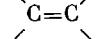


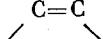
УДК 541(64+525):546.17

Т. В. Похолок, Г. Б. Парицкий, Г. О. Брагина

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ  
ДВОЙНЫХ СВЯЗЕЙ ТВЕРДОГО ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
СО СМЕСЬЮ ДВУОКИСИ И ЧЕТЫРЕХОКИСИ АЗОТА**

Методом ЭПР при комнатной температуре изучена природа и кинетика накопления макрорадикалов, образующихся при взаимодействии двуокиси азота с двойными связями предварительно фотолизованного ПММА. Впервые установлено образование в этом процессе макромолекуллярных диалкил- и ацилалкилнитроксильных радикалов. Предложен механизм, предполагающий протекание последовательных «псевдоклеточных» реакций, приводящих к образованию нитроксильных радикалов. Показано, что начальная скорость их образования пропорциональна концентрации двуокиси азота в газовой фазе, а выход на прореагировавшую

связь  больше 0,01.

Двуокись азота — одна из агрессивных составных частей атмосферы, загрязненной промышленными отходами. Она является свободным радикалом, и поэтому ее взаимодействие с полимерными материалами приводит к инициированию свободнорадикальных реакций старения [1, 2]. Двуокись азота — сравнительно малоактивный радикал, при умеренных температурах очень медленно взаимодействует со связями С—Н макромолекул. Однако она способна эффективно присоединяться к соединениям, содержащим двойные связи  с образованием радикалов

$\text{O}_2\text{N}-\overset{\cdot}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{C}'(\text{R}_1)$ . Образование таких радикалов не было зарегистрировано прямыми методами, но косвенные подтверждения их возникновения были получены в работе [3] по синтезу нитроксильных радикалов в реакции смеси  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$  со стиролом и  $\alpha$ -метилстиролом в присутствии и в отсутствие спиновой ловушки — нитрозобензола.

Получение макромолекуллярных нитроксильных радикалов недавно было описано в работе [4] при действии смеси  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$  на диеновые полимеры в растворе. В литературе, однако, нет количественных кинетических данных о закономерностях образования и превращения нитроксильных радикалов при взаимодействии олефинов со смесью  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$ , и неизвестно, могут ли такие радикалы возникать в твердых полимерах, содержащих двойные связи  , под действием двуокиси азота. Можно надеяться, что если такие радикалы будут регистрироваться, то их строение и кинетические закономерности образования позволили бы получить дополнительную информацию о специфике инициирования двуокисью азота радикальных реакций старения твердых полимерных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию методом ЭПР строения и кинетических закономерностей образования макромолекуллярных нитроксильных радикалов, возникающих при взаимодействии смеси  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$  с двойными связями  предварительно фотолизованного твердого ПММА при 293 К.

В работе использовали порошкообразный ПММА марки ЛСО-М с  $\bar{M}_n=1,2 \cdot 10^5$ , очищенный от мономера двукратным переосаждением раствора полимера в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -метанолом. Для накопления связей  $\text{C}=\text{C}$  порошок полимера помещали в широкую кварцевую ампулу и в тонком слое при постоянном перемешивании освещали в вакууме светом лампы БУФ-60 с  $\lambda=254$  нм в течение 16 ч. В этих условиях в полимере стабилизируются  $\sim 10^{-3}$  моль/кг аллильных радикалов. Их губили, впуская в откаченный после облучения образец окись азота или воздух. Специальными опытами было показано, что полученные по нитрованию результаты не зависели от способа уничтожения радикалов. Из облученных образцов получали тонкие ( $\sim 1$  мкм) пленки на подложке из оптического кварца и по их УФ-спектрам поглощения [5] определяли концентрацию образовавшихся связей  $\text{C}=\text{C}$ . Она составляла 0,3–0,4 моль/кг.  $\text{NO}_2$  получали разложением  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  по методике, описанной в работе [6], и очищали от примеси воздуха трехкратным повторением цикла замораживание – откачка газов – размораживание.

Смесь  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$  хранили в колбе, вакуумный кран которой был смазан фторированной вакуумной смазкой Kel F 90. Навески полимеров помещали в кварцевые ампулы для ЭПР-измерений, присоединенные на шлифах, смазанных смазкой Kel F 90, к колбе объемом 0,5 л. Образцы тренировали перед проведением реакции в течение 2 ч при давлении  $\sim 1,3$  Па. Затем в колбу впускали нужное количество смеси  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$ , ампулу помещали в резонатор ЭПР-спектрометра и поворотом крана впускали в ампулу с образцом смесь окислов азота. Регистрацию спектров ЭПР начинали через 1–2 мин после впуска газа. Концентрацию смеси окислов азота определяли спектрофотометрически по оптической плотности  $\text{N}_2\text{O}_4$  в газовой фазе на длинах волн  $\lambda=200$ – $300$  нм, измеренной на спектрофотометре «Specord M-40». Значение коэффициентов экстинкции  $\epsilon$   $\text{N}_2\text{O}_4$  при  $\lambda=240$  было принято, согласно данным работы [7], равным 271 л/моль·см. Величины  $\epsilon$  в области более коротких длин волн в газовой фазе при 293 К, рассчитанные как средние значения из 10–15 спектров, приведены ниже.

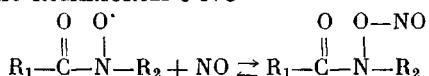
$\lambda$ , нм	200	204	208	213	217	222	227	240	250
$\epsilon$ , л/моль·см	14 050	10 870	7500	4800	2930	1720	950	271	140

Полученные нами значения  $\epsilon$  оказались близкими к величинам  $\epsilon$   $\text{N}_2\text{O}_4$ , растворенного в гексане ( $218 < \lambda < 250$  нм) [8]. Концентрацию  $\text{NO}_2$  рассчитывали по концентрации  $\text{N}_2\text{O}_4$ , используя литературное значение константы равновесия  $K_p$  реакции [9]  $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$  ( $K_p^{298}=0,0054$  моль/л,  $[\text{NO}_2]=\sqrt{K_p[\text{N}_2\text{O}_4]}$ ) и варьировали в интервале  $(0,1\text{--}2) \cdot 10^{-3}$  моль/л. Спектры ЭПР регистрировали при комнатной температуре на радиоспектрометре типа РА-100 с частотой ВЧ-модуляции 100 кГц при уровнях мощности, исключающих насыщение образующихся нитроксильных радикалов.

При взаимодействии двойных связей  $>\text{C}=\text{C}<$  ПММА со смесью  $\text{NO}_2 : \text{N}_2\text{O}_4$  наблюдали образование парамагнитных частиц, спектр ЭПР которых приведен на рис. 1. Этот сигнал представляет собой наложение двух анизотропных триплетов, характерных для нитроксильных радикалов в твердой фазе при низких частотах вращательных движений [10]. Диалкилнитроксильные макрорадикалы  $\text{R}_1-\overset{\cdot}{\underset{\parallel}{\text{N}}}-\text{R}_2$  дают анизотропный

триплет с  $(A_n'')_1=(3,2\pm 0,1)$  мТл,  $g_{\parallel}=2,0026\pm 0,0005$ , а ацилалкилнитроксильные макрорадикалы  $\text{R}_1-\overset{\cdot}{\underset{\parallel}{\text{N}}}-\text{C}-\text{R}_2$  характеризуются анизотропным

триплетом с  $(A_n'')_2=(2,1\pm 0,1)$  мТл и  $g_{\parallel}=2,0027\pm 0,0005$ . Оба эти сорта макрорадикалов наблюдали при фотолизе твердого ПММА в атмосфере  $\text{NO}$  при 383 К [11]. Однако в настоящей работе относительная концентрация  $\text{R}_1\text{R}_2\text{NO}^{\cdot}$  макрорадикалов была значительно большей. Концентрацию ацилалкилнитроксильных радикалов определяли как разность суммарной концентрации радикалов, регистрируемых в вакууме, и концентрации диалкилнитроксильных радикалов, наблюдающихся после впуска в ампулу  $\text{NO}$  (рис. 1). Эта методика основана на способности ацилалкилнитроксильных радикалов в отличие от диалкилнитроксильных радикалов образовывать непарамагнитные комплексы с  $\text{NO}$



Так, при выдерживании ПММА в смеси  $[\text{NO}_2]=0,00184$  и  $[\text{N}_2\text{O}_4]=0,00063$  моль/л в течение 178 ч суммарная концентрация нитроксильных радикалов равна 0,0012 моль/кг. Из них  $7 \cdot 10^{-4}$  моль/кг составляли

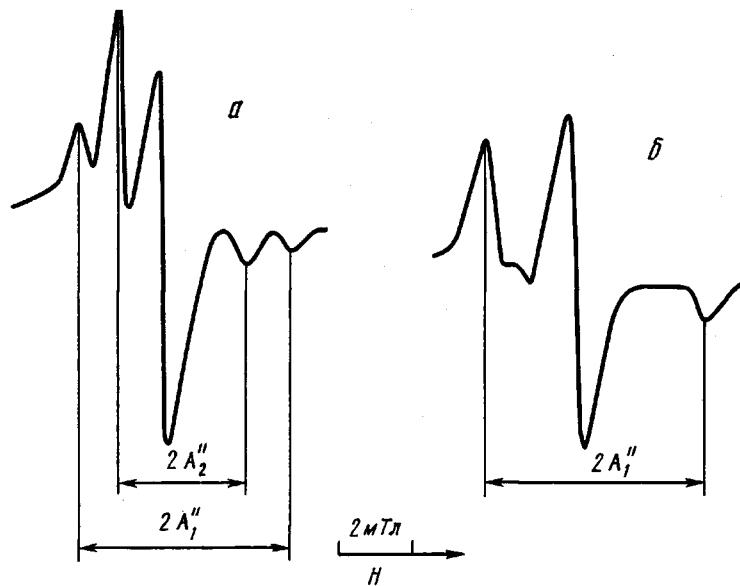
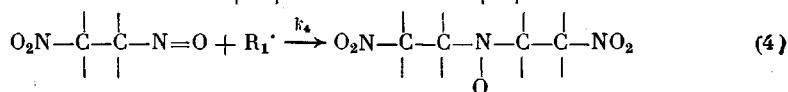
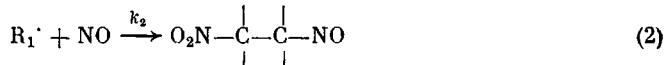


Рис. 1. Спектр ЭПР нитроксильных радикалов, образующихся в твердом ПММА, предварительно фотолизованном, в атмосфере двуокиси азота при 293 К после откачки из ампулы газовой смеси (а) и после напуска в ампулу оксида азота (б)

$R_1R_2NO^+$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/кг  $R_1(CO)NOR_2$ . На рис. 2 приведена типичная кинетическая кривая накопления нитроксильных радикалов и ее начальный участок. Видно, что образование нитроксильных радикалов происходит в первые же минуты контакта полимера с  $NO_2$ , и на кривой отсутствует период индукции. Такой вид имеют кривые накопления нитроксильных радикалов во всем интервале используемых концентраций  $NO_2$ . На рис. 3 приведена зависимость начальной скорости накопления нитроксильных радикалов в ПММА от концентрации  $NO_2$  в газовой фазе. Видно, что в пределах точности измерений начальная скорость образования радикалов пропорциональна концентрации  $NO_2$  в газовой фазе.

Процесс нитрования олефинов в жидкой фазе окислами азота и образование нитроксильных радикалов обычно описывается последовательностью реакций [3]



Анализ этой схемы показывает, что процесс образования нитроксильных радикалов автоускоренный. Такой характер реакции образования нитроксильных радикалов действительно наблюдали в работе [12] при взаимодействии растворов стирола,  $\alpha$ -метилстирола и изобутилена в бензоле со смесью  $NO$  и  $NO_2$ .

Из работ [13, 14] известно, что реакции нитрования олефинов при комнатной температуре смесью  $NO_2 : N_2O_4$  даже в газовой и жидкой фазах довольно медленны и характеризуются бимолекулярными константами скоростей порядка ( $0,01$ – $0,1$ ) л/моль·с. Такие низкие значения констант скоростей, а также тот факт, что при взаимодействии  $NO_2$  с олефинами основным процессом является не нитрование, а *цикло-транс-изомеризация*

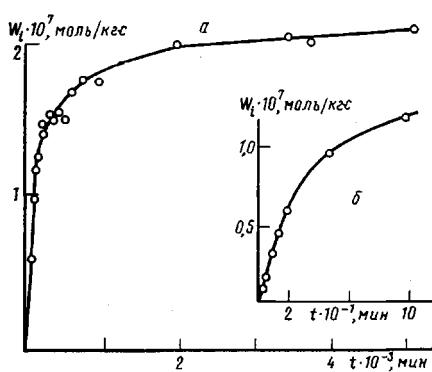


Рис. 2

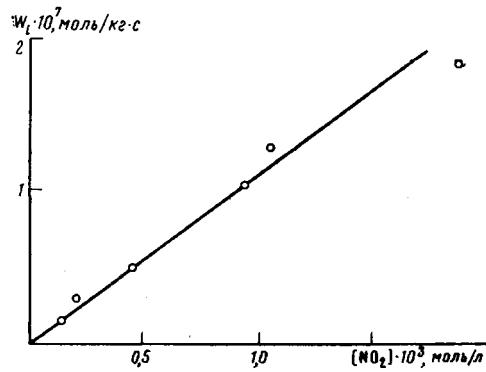


Рис. 3

Рис. 2. Кинетика накопления нитроксильных радикалов в ПММА.  $[NO_2] = 0,001$  моль/л, 293 К. На вставке показан начальный участок кривой

Рис. 3. Зависимость начальной скорости накопления нитроксильных радикалов в ПММА от концентрации  $NO_2$

непредельных соединений [15], привел исследователей к заключению, что радикалы  $R_i^\cdot$  неустойчивы и легко распадаются на  $NO_2$  и олефин, т. е. реакция (1) обратима. Равновесие в этой реакции устанавливается очень быстро, а равновесная концентрация  $[R_i^\cdot]$  очень низка, с чем и связана малая скорость суммарного процесса нитрования, хотя константа скорости реакции (3), по данным работы [14], в газовой фазе диффузионная и примерно равна  $10^9$  л/моль·с. Если реакция (1) в твердой фазе также обратима, и для синтеза нитроксильных радикалов справедлива схема реакций (1)–(4), то  $[R_i^\cdot] = k_1 [C=C][NO_2]/k_{-1}$ .

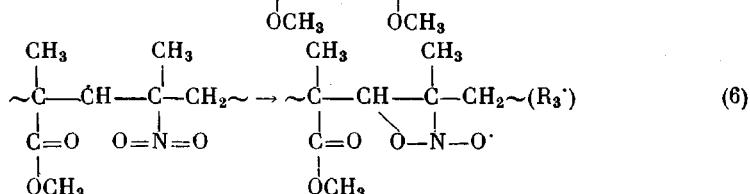
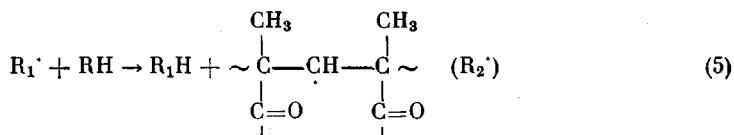
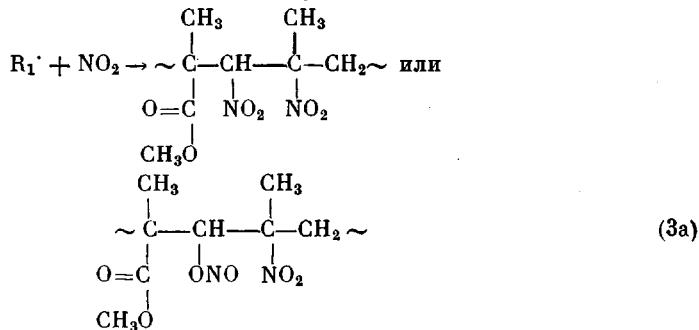
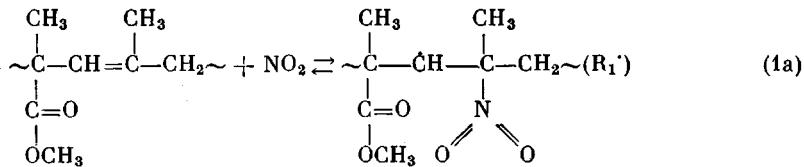
Образующиеся по реакции (1) радикалы  $R_i^\cdot$  могут вступать в конкурентные реакции (2)–(4). Эти реакции являются диффузионно контролируемыми, и их скорости определяются стадией сближения реагентов. В твердых полимерах реакция (3) должна быть доминирующей, так как ее протекание лимитируется встречей макрорадикала  $R_i^\cdot$  и низкомолекулярной частицы. Для реакции (4) необходима встреча двух макромолекуллярных частиц. Линейный участок на кривой накопления радикалов возможен лишь в том случае, если концентрация участвующих в реакции (4) спиновых ловушек за 1–2 мин достигает высокого стационарного значения, обусловленного равенством скоростей реакций (2) и (4). В твердом ПММА выполнение этого условия представляется маловероятным.

В работе [11] было показано, что при фотолизе ПММА в атмосфере окиси азота при 293 К накапливаются ацилалкилнитроксильные радикалы и практически отсутствуют диалкилнитроксильные радикалы. Этот факт свидетельствует, что в ПММА из-за низкой подвижности не происходит образования нитроксильных радикалов из случайным образом зарождающихся в объеме образца макрорадикалов и макромолекуллярных нитрозосоединений. В этих условиях синтезируются лишь макрорадикалы  $R_i(CO)NOR_2$ , в реакции синтеза которых одна из реагирующих частиц

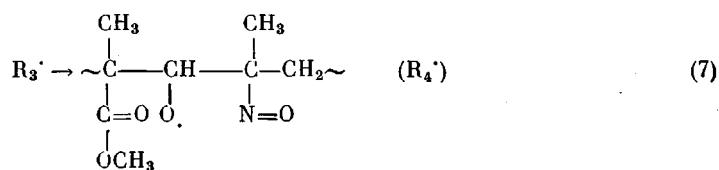
низкомолекулярная (радикал  $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}=\text{OCH}_3$  или  $\overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{N}}}=\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$ ). Диффузион-

ная подвижность этих частиц может обеспечить протекание реакции (4) в твердом ПММА. Взаимодействие же  $NO_2$  с двойной связью ПММА приводит в отличие от фотолиза полимера в атмосфере  $NO$  преимущественно к образованию диалкилнитроксильных радикалов. Отсутствие периода индукции, линейная зависимость начальной скорости накопления нитроксильных радикалов от  $[NO_2]$  и строение образующихся макромолекуллярных нитроксильных радикалов показывают, что в твердой фазе схема реакций (1)–(4) не реализуется, и нитроксильные радикалы должны возникать в результате последовательных превращений радикала  $R_i^\cdot$  с сохранением свободной валентности.

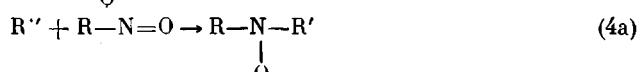
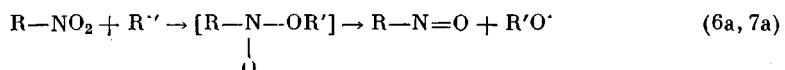
Таким образом, вся совокупность изложенных выше данных заставляет предположить, что в твердых полимерах нитроксильные радикалы образуются из радикалов  $R_1^\cdot$  в «клеточных» реакциях, и не требуется встречи случайным образом локализованных в объеме образца макрорадикалов и макромолекулярных нитрозосоединений. Мы полагаем, что из-за низкой подвижности реагентов в твердых полимерах образующийся по реакции (1) радикал  $R_1^\cdot$  наряду с конкурентными реакциями (3) и (5) может вступать в реакцию (6)



Радикал  $\text{R}_3^\cdot$  представляет собой алкоксиалкилнитроксильный радикал, который может распадаться на алкосильный радикал и нитрозосоединение [16, 17]

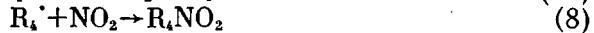


Действительно, в работе [18] было показано, что нитрозосоединения могут акцептировать свободные радикалы с образованием нитроксильных радикалов через промежуточные стадии образования и распада алкокси-алкилнитроксильных радикалов

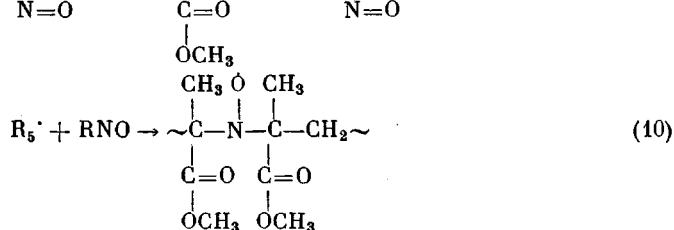
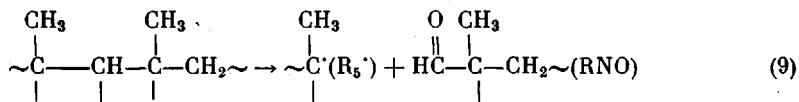


Предпочтительность такого пути образования нитрозогрупп заключается в том, что нет необходимости привлекать предположение о загрязнении исходной смеси примесью окиси азота.

Радикалы  $R_4^\cdot$  могут вступать в ряд конкурентных реакций

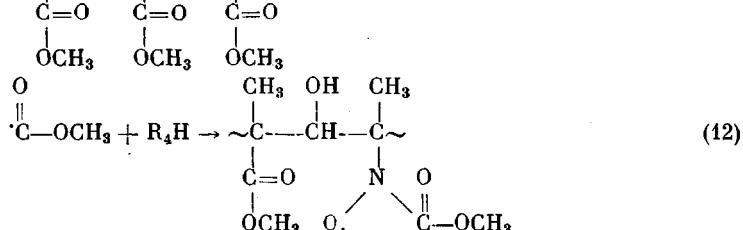
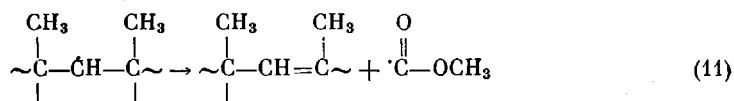


и, наконец, в реакцию распада

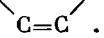


В результате процесса (10), в котором участвуют находящиеся в «клетке» макрорадикал и макромолекулярное нитрозосоединение, могут синтезироваться третичные диалкилнитроксильные макрорадикалы. Для протекания реакции могут оказаться достаточными мелкомасштабные трансляции и вращательные движения реагентов.

Образование ацилалкилнитроксильных радикалов свидетельствует о том, что в полимере происходит распад радикала  $R_2^\cdot$  с выбросом метоксикарбонильного радикала [5]



Как указывалось выше, с протеканием последовательности «псевдоклеточных» реакций синтеза нитроксильных радикалов конкурируют другие реакции активных радикалов  $R_1^\cdot$ ,  $R_2^\cdot$ ,  $R_4^\cdot$  и  $R_5^\cdot$  (взаимодействие с  $NO_2$ , реакции замещения), приводящие либо к гибели радикального состояния, либо к выходу радикалов из «клетки». Наличие этих процессов должно уменьшать выход нитроксильных радикалов на прореагировавшую связь



Действительно, нижняя граница этой величины в ПММА составляет 0,01. Синтез ацилалкилнитроксильных радикалов показывает, что из-за существенно более низкой подвижности  $NO_2$  в твердой фазе по сравнению с газовой и жидкой фазами вышедшие из «клетки» радикалы  $R_2^\cdot$  не только гибнут, взаимодействуя со второй молекулой  $NO_2$ , но и способны вступать в другие реакции, в частности реакции распада, т. е. взаимодействие  $NO_2$  с двойной связью

$\begin{array}{c} \diagup \\ C=C \\ \diagdown \end{array}$  инициирует протекание свободнорадикальных реакций старения полимера даже в тех условиях, когда неэффективно зарождение радикалов в реакции отрыва атома водорода от связи C—H молекулой  $NO_2$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ogihara // Bull. Chem. Soc. Japan. 1963. V. 36. № 1. P. 58.
2. Jellinek H. H. G., Flajzman F. // J. Polymer Sci. A-1. 1969. V. 7. № 4. P. 1153.
3. Jonkman L., Muller H., Kommandeur J. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 22. P. 5833.

4. Rockenbauer A., Györ M., Tüdös F. // Tetrahedron Letters. 1986. V. 27. № 32. P. 3763.
5. Зайцева Н. И., Погодок Т. В., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 4. С. 799.
6. Каракин Ю. В., Ангелов И. И. // Чистые химические реагенты. М., 1974. С. 21.
7. Hall T. C., Blacet F. E. // J. Chem. Soc. 1952. V. 20. № 11. P. 1745.
8. Addison C. C., Sheldon J. C. // J. Chem. Soc. 1958. № 9. P. 3142.
9. Redmond T. B., Wayland B. B. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 1626.
10. Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. // Стабильные радикалы. М., 1973. С. 349.
11. Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2667.
12. Rockenbauer A., Györ H., Tüdös F. // Tetrahedron Letters. 1986. V. 27. № 29. P. 3421.
13. Pryor W. A., Lightsey J. W., Church D. F. // J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. № 24. P. 6549.
14. Atkinson R., Aschmann S. M., Winer A. M., Pitts J. M. // Intern. J. Chem. Kinetics. 1984. V. 16. № 6. P. 697.
15. Sprung J. L., Akimoto H., Pitts J. M. // J. Amer. Chem. Soc. 1974. V. 96. P. 6549.
16. Mackor A., Wajer Th. A. J. W., Boer Th. J. de // Tetrahedron Letters. 1973. № 5. P. 385.
17. Bowman D. F., Brokenshire J. L., Gillan T., Ingold K. U. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 24. P. 6551.
18. Ahrens W., Berndt A. // Tetrahedron Letters. 1973. № 43. P. 4281.

Институт химической физики  
АН СССР

Поступила в редакцию  
23.03.88

T. V. Pokholov, G. B. Pariiskii, G. O. Bragina

**REGULARITIES OF FORMATION OF MACROMOLECULAR NITROXYL  
RADICALS AS A RESULT OF INTERACTION OF DOUBLE BONDS  
OF SOLID POLYMETHYL METHACRYLATE WITH A MIXTURE  
OF NITROGEN DIOXIDE AND TETRAOXIDE**

**S u m m a r y**

Nature and kinetics of accumulation of macroradicals formed as a result of interaction of nitrogen dioxide with double bonds of preliminary photolysed PMMA have been studied by ESR method at room temperature. The formation of macromolecular dialkyl- and acylalkyl-nitroxyl radicals was firstly shown. The mechanism including proceeding of successive «pseudocage» reactions resulting in formation of nitroxyl radicals was proposed. Initial rate of their formation was shown to be proportional to the concentration of nitrogen dioxide in the gaseous phase, while the yield per one reacted C=C bond was shown to exceed 0.01.