

УДК 541(515+64):543.422.25

СПЕКТРЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА МАКРОРАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИКАПРОАМИДЕ¹

© 1994 г. Н. Г. Квачадзе, Э. Е. Томашевский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
194021 Санкт-Петербург, ул. Политехническая, 26

Поступила в редакцию 15.12.93 г.

Зарегистрированы спектры двойного электронно-ядерного резонанса срединных радикалов, созданных облучением одноосно- и двухосноориентированных образцов поликапроамида. По положению линии в спектрах двойного электронно-ядерного резонанса определены константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с различными протонами в макрорадикале $-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Установлено, что протоны β -метиленовой группы являются магнитно неэквивалентными и, следовательно, плоскость углеродного скелета радикала оказывается скрученной. Отклонение от конформации идеального *транс*-зигзага соответствует повороту вокруг $C_\alpha-C_\beta$ -связи на угол 11°. Определены главные значения тензора сверхтонкого взаимодействия для α -протона и оценена угловая разориентация радикалов относительно оси вытяжки полимера. Предполагается, что в облученном капроне образуются радикалы, различающиеся по стереоконфигурации амидной части радикала.

Образование свободных радикалов в полимерах ранее исследовалось главным образом методом ЭПР-спектроскопии [1, 2]. Было установлено, что при комнатной температуре в поликапроамиде стабилизируются срединные радикалы вида [3, 4] $-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. В настоящей работе для детального изучения срединных макрорадикалов в ориентированном поликапроамиде был использован метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР).

Спектры ДЭЯР радикалов в неориентированных облученных полимерах впервые были получены в работе [5]. Хорошее разрешение спектров показало перспективность использования ДЭЯР в исследованиях полимеров.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Радикалы генерировали путем рентгеновского облучения одноосно- и двухосноориентированных образцов капрона. Облучение проводили при комнатной температуре в течение 1 - 2 ч. Поглощенная доза не превышала 50 кДж/кг. Одноосноориентированные образцы диаметром 1 мм имели степень вытяжки около 5. Для получения двухосной ориентации ориентированные лески сжимали при комнатной температуре, а затем прогревали при 190°C в течение 20 мин. Максимальная степень сжатия образцов не превышала 3.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-5236).

Регистрацию ДЭЯР осуществляли на лабораторном спектрометре [6], построенном на базе ЭПР-спектрометра, работающего на микроволновой частоте 35 ГГц. Радиочастотное магнитное поле, необходимое для возбуждения ядерного магнитного резонанса, создавали с помощью одновиткового контура, помещенного в объемный резонатор.

Спектры ДЭЯР регистрировали путем сканирования по радиочастоте в диапазоне 45 - 120 МГц при фиксированной настройке на максимум производной крайней компоненты спектра ЭПР по магнитному полю и насыщающем уровне мощности СВЧ, поступающей в объемный резонатор. Измерения вели при -100 ... -150°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны обычные спектры ЭПР радикалов в облученном капроне, записанные при различных положениях ориентированного образца в магнитном поле спектрометра. Здесь L - ось ориентационной вытяжки, l - ось поперечной ориентации, H - направление магнитного поля. СТС спектров обусловлена взаимодействием неспаренного электрона с тремя протонами, находящимися в α - и β -положениях. Взаимодействие с другими протонами и ядром атома азота не разрешается и приводит к уширению компонент спектра ЭПР. Изменение числа компонент спектра и соотношения их интенсивностей (квадруплет при $L \parallel H$, квинтет при $L \perp H$ и $l \perp H$, триплет с дублетной подструктурой при $L \perp H$ и $l \parallel H$) обусловлено изменением величины дублетного

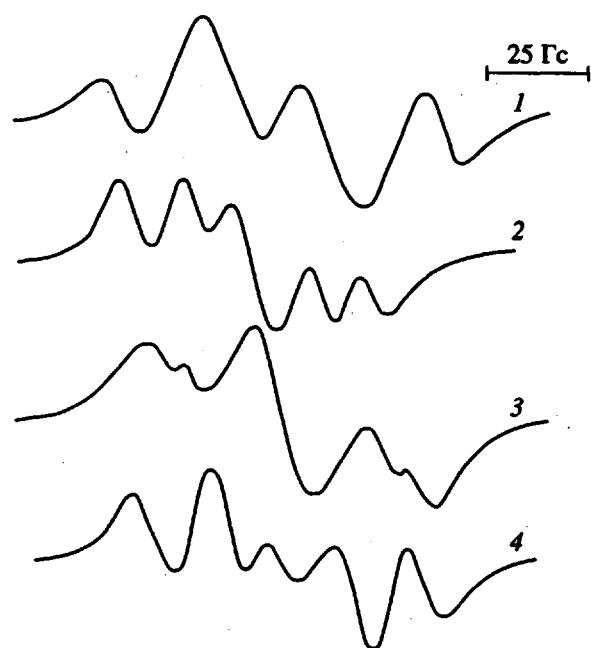


Рис. 1. Спектры ЭПР радикалов в ориентированном поликапроамиде. Ориентация образца в магнитном поле: 1 — $L \parallel H$; 2 — $L \perp H$; 3 — $L \perp H$, $I \parallel H$, 4 — $L \perp H$, $I \perp H$.

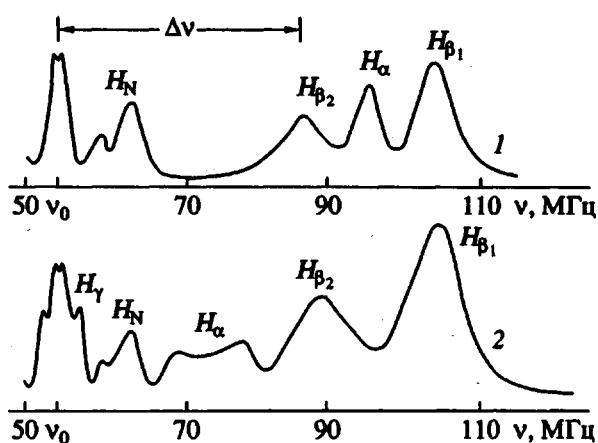


Рис. 2. Спектры ДЭЯР радикалов в одноосно-ориентированном поликапроамиде. Ориентация образца в магнитном поле: 1 — $L \parallel H$, 2 — $L \perp H$.

расщепления от α -протона радикала. В положении, когда $L \parallel H$, α - и β -протоны представляются магнитно эквивалентными [4]. Однако более детальный анализ спектров ЭПР выявляет наличие некоторой неэквивалентности β -протонов [7, 8].

На рис. 2 показаны спектры двойного электронопротонного резонанса макрорадикалов в одноосноориентированном капроне. Спектральное разрешение здесь существенно лучше. Отчетливо разделяются полосы резонансного поглощения от α и двух магнитно неэквивалентных

протонов β -метиленовой группы. Кроме того, в спектре имеются линии поглощения от протона при атоме азота, от протонов γ -метиленовой группы и более удаленных протонов, обусловливающих поглощение в области свободного протонного резонанса v_0 .

Ширина полос ДЭЯР радикалов в капроне, измеренная на уровне полувысоты сигнала ДЭЯР, составляет несколько мегагерц. Это намного меньше, чем ширина линий в спектрах ЭПР, но существенно больше ширины линий ДЭЯР облученных монокристаллов органических соединений [9]. Проведенные нами измерения спектров ДЭЯР радикалов в облученных монокристаллах ϵ -капролактама показали, что ширина линий ДЭЯР для α - и β -протонов составляет 0.1 — 0.2 МГц. Относительно большая ширина полос ДЭЯР полимерных радикалов связана с неупорядоченностью в расположении радикалов.

Спектр двойного резонанса можно рассматривать как записанный по изменению сигнала ЭПР спектр магнитного резонанса ядер, оказавшихся в окрестности неспаренного электрона радикала. Смещение резонансной частоты Δv относительно частоты свободного ЯМР характеризует сверхтонкое взаимодействие (СТВ) ядра с неспаренным электроном радикала. Использование ориентированных образцов позволяет разделить изотропную a и анизотропную b компоненты СТВ ($|a + b| = 2\Delta v$).

Наиболее сильная анизотропия СТВ характерна для α -протона. На рис. 3 показаны спектры ДЭЯР α -протона радикала для одноосно- и двуосноориентированного капрона. Спектры двуосноориентированных образцов, записанные при расположении оси вытяжки полимера поперек магнитного поля, отличаются от аналогичного спектра одноосноориентированного образца. Интенсивность сигнала здесь выше, а ширина резонансной полосы уже. При расположении плоскости двуосноориентированного образца вдоль магнитного поля полоса стягивается к низкочастотному краю, при поперечном расположении — к высокочастотному. Эти изменения связаны с анизотропией СТВ α -протона и характеризуют ориентацию полимера относительно поперечной оси.

Тензор СТВ для α -протона

Спектры ДЭЯР ориентированных образцов дают возможность определить главные значения тензора СТВ α -протона радикала. Анизотропная компонента СТВ определяется ориентацией главных осей тензора СТВ относительно магнитного поля

$$b = B_x \cos^2 \alpha + B_y \cos^2 \beta + B_z \cos^2 \gamma.$$

Здесь B_x, B_y, B_z — главные значения тензора анизотропного сверхтонкого взаимодействия (АСТВ) α -протона, направленные соответственно вдоль $C_\alpha-H_\alpha$ -связи, вдоль $2p$ -орбитали неспаренного

электрона и вдоль оси углеродного скелета, α , β , γ – углы между направлением главных осей тензора (x , y , z) и магнитным полем. Естественно предположить, что в полимере имеется некоторое количество радикалов, идеально ориентированных вдоль осей ориентации, когда $z \parallel L$ и $x \parallel l$. Такими радикалами будут определяться границы спектров ДЭЯР. Положение граничных резонансных частот v_1 , v_2 , v_3 в спектрах ДЭЯР должно соответствовать условиям: $b_1 = B_x$ при $L \perp H$ и $l \parallel H$; $b_2 = B_y$ при $L \perp H$ и $l \perp H$; $b_3 = B_z$ при $L \parallel H$. Крутизна склонов линий двойного резонанса макрорадикалов в полимере значительно меньше, чем в монокристалле, что связано с отсутствием идеальности в ориентации радикалов. В связи с этим определение граничных частот v_1 и v_3 было произведено путем линейной экстраполяции центрального участка соответствующих склонов полос к базовой линии, а оценка частоты v_2 – путем экстраполяции до уровня вершины резонансной полосы. Определенные таким образом значения частот оказались соответственно равными 66.3; 78.7 и 96.7 МГц, а их среднее значение $\bar{v} = 80.57$ МГц при величине $v_0 = 54.3$ МГц. Изотропная компонента тензора СТВ с учетом ее знака для α -протона равна

$$A(\alpha) = -2(\bar{v} - v_0) = -52.5 \text{ МГц},$$

главные значения тензора АСТВ при низкой температуре составляют $B_x = +28.5$, $B_y = +3.8$, $B_z = -32.3$ МГц. Из сравнения с теоретическими значениями компонент тензора АСТВ для радикала $-\dot{\text{C}}\text{H}-$ [10] следует, что плотность ρ_c неспаренного электрона на C_α атоме в радикале $-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-$ равна 0.75.

Полученные главные значения тензора АСТВ для α -протона дают возможность по контуру резонансных полос оценить качество угловой ориентации радикалов в полимере. Пологий характер обоих склонов полосы резонансного поглощения при $L \perp H$ означает, что имеет место как внутриплоскостная, так и внеплоскостная разориентация радикалов. При отклонении оси z радикала от оси ориентационной вытяжки L на угол γ_x в плоскости углеродного скелета z - и x -компоненты тензора АСТВ отличаются от главных значений на величину

$$\Delta b_z = (B_z - B_x) \sin^2 \gamma_x = -\Delta b_x.$$

При наклоне плоскости радикала на угол γ_y относительно оси L z - и y -компоненты тензора изменяются на величину

$$\Delta b_z = (B_z - B_y) \sin^2 \gamma_y = -\Delta b_y.$$

Из полученных данных следует, что средний угол разориентации радикалов в капроне, соответствующий положению максимума полосы погло-

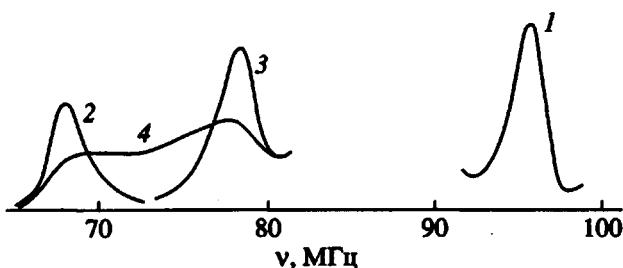


Рис. 3. Спектры ДЭЯР α -протона в радикале двусосно- (1-3) и одноосноориентированного полимера (4). 1 – $L \parallel H$; 2 – $L \perp H$, $l \parallel H$; 3 – $L \perp H$, $l \perp H$; 4 – $L \perp H$.

щения при $L \parallel H$, лежит в пределах $12^\circ - 17^\circ$ по отношению к оси вытяжки полимера.

Протоны β -метиленовой группы

Магнитная неэквивалентность протонов β -метиленовой группы, явно обнаруживаемая по спектрам ДЭЯР, означает, что атом углерода C_γ не лежит в плоскости радикального центра, образованного атомами C_β , C_α и N . Отклонение от идеально плоской *транс*-конфигурации углеродного скелета радикала было оценено в предположении, что константы изотропного СТВ для β -протонов описываются уравнением

$$a_\beta = A_\beta \cos^2 \theta,$$

где θ – угол между осью $2p$ -орбитали неспаренного электрона и проекцией связи $C_\beta-\text{H}_\beta$ на плоскость, перпендикулярную связи $C_\alpha-C_\beta$.

В полимерных молекулах структура метиленовых групп несколько отличается от тетраэдрической: углы $\angle \text{CCC} = 112^\circ$ и $\angle \text{HCH} = 106^\circ$, а двугранный угол между плоскостями $C_\alpha C_\beta \text{H}_\beta$, и $C_\alpha C_\beta \text{H}_\alpha$ равен 116° . Следовательно, $\theta_{1,2} = 32 \pm \varphi$ (φ – изменение угла внутреннего вращения вокруг $C_\alpha-C_\beta$ -связи). Найденным при низкой температуре значениям a_{β_1} и a_{β_2} соответствует угол закручивания φ , в среднем равный 11° .

Изменение стереоконфигурации углеродного скелета вызвано изменением электронного строения и локальной геометрии вследствие отрыва атома водорода. Можно полагать, что наиболее существенным обстоятельством является увеличение валентного угла $\text{NC}_\alpha \text{C}_\beta$ от 112° до 120° , что должно было бы привести к изгибу углеродного остова в плоскости полимерной цепи. В полимерной матрице такой изгиб невозможен, поэтому возникновение более легкой торсионной деформации в макрорадикале можно рассматривать как компенсацию нереализованного изгиба.

Анизотропная компонента СТВ для β -протонов невелика, изменение ориентации образца в магнитном поле приводит к смещению резонанс-

ной полосы в спектре ДЭЯР на несколько мега-герц. Главные значения тензора АСТВ β -протонов для радикалов в органическом монокристалле [11] равны $B_1 = +8$, $B_2 = -1$, $B_3 = -7$ МГц, а ось положительного главного значения B_1 проходит практически вдоль направления $C_\alpha-H_\beta$. Нами была произведена оценка ширины полосы двойного резонанса для случая параллельной ориентации образца в магнитном поле с использованием указанных значений тензора АСТВ и данных по угловой разориентации радикалов, полученных по спектрам α -протона.

Оказалось, что измеренные на опыте контуры полос ДЭЯР β -протонов являются более широкими, чем можно было ожидать с учетом анизотропии СТВ и степени угловой разориентации радикалов в капроне. Отсюда следует, что в облученном полимере имеется набор макрорадикалов, различающихся по конформационному строению.

Группа NH

Резонансная полоса с двумя максимумами в области частот 58 - 64 МГц принадлежит, по нашему мнению, ядру атома водорода, связанному с азотом. Наблюдаемый двухкомпонентный спектр с расщеплением в 11 и 18 МГц можно объяснить различием в стереоконфигурации амидного фрагмента радикалов, стабилизирующихся в облученном полимере.

В случае плоского фрагмента изотропное СТВ неспаренного электрона с протоном при азоте минимально и обусловлено возникновением спиновой плотности на $2p$ -орбитали атома азота с последующей спиновой поляризацией связи N-H. В деформированном неплоском радикале, где атом H_N не лежит в плоскости NC_αC_β, изотропная компонента должна быть больше из-за дополнительного перекрывания орбитали неспаренного электрона с орбиталью связи N-H. Возникновение внеплоскостной деформации амидной части макрорадикалов вполне вероятно вследствие не-

копланарного расположения полимерных цепей, связанных водородными связями. Величина этой деформации должна зависеть от особенностей строения кристаллитов в полиамидах.

Нами была предпринята попытка зарегистрировать ДЭЯР от ядер атомов азота. С этой целью проводили измерения в диапазоне радиочастот, лежащем вблизи частоты свободного азотного ЯМР (~3.8 МГц). Нечетко регистрируемый сигнал ^{14}N ДЭЯР обнаружен в интервале 7 - 12 МГц. Однако надежные данные о спектре ДЭЯР ядер азота получить не удалось, поскольку в этом же диапазоне радиочастот оказалась интенсивная низкочастотная компонента ($0.5a_{\beta_1} - v_0$) полосы двойного резонанса от протона β -метиленовой группы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия, 1972. С. 480.
- Милинчук В.К., Клинишонт С.Я., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
- Бродский А.И., Фоменко А.С., Абрамова Т.М., Фурман Е.Г., Дарьева Э.П., Кухтенко Н.И., Галина А.А. // Докл. АН СССР. 1964. Т. 156. № 5. С. 1147.
- Kashiwagi M. // J. Polym. Sci. A. 1963. V. 1. № 1. P. 1989.
- Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 6. С. 1859.
- Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 6. С. 112.
- Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. // Успехи химии. 1969. Т. 37. № 4. С. 593.
- Szocs, Tino J., Placek J. // Eur. Polym. J. 1973. V. 9. P. 251.
- Dorio M.M., Freed J.H. Multiple Electron Resonance Spectroscopy. New York: Plenum Press, 1979. P. 572.
- McConnell H.M., Strathdee J. // Molec. Phys. 1959. V. 2. № 1. P. 129.
- Pooley D., Whiffen D.H. // Molec. Phys. 1961. V. 4. № 1. P. 81.

Electron-Nuclear Double Resonance Spectra of Macroradicals in Irradiated Polycaproamide

N. G. Kvachadze and E. E. Tomashevskii

Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya 26, St. Petersburg, 198022 Russia

Abstract – Electron-nuclear double resonance (ENDOR) spectra were recorded for radicals created by irradiation of uniaxially and biaxially oriented samples of polycaproamide (PA). The constants of hyperfine interaction (HFI) of uncoupled electron with different protons in macroradical $-\text{CO}-\text{NH}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ were calculated from the position of line in ENDOR spectra. It was found that the protons of β -methylene group are magnetically inequivalent and, therefore, the plane of carbonic backbone is twisted. A deviation of the conformation from ideal *trans*-zigzag corresponds to rotation around $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$ bond through an angle of 11°. The principal values of the HFI tensor for α -proton and angular desorientation of the radicals with respect to polymer stretching axis are determined. It is supposed that in irradiated PA the radicals are formed which differ in stereoconfiguration of the amide part of the radical.