

УДК 541(515+64+15)

**ОБРАЗОВАНИЕ МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ИМИНОКСИЛЬНЫХ
РАДИКАЛОВ ПРИ РАДИОЛИЗЕ ФТОРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ
В АТМОСФЕРЕ ОКИСИ АЗОТА**

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

Методом ЭПР исследованы азотсодержащие радикалы, образующиеся в твердых ПТФЭ и сополимере тетрафторэтилена с гексафторпропиленом под действием γ -излучения в присутствии NO. В результате анализа спектров ЭПР порошков и ориентированных пленок полимеров сделан вывод о том, что в этих условиях образуются иминоксильные радикалы. Для ПТФЭ определены константы сверхтонкого взаимодействия с ядром азота и компоненты g -тензора. Для сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом определены изотропные параметры. Предложен механизм возникновения иминоксильных радикалов и обсуждается влияние молекулярной динамики на пути образования азотсодержащих макрорадикалов.

В работе [1] было установлено, что протекание свободнорадикальных реакций в ПММА и ТАЦ в атмосфере окиси азота приводит к появлению нитроксильных макрорадикалов. Такой процесс связан с накоплением в полимере нитрозосоединений, которые, акцептируя свободные радикалы, образуют нитроксильные макрорадикалы. Естественно, что определяющую роль в данных реакциях в твердой фазе должна играть молекулярная подвижность реагентов, которая в ПММА и ТАЦ обеспечивается диффузией низкомолекулярных радикалов или нитрозосоединений. С этой точки зрения несомненный интерес представляет исследование аналогичных процессов во фторированных полимерах, где практически отсутствует перемещение свободной валентности и образование нитроксильных радикалов маловероятно. Единственным типом нитроксильных радикалов, которые

могли бы образоваться в этих полимерах, являются радикалы $R_F-\overset{F}{\underset{|}{\text{NO}}^{\cdot}}$ возникающие при взаимодействии атомов фтора с макромолекулярными нитрозосоединениями или при акцептировании макрорадикалов фтористым нитрозилом. Нитроксильные радикалы с атомом фтора, присоединенным к азоту, весьма неустойчивы. Радикал $F_2\overset{F}{\underset{|}{\text{NO}}^{\cdot}}$ был зарегистрирован лишь при низкой температуре в матрице, радикалы $R\overset{F}{\underset{|}{\text{NO}}^{\cdot}}$ получить не удалось

несмотря на настойчивые попытки ряда исследователей [2]. Тем не менее в работе [3] авторы сообщили, что при радиолизе тефлона в атмосфере NO при комнатной температуре наблюдаются спектры ЭПР достаточно стабильных азотсодержащих радикалов $X\overset{F}{\underset{|}{\text{NO}}^{\cdot}}$, которые, по мнению авторов, образовывались путем присоединения NO к возникающим в ходе радиолиза молекулярным фрагментам или ионам с четным числом электронов.

Использовали промышленные ПТФЭ и сополимер тетрафторэтилена (ТФЭ) с гексафторпропиленом (ГФП) в виде порошков (удельная поверхность 10–15 м²/г) и пленок (толщина ~100 мкм). Сополимер ТФЭ с ГФП содержал 16 вес.% гексафторпропиленовых групп. Преимущественное ориентирование макромолекул достигали, вытягивая пленки при комнатной температуре до 3–3,5-кратного увеличения длины. Окись азота готовили по стандартной методике [4]. Давление NO в образцах во время радиолиза составляло 150–500 мм рт. ст. γ -Облучение проводили на источнике ⁶⁰Со дозой ~10⁵ Дж/кг при 25°. Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре РА-100 при 25–180°.

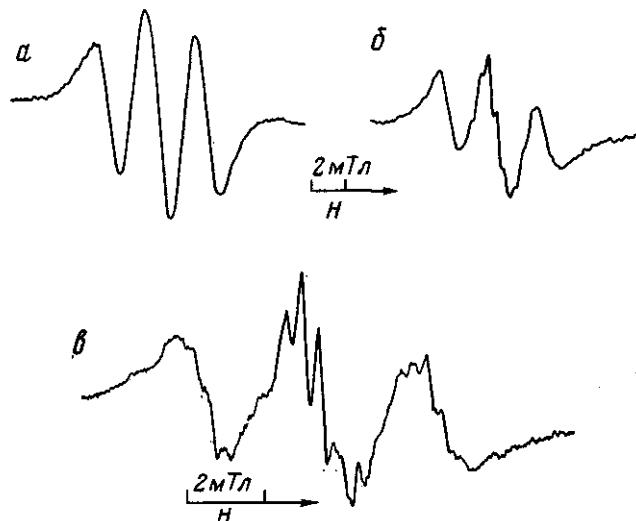


Рис. 1. Спектры ЭПР порошкообразного ПТФЭ, γ -облученного в атмосфере окиси азота. Условия регистрации спектров: *а* – в присутствии NO , 25° , амплитуда высокочастотной модуляции $0,3 \text{ мТл}$; *б* – вакуум, 25° , амплитуда модуляции $0,12 \text{ мТл}$; *в* – вакуум, 90° , амплитуда модуляции $0,05 \text{ мТл}$

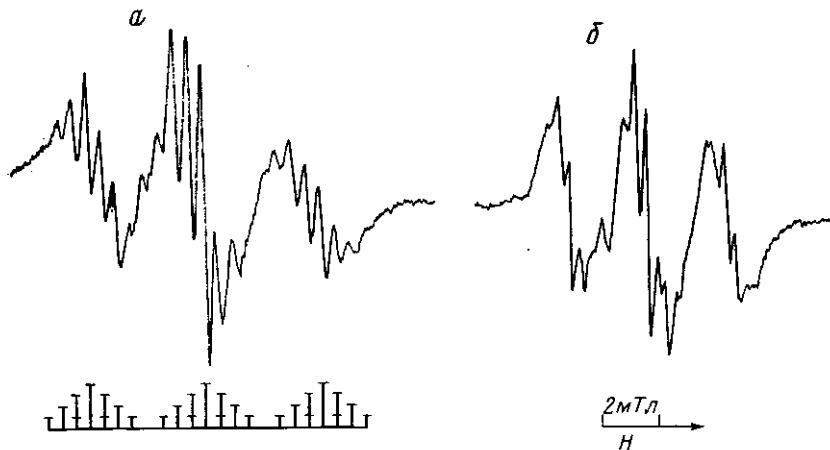


Рис. 2. Спектры ЭПР в ориентированных пленках ПТФЭ, γ -облученных в атмосфере NO , $\alpha=0$ (*а*) и 90° (*б*)

После облучения ПТФЭ в атмосфере окиси азота наблюдается спектр ЭПР, приведенный на рис. 1, *а* (регистрация спектра образцов в атмосфере NO , амплитуда высокочастотной модуляции $0,3 \text{ мТл}$, температура 25°). Он представляет собой триплет с соотношением амплитуд компонент, близким к $1:1:1$, расщеплением между компонентами $2,8 \text{ мТл}$ и g -фактором $\approx 2,0040$ и практически совпадает с сигналом, описанным в работе [3]. В спектрах ЭПР, зарегистрированных при амплитуде высокочастотной модуляции $\leqslant 0,1 \text{ мТл}$, наблюдается дополнительное расщепление центральной компоненты триплета. После вакуумирования образца интенсивность сигнала возрастает в 3–4 раза и дополнительная сверхтонкая структура (СТС) проявляется более четко (рис. 1, *б*).

Образовавшиеся радикалы не взаимодействуют с кислородом и термически устойчивы по крайней мере до 150° . Увеличение интенсивности сигнала при удалении окиси азота свидетельствует об образовании сравнительно слабых непарамагнитных комплексов полученных радикалов с NO . Такие сигналы наблюдаются только в том случае, если γ -облучение проводится в атмосфере NO , и, несомненно, обусловлены сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с ядром ^{14}N . При регистрации спектров ЭПР при 90° и выше происходит сужение компонент сигнала и

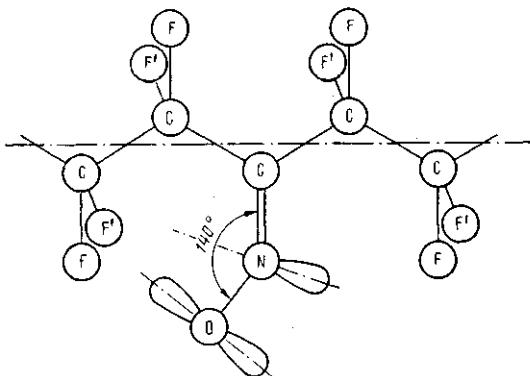


Рис. 3. Структура иминоксильного радикала в ПТФЭ

отчетливо проявляется дополнительная СТС, связанная с взаимодействием неспаренного электрона с ядрами фтора, при этом заметна некоторая анизотропия спектра ЭПР (рис. 1, в). Температурные изменения формы сигнала полностью обратимы.

Анализ анизотропных спектров ЭПР поликристаллических образцов, как правило, сложен и неоднозначен, поэтому были проведены опыты на ориентированных пленках ПТФЭ. В неориентированных пленках спектр ЭПР совпадал с сигналом порошкообразных образцов. На рис. 2 представлены спектры ориентированных пленок ПТФЭ, γ -облученных при комнатной температуре в атмосфере NO в случае, когда $\alpha=0^\circ$ (рис. 2, а) и $\alpha=90^\circ$ (рис. 2, б) (α — угол между направлением магнитного поля и осью вытяжки образца). Наблюдающийся при $\alpha=0^\circ$ спектр представляет собой тройлет ($A_N=4,1\pm0,1$ мТл) септетов ($A_F=0,5\pm0,1$ мТл) с $g=2,0029\pm0,0005$. Этот спектр может быть обусловлен иминоксильными радикалами $N-O^-$.

$\sim CF_2-C-CF_2\sim$, в которых неспаренный электрон взаимодействует с ядром азота и четырьмя попарно магнитно-эквивалентными ядрами фтора со сверхтонким расщеплением на них $1,0\pm0,1$ и $0,5\pm0,1$ мТл. В иминоксильных радикалах парамагнитный фрагмент плоский, угол СНО составляет $\sim 140^\circ$, а ось облака неспаренного электрона атома азота лежит в узловой плоскости π -системы связи $C=N$ и направлена по биссектрисе угла СНО [5].

Таким образом, для иминоксильных радикалов в ПТФЭ угол между осью неспаренного электрона и осью макромолекулы не превышает 20° (рис. 3), поэтому получающиеся при $\alpha=0^\circ$ величины A - и g -тензоров должны быть близки к величинам A_{zz} и g_{zz} . Действительно, полученные нами параметры близки к аналогичным величинам для низкомолекулярных водородсодержащих иминоксильных радикалов в твердой фазе [5]. Если считать для простоты анализа, что ось неспаренного электрона параллельна оси макромолекулы (это предположение приводит к ошибке в определении констант сверхтонкого взаимодействия (СТВ) на 10–15 %), то при $\alpha=90^\circ$ магнитное поле будет параллельно плоскости xy . В этом случае вклад z -компоненты будет примерно равен нулю, а вклады x - и y -компоненты g - и СТВ-тензоров случайным образом распределены в плоскости. Из рис. 2, б можно оценить величины $A_{xx}A_{yy}=2,7\pm0,3$ мТл, $g_{xx}=2,0067\pm0,0005$ и $g_{yy}=2,0044\pm0,0005$. Используя полученные величины, можно оценить параметры изотропного спектра ЭПР этих радикалов:

$$a_N = \frac{A_{xx} + A_{yy} + A_{zz}}{3} = 3,2 \pm 0,3 \text{ мТл и}$$

$$g_{изо} = \frac{g_{xx} + g_{yy} + g_{zz}}{3} = 2,0047 \pm 0,0005.$$

Оцененные параметры близки к значениям этих величин для изотропных спектров ЭПР водородсодержащих низкомолекулярных иминоксильных радикалов. На рис. 2, б видно дополнительное мультиплетное сверхтонкое

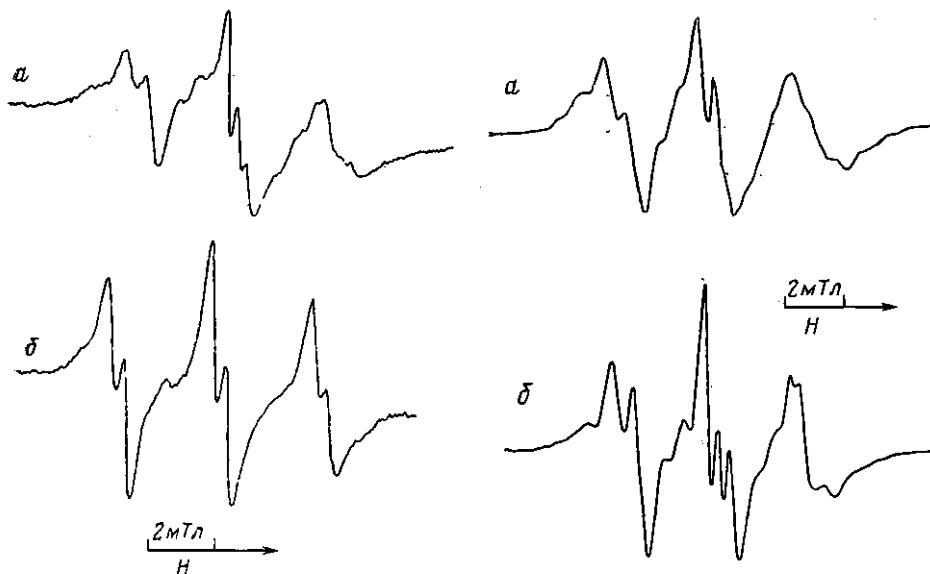


Рис. 4. Спектры ЭПР порошка сополимера ТФЭ с ГФП, γ -облученного в атмосфере NO. Спектры регистрировали при 25 (а) и 180° (б)

Рис. 5. Спектры ЭПР в ориентированных пленках сополимера ТФЭ с ГФП, γ -облученных в NO. $\alpha=0$ (а) и 90° (б)

расщепление компонент азотных триплетов на атомах фтора, однако для более тщательного анализа спектров ЭПР при этой ориентации необходимо моделирование сигналов на ЭВМ. Обычно при анализе спектров полимерных радикалов используют данные, полученные на модельных низкомолекулярных соединениях. К сожалению, в литературе не имеется сведений о спектрах ЭПР фторированных низкомолекулярных иминоксильных радикалов.

Аналогичные опыты были проведены на сополимере ТФЭ с ГФП. После облучения порошка сополимера в атмосфере NO наблюдается очень слабый спектр ЭПР, который резко возрастает при вакуумировании образца (рис. 4, а). Как и в ПТФЭ, образующиеся радикалы устойчивы до 180° и не окисляются O₂. Зарегистрированный спектр ЭПР состоит из трех групп линий с расстояниями между группами около 3,0 мТл. По-видимому, это расщепление обусловлено взаимодействием неспаренного электрона иминоксильного радикала с ядром азота. Наблюдающийся спектр, как и в ПТФЭ, является анизотропным, что отчетливо видно при исследовании ориентированных пленок полимера (рис. 5). Проведенный анализ ориентационной зависимости спектров вытянутых пленок сополимера показывает, что ни одно из направлений главных осей тензора СТВ в этих радикалах не совпадает с осью макромолекулы. В данном случае не удается провести упрощенного анализа и однозначно установить химическое строение образующихся иминоксильных макрорадикалов. В порошкообразных образцах при 180° анизотропия спектра ЭПР частично усредняется и видно, что сигнал представляет собой триплет дублетов с $g=2,0040 \pm 0,0005$, расщеплением в триплете ~3,0 мТл и дублетным расщеплением на ядре фтора ~0,65 мТл (рис. 4, б). Не исключено, что иминоксильными радикалами, обладающими

'O—N
 такими спектрами ЭПР, могут быть радикалы $\sim CF_2—CF=N—O'$ или $\begin{array}{c} || \\ CF \\ | \end{array}$,
 $\sim CF_2—CF—CF_2\sim$

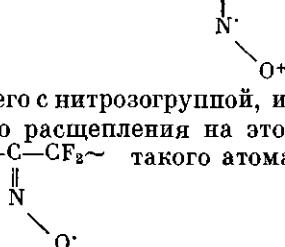
в которых неспаренный электрон взаимодействует с одним атомом фтора у связанного с азотом атома углерода.

При радиолизе полимеров в атмосфере NO в принципе могут образовываться другие азотсодержащие радикалы, но анализ их химических свойств и спектров ЭПР позволяет исключить необходимость их рассмотрения. В настоящее время имеется мало данных по спектрам ЭПР фторированных азотсодержащих радикалов в твердой фазе, поэтому мы в основ-

ном сравнивали величины изотропных констант СТВ с ядром азота в этих радикалах с оцененными в настоящей работе a_N .

Перфтордиалкилнитроксильные радикалы характеризуются существенно меньшими константами расщепления на ядре азота: $a_N = 0,9 - 1,1$ мТл [2, 6, 7]. Алкоксипалкилнитроксильные радикалы обладают большой константой расщепления $a_N = 2,1 - 2,3$ мТл [2], однако эти радикалы как правило термически неустойчивы [8, 9] в отличие от наблюдавшихся нами радикалов. Образование аминильных радикалов $R_F-N-O-R_F$ можно исключить на основании малой величины их a_N (1,1 - 1,4 мТл) [5, 10] и вследствие того, что они должны легко окисляться кислородом [11].

По мнению авторов работы [12], катион-радикалы нитрозосоединений $R\dot{N}O^+$ структурно аналогичны иминоксильным радикалам и характеризуются теми же главными значениями g - и СТВ-тензоров. Однако в ПТФЭ катион-радикал нитрозосоединения $\sim CF_2-CF-CF_2 \sim$ содержит атом фтора



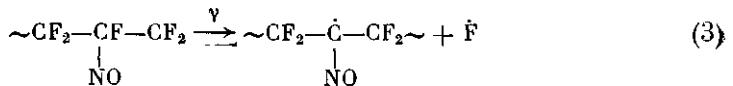
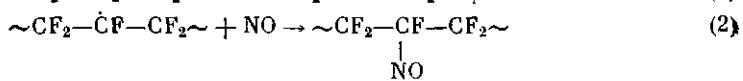
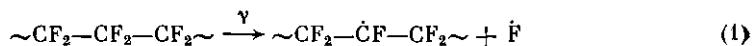
у атома углерода, соседнего с нитрозогруппой, и следовало бы ожидать дополнительного дублетного расщепления на этом атоме фтора. В иминоксильном радикале $\sim CF_2-C-CF_2 \sim$ такого атома фтора не существует. От-

сутствие дублетного расщепления в ПТФЭ и высокая термическая устойчивость изучаемых радикалов свидетельствует в пользу иминоксильной структуры.

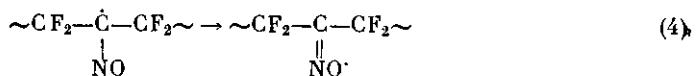
Приведенный выше анализ спектров ЭПР возможных азотсодержащих радикалов подтверждает вывод о том, что наблюдаемые при облучении фторированных полимеров в атмосфере NO радикалы действительно являются иминоксильными.

Известно [13], что при γ -облучении ПТФЭ в вакууме при 25° образуются в основном срединные макрорадикалы $\sim CF_2-\dot{C}F-CF_2 \sim$, выход концевых радикалов примерно на порядок меньше. В атмосфере окси азота срединные макрорадикалы превращаются в срединные нитрозосо-

NO
единения $\sim CF_2-CF-CF_2 \sim$. В ходе радиолиза происходит, вероятно, отрыв атома фтора от атома углерода, связанного с группой NO . В литературе высказывалось предположение, что введение в ПТФЭ группы NO ослабляет связь $C-F$ у α -атома углерода [14], в результате чего под действием облучения могут образовываться нитрозоалкильные радикалы



Образующиеся в реакции (3) радикалы легко изомеризуются в иминоксильные [15]



Именно такие радикалы зарегистрированы методом ЭПР в настоящей работе.

При γ -радиолизе сополимера ТФЭ с ГФП в вакууме при 25° образуется смесь алкильных макрорадикалов, причем на начальных стадиях радиолиза преобладают концевые радикалы $\sim CF_2-\dot{C}F_2$ [16]. Таким образом, состав возникающих в сополимере в атмосфере NO нитрозосоединений и образующихся из них иминоксильных радикалов иной, чем в ПТФЭ.

Предложенные реакции образования иминоксильных макрорадикалов, по-видимому, не являются специфичными лишь для фторированных полимеров, они могут протекать и в водородсодержащих макромолекулах. Однако относительный выход нитроксильных и иминоксильных радикалов будет определяться целым рядом факторов: подвижностью образующихся радикалов и нитрозосоединений, скоростью изомеризации нитрозосоединений в оксимы, реакционной способностью образующихся иминоксильных радикалов в реакциях замещения и т. п. Можно ожидать, в частности, что иминоксильные радикалы будут образовываться в кристаллических областях аморфно-кристаллических карбоцепных полимеров. В изученных в настоящей работе фторированных полимерах иминоксильные радикалы являются единственными радикальными продуктами их радиолиза в атмосфере NO, поскольку подвижность в них макрорадикалов сильно ограничена и отсутствуют процессы изомеризации нитрозосоединений в оксимы.

Перфторнитроксильные радикалы довольно подробно исследуются в последние 20 лет, а перфториминоксильные радикалы, насколько нам известно, идентифицированы в настоящей работе впервые. Для иминоксильных макрорадикалов во фторированных полимерах характерны малая ширина компонент СТС ($\Delta H_{\nu} \sim 0,2 - 0,25$ мТл) и резкая температурная зависимость формы их спектров. Поэтому они представляются перспективными спиновыми метками, но для их использования в качестве меток необходимо подробное радиоспектроскопическое исследование их низкомолекулярных аналогов как в жидкой, так и в твердой фазах.

ЛИТЕРАТУРА

- Гапонова И. С., Парицкий Г. Б., Топтыгин Д. Я. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 262.
- Джанзен Э. Г. // Успехи химии. 1974. Т. 43. № 12. С. 2247.
- Rexroad H. N., Gordy W. // J. Chem. Phys. 1959. V. 30. № 2. P. 399.
- Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические реактивы. М., 1955. С. 17.
- Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М., 1973. С. 199. 206.
- Faucitano A., Buttafava A., Martinotti F., Caporiccio G., Viola C. T. // J. Fluorine Chem. 1985. V. 29. № 1/2. P. 211.
- Zhao C-X., Jiang X-K., Chen G-F., Qu Y-L., Wang X-S., Lu J-Y. // J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. № 11. P. 3132.
- Mackor A., Wajer Th. A., de Boer Th. J. // Tetrahedron Letters. 1967. № 5. P. 385.
- Bowman D. F., Brokenshire J. L., Gillan T., Ingold K. U. // J. Amer. Chem. Soc. 1971. V. 93. № 24. P. 6551.
- Ranby B., Rabek J. F. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin; Heidelberg; N. Y., 1977. P. 304.
- Faucitano A., Buttafava A., Marhinotti F., Bortolus P. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 6. P. 1187.
- Mishra S. P., Symons M. C. R., Tattershall B. W. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1975. V. 71. № 8. P. 1772.
- Steigl S., Hedgpeth H. // J. Chem. Phys. 1967. V. 46. № 10. P. 3904.
- Лебедев Я. С., Цветков Ю. Д., Воеводский В. В. // Оптика и спектроскопия. 1960. Т. 8. № 6. С. 811.
- Forrester A., Sadd J. S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. II. 1982. № 10. P. 1273.
- Iwasaki M., Torijama K., Sawaki T., Inoue M. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. № 2. P. 554.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
17.XII.1987

FORMATION OF MACROMOLECULAR IMINOXYL RADICALS IN THE COURSE OF RADIOLYSIS OF FLUORINATED POLYMERS IN NITROGEN OXIDE MEDIUM

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

Summary

Nitrogen-containing radicals formed in solid PTFE and in copolymer of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene under the action of γ -irradiation in the presence of NO have been studied by ESR method. As a result of analysis of ESR spectra of polymers powders and oriented films the formation of iminoyl radicals in these conditions is concluded. For PTFE the constants of superfine interaction with the nitrogen nucleus and g-tensor components have been determined. For copolymer of tetrafluoroethylene with hexafluoropropylene the isotropic parameters have been found. The mechanism of arising of iminoyl radicals is proposed and the effect of molecular dynamics on the ways of formation of nitrogen-containing macroradicals is discussed.