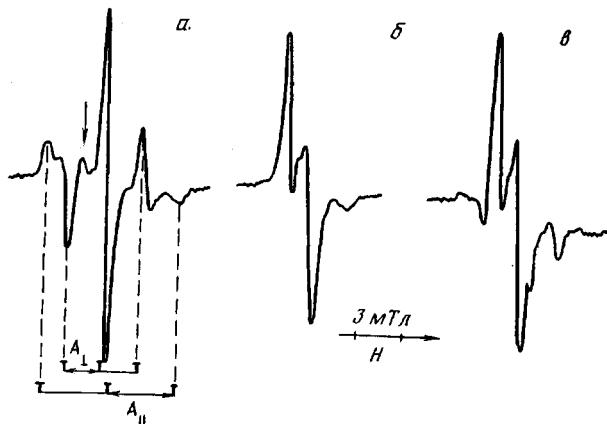


Рис. 4. Спектры ЭПР γ -облученных в атмосфере NO твердых полимеров ТАЦ (α), ТАЦ после добавления в образец бензола (δ) и ПММА (β)

(рис. 2, ε). Такими параметрами спектров ЭПР обладают иминоксильные радикалы $\begin{array}{c} R_1 \\ | \\ C=NO^{\cdot} \\ | \\ R_2 \end{array}$ [5], однако малая интенсивность полученных сигналов не позволяет однозначно установить их строение.

В ТАЦ, фотолизованном в атмосфере NO при комнатной температуре, регистрируется спектр ЭПР, изображенный на рис. 3, α. Он является, как и в случае ПММА, фотолизованного при 110°, суперпозицией сигналов двух радикалов — диалкил- и ацилалкилнитроксильного. Удаление из ампулы окиси азота приводит к возрастанию компонент радикала $\begin{array}{c} O^{\cdot} \\ || \\ R_1-N-C-R_2 \end{array}$ (рис. 3, δ). Влияние NO на форму наблюдающихся спектров ЭПР связано, вероятно, с образованием непарамагнитных комплексов окиси азота с ацилалкилнитроксильными радикалами. Диалкилнитроксильные радикалы при 25° и применявшимся давлениях NO таких комплексов практически не образуют.

Хлорированные растворители (CH_2Cl_2 , $CHCl_3$), в которых растворяется ТАЦ, к сожалению, резко уменьшают добротность резонатора, и не удается наблюдать спектров ЭПР радикалом ТАЦ в растворе. Поэтому в случае ТАЦ нам удалось лишь определить A_{\parallel} и g_{\parallel} для ацилалкил- и диалкилнитроксильных радикалов. Они равны: $A_{\parallel} = (2,0 \pm 0,1)$ мТл, $g_{\parallel} = 2,0032 \pm 0,0005$ $A_{\parallel} = (3,1 \pm 0,1)$ мТл, $g_{\parallel} = 2,0026 \pm 0,0005$ соответственно.

Радиолиз ТАЦ и ПММА в атмосфере NO. После радиолиза ТАЦ в атмосфере NO наблюдали очень слабый сигнал ЭПР, на основании которого невозможно установить природу образующихся радикалов. Вакуумирование образца приводит к резкому увеличению интенсивности спектра (рис. 4, α), причем количество радикалов возрастает при повышении температуры и длительности вакуумирования. Это возрастание, как и в случае ПММА, связано, видимо, с разрушением непарамагнитных комплексов различной устойчивости NO с образующимися радикалами. Этот сигнал можно интерпретировать как анизотропный триплет с аксиальной симметрией g - и СВЧ-тензоров: $A_{\parallel} = (4,5 \pm 0,1)$ мТл, $A_{\perp} = (2,4 \pm 0,1)$ мТл, $g_{\parallel} = 2,0025 \pm 0,0005$, $g_{\perp} = 2,0054 \pm 0,0005$. Такие параметры спектров ЭПР дают основание идентифицировать образующиеся радикалы как иминоксильные [5]. Сигнал ЭПР этих радикалов легко насыщается под действием СВЧ-мощности. Сопоставление спектров образца, записанных при разных уровнях СВЧ-мощности и различных амплитудах ВЧ-модуляции, приводит к заключению, что кроме иминоксильных в ТАЦ стабилизируются также радикалы другого типа. Одна из компонент второго радикала отмечена на рис. 4, α стрелкой.

При добавлении бензола в ТАЦ, облученный в атмосфере NO, и удалении воздуха происходит постепенная гибель иминоксильных радикалов и остается сигнал ЭПР, приведенный на рис. 4, б. Он представляет собой



анизотропный спектр ацилалкилнитроксильных радикалов $\text{R}_1-\text{N}^{\cdot}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}_2$. В отличие от фотолизованного ТАЦ в γ -облученных образцах диалкилнитроксильные радикалы не наблюдаются. В твердой фазе и инертной атмосфере иминоксильные радикалы в ТАЦ довольно стабильны, начинают гибнуть при 120° и полностью исчезают без изменения формы спектра при 165° . Под действием света с $\lambda > 400$ нм (светофильтр ЖС-4) при комнатной температуре быстро гибнут иминоксильные радикалы ТАЦ, как и следовало ожидать, поскольку эти радикалы поглощают свет не только в УФ-, но и в видимой области [10].

γ -Радиолиз ПММА при комнатной температуре в атмосфере NO, как и фотолиз, приводит к образованию ацилалкилнитроксильных радикалов. При вакуумировании образцов при повышенных температурах появляется также сигнал иминоксильных радикалов, однако его интенсивность значительно меньше, чем в ТАЦ (рис. 4, в).

Количество азотсодержащих радикалов в γ -облученных ТАЦ и ПММА составляет 10^{17} – 10^{18} радикалов/г.

Как при фотолизе, так и при радиолизе ПММА и ТАЦ в присутствии NO накапливаются нитроксильные радикалы. Их образование происходит, по-видимому, по следующей принципиальной схеме:



Как и в случае окисления макрорадикалов, лимитирующей стадией реакции (2) является, очевидно, диффузия окиси азота в полимере, причем реакция должна протекать практически с одинаковыми скоростями как для макромолекулярных, так и для низкомолекулярных радикалов. Скорость же реакции (3), для которой необходима встреча радикала и нитрозосоединения, в твердой полимерной матрице должна в существенно большей степени зависеть от подвижности реагентов. Поэтому можно ожидать, что нитроксильные радикалы будут эффективно образовываться в том случае, если один из партнеров (RNO или R) является низкомолекулярной частицей. Взаимодействие двух макромолекулярных реагентов будет, по-видимому, осуществляться лишь в тех случаях, когда транспорт свободной валентности достаточно эффективен.

Действительно, если фотолиз ПММА проводить при комнатной температуре, то образуются ацилалкилнитроксильные макрорадикалы. Полагаем, что при поглощении света сложноэфирной группой ПММА проис-

ходит отрыв метоксикарбонильного радикала $\text{C}=\text{O}-\text{OCH}_3$. Одновременно с

ним образуются также макрорадикалы $\sim\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\sim$. Взаимодействие метоксикарбонильного радикала с третичным нитрозосоединением или с NO происходит, по-видимому, быстрее, чем его распад на CO_2 и CH_3 , так как не было обнаружено спинового аддукта метильного радикала. Таким образом, синтез нитроксильных радикалов в ПММА осуществляется в результате движения в стеклообразной полимерной матрице низкомолекулярного метоксикарбонильного радикала или его нитрозосоединения. Подобный процесс происходит, очевидно, и при радиолизе ПММА. Если же фотолиз проводить при 110° , когда существенно возрастает скорость движения свободной валентности, кроме ацилалкилнитроксильных ради-

калов появляются радикалы R_1NR_2 , для образования которых необходима встреча двух макромолекулярных частиц.

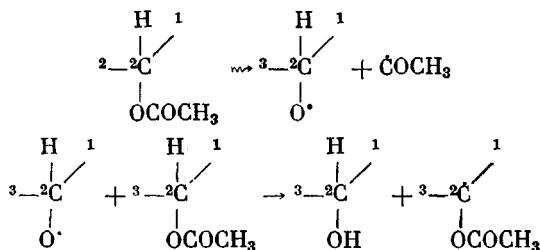
При фотолизе ТАЦ накопление двух типов макромолекулярных нитроксильных радикалов происходит уже при комнатной температуре, по-видимому, в образовании радикалов обоих типов принимают участие низкомолекулярные радикалы. Поглощение света, как и в ПММА, сложно-

эфирной группой ТАЦ приводит к отщеплению радикалов $\cdot C\begin{array}{c} \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$. Нитро-

ксильный радикал с таким заместителем дает спектр с расщеплением на ядре азота $a_N = 0,7 - 0,8$ мТл. В образовании нитроксильных радикалов второго типа, возможно, принимают участие метильные радикалы. Они могут возникать в результате быстрого распада ацетоксильных радикалов O^{\cdot} .

[11]. Нитроксильные радикалы строения $RNCH_3$ должны характеризоваться константами изотропного СТВ $a_N \sim 1,3 - 1,5$ мТл и $a_H \sim 1,0 - 1,2$ мТл [12]. Однако для макромолекулярных нитроксильных радикалов в твердых полимерах расщепление на протонах такого порядка может в спектре ЭПР не проявляться [13].

Альтернативным вариантом является процесс с участием ацетоксильного радикала $\cdot O-C(=O)-CH_3$. В этом случае приходится предположить, что такой радикал достаточно стабилен в твердой фазе, причем его влияние на спиновую плотность на ядре азота такое же, как и алкильных радикалов. Выбрать один из этих вариантов можно было бы, зарегистрировав спектры ЭПР в жидкой фазе, но, как указывалось, в случае ТАЦ провести такие измерения не удалось. Тот факт, что при добавлении бензола не происходит перехода нитроксильных радикалов в жидкую фазу, свидетельствует о том, что один из реагентов, принимающих участие в реакции (3), является макромолекулярной частицей. Такой радикал может образоваться, например, следующим образом:



В отличие от фотолиза, при котором поглощение света осуществляется хромофорными группами, при γ -радиолизе существен отрыв атома водорода от макромолекул, в результате чего в радиолизованных в атмосфере NO образцах должно образовываться большее количество первичных и вторичных нитрозосоединений. Известно, что такие нитрозосоединения быстро изомеризуются в оксимы [14]. Отрыв свободными радикалами атома водорода от группы OH оксима может приводить к образованию иминоксильных радикалов [15]. С такой точкой зрения согласуется наблюдение в твердой фазе спектров ЭПР иминоксильных радикалов в γ -облученных в атмосфере NO ПММА и особенно ТАЦ (рис. 4, a, e). Возможны и другие альтернативные пути возникновения иминоксильных радикалов, не включающие стадию образования оксимов. К сожалению, полученные данные не позволяют сделать однозначный вывод о механизме этого процесса.

Таким образом, при фотолизе и радиолизе твердых ПММА и ТАЦ в атмосфере NO образуются макромолекулярные ацилалкил- и диалкил-нитроксильные и иминоксильные радикалы. Их структура определяется

природой образующихся при облучении свободных радикалов, а их относительные количества зависят от подвижности реагентов в полимерной матрице.

Проведение radicalных реакций в твердых полимерах в атмосфере NO является, по существу, модификацией метода спиновых ловушек и позволяет получить дополнительную информацию о структуре образующихся радикалов, которые в этих условиях не регистрируются методом ЭПР.

ЛИТЕРАТУРА

1. Калверт Дж., Питтс Дж. Фотохимия. М., 1968. С. 484.
2. Rexroad H. N., Gordy W. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 2. P. 399.
3. Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Высокомолек. соед. 1963. Т. 5. № 10. С. 1500.
4. Ranby B., Rabek J. F. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin – Heidelberg – N. Y., 1977. P. 204.
5. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. Электронное строение, реакционная способность, применение. М., 1973. 408 с.
6. Зубарев В. Е., Белевский В. Н., Бугаенко Л. Т. // Успехи химии. 1979. Т. 48. № 8. с. 1361.
7. Вассерман А. М., Баскаков Ю. А., Бучаченко А. Л. // Журн. структур. химии. 1969. Т. 10. № 4. С. 727.
8. Гасаков Р. Г., Терентьев А. Е., Фрейдлина Р. Х. // Изв. АН СССР. 1977. № 3. С. 542.
9. Вассерман А. М., Коварский А. Л. Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М., 1986. С. 22, 101.
10. Mendenhall G. D., Ingold K. U. // J. Amer. Chem. Soc. 1973. V. 95. № 9. P. 2963.
11. Ноухибел Д., Уолтон Дж. Химия свободных радикалов. М., 1977. С. 33.
12. Tabata M., Sohma J. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 7. P. 589.
13. Chiang T. C., Sibilla J. P. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 605.
14. Робертс Дж., Касерио М. Основы органической химии. Т. 2. М., 1968. С. 45.
15. Brokenshire J. L., Roberts J. R., Ingold K. U. // J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. № 20. P. 7040.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
8.VII.1986

ESR-STUDY OF NITROGEN-CONTAINING RADICALS FORMED DURING PHOTOLYSIS AND RADIOLYSIS OF SOLID POLYMETHYL METHACRYLATE AND CELLULOSE TRIACETATE IN THE NITROGEN OXIDE MEDIUM

Gaponova I. S., Pariiskii G. B., Toptygin D. Ya.

Summary

Photolysis and radiolysis of solid PMMA and CTA in the nitrogen oxide medium at room temperature is shown to result in formation of three types of stable macromolecular nitrogen-containing radicals: acylalkynitroxyl, dialkynitroxyl and iminoxyl ones. Their ESR spectra are analysed and the possible ways of their formation are discussed. The relation of the nature of formed radicals with molecular dynamics of a polymer is mentioned.