

УДК 541(515+64):543.422.25

ИЗУЧЕНИЕ МАКРОРАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ПОЛИЭТИЛЕНЕ МЕТОДОМ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА¹

© 1995 г. Э. Е. Томашевский, Н. Г. Квачадзе

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

Поступила в редакцию 20.12.94 г.

Зарегистрированы спектры двойного электронно-ядерного резонанса свободных радикалов в облученном полиэтилене в интервале +20 ... -170°C. Определены константы сверхтонкого взаимодействия неспаренного электрона с различными протонами в макрорадикале $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$. Установлено конформационное строение радикалов. Оценена угловая разориентация радикалов относительно оси вытяжки полимера.

Свободные радикалы в полимерах традиционно исследовались методом ЭПР-спектроскопии [1, 2]. Недостатком этого метода является невысокая разрешающая способность. Для более детального исследования макрорадикалов перспективно и практически осуществимо применение метода двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР) [3 - 5]. В настоящей работе метод ДЭЯР был использован для изучения срединных радикалов в облученном ориентированном ПЭ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали облученные одноосно-ориентированные образцы линейного ПЭВП со степенью вытяжки около 10 и образцы крупнокристаллического ориентированного ПЭ с распрямленными цепями.

Радикалы создавали рентгеновским облучением полимера при температуре жидкого азота. Поглощенная доза облучения не превышала 50 кДж/кг. После облучения образцы отогревали и выдерживали при комнатной температуре в течение 10 мин. Выдержка приводила к рекомбинации близко расположенных радикалов или к их миграции. Благодаря уменьшению локальных концентраций радикалов и ослаблению спин-спинового взаимодействия между ними достигалось повышение разрешения и эффективности регистрации спектров ДЭЯР.

Регистрацию спектров ДЭЯР осуществляли на лабораторном спектрометре [6], работающем на микроволновой частоте 35 ГГц. Частота магнитного поля, необходимого для возбуждения ядерного резонанса, изменялась в диапазоне от 45 до 120 МГц. Спектры ДЭЯР записывали при фикси-

рованной настройке на максимум производной крайней компоненты спектра ЭПР по магнитному полю и насыщающем уровне мощности СВЧ, поступающей в объемный резонатор спектрометра. Измерения проводили в диапазоне -175 ... +20°C.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 показаны обычные спектры ЭПР макрорадикалов в облученном ПЭ, записанные при расположении оси ориентации полимера L вдоль и поперек магнитного поля H . СТВ спектров обусловлена сверхтонким взаимодействием неспаренного электрона с пятью протонами, находящимися в α - и β -положениях. Изменение числа компонент спектра (10 при $L \perp H$ и 6 при $L \parallel H$) (рис. 1) вызвано изменением величины дублетного расщепления от α -протона [7]. Протоны β -метиленовых групп считаются магнитно-эквивалентными. Однако более точная регистрация компонент спектра ЭПР при $L \parallel H$ выявляет особенности, свидетельствующие о неэквивалентности β -протонов при низкой температуре [8].

По данным ЭПР-спектроскопии [1, 2], константа изотропного СТВ для α -протона $a_\alpha = 22$ Гс [7]. Константы СТВ для каждой пары β -протонов при комнатной температуре равны $a_{\beta_1} = a_{\beta_2} = 33$ Гс, при температуре жидкого азота $a_{\beta_1} = 37$ Гс и $a_{\beta_2} = 30.5$ Гс [8]. Достоверные данные о компонентах тензора СТВ для α -протона отсутствуют.

В спектрах ДЭЯР облученного ориентированного ПЭ (рис. 2 и 3) отчетливо разделяются полосы резонансного поглощения не только от ближайших α и β -протонов, но также и от более удаленных протонов, находящихся в γ и δ -поло-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 93-03-05236).

жениях к неспаренному электрону в макрорадикале.



Хорошее разрешение спектров ДЭЯР открывает возможности для точного определения констант СТВ.

Тензор СТВ для α -протона

Использование ориентированных образцов позволяет измерить главные значения тензора СТВ для α -протона, поскольку направление одной из главных осей оказывается близким к оси вытяжки полимера. Естественно полагать, что в ориентированном полимере имеется некоторое количество радикалов, идеально ориентированных вдоль оси вытяжки. Такими радикалами должны определяться границы спектров ДЭЯР. Для нахождения граничных частот v_1 , v_2 и v_3 нами были взяты центры крайних склонов полосы ДЭЯР, зарегистрированной при $L \perp H$ и центр высокочастотного склона линии при $L \parallel H$. По среднему значению этих частот $\bar{v} = (v_1 + v_2 + v_3)/3$ определялась изотропная компонента тензора СТВ $A_\alpha = 2(\bar{v} - v_0)$, где v_0 – частота свободного протонного магнитного резонанса; по разности $2(v_i - \bar{v}) = B_i$ определялись анизотропные компоненты.

Для изотропной компоненты тензора СТВ с учетом ее знака получено значение $A_\alpha = -60$ МГц. Главные значения анизотропной компоненты тензора СТВ (АСТВ) оказались равными

$$B_x(\alpha) = +30; B_y(\alpha) = +6; B_z(\alpha) = -36 \text{ МГц.}$$

Ось x направлена вдоль связи $\text{C}_\alpha-\text{H}_\alpha$, ось y – вдоль $2p$ -орбитали неспаренного электрона, ось z – параллельна углеродному каркасу радикала, т.е. линии $\text{C}_{\beta_1} \cdots \text{C}_{\beta_2}$. Из полученных значений компонент тензора АСТВ следует, что плотность неспаренного электрона на атоме C_α составляет 0.85. Найденные главные значения тензора АСТВ α -протона позволяют по контуру резонансных полос оценивать качество угловой ориентации радикалов. Ширина линии ДЭЯР α -протона при $L \parallel H$, измеренная на уровне половины высоты сигнала ДЭЯР, равна ~ 1 МГц. Отсюда следует, что средний угол разориентации радикалов в наших образцах ПЭ не превышает 10° . Следует отметить довольно хорошую ориентационную упорядоченность радикалов в одноосноориентированном ПЭ по сравнению с образцами ориентированного поликапроамида [5].

Протоны β -метиленовых групп

Протонам β -метиленовых групп радикала принадлежат две линии в спектрах ДЭЯР (рис. 2),

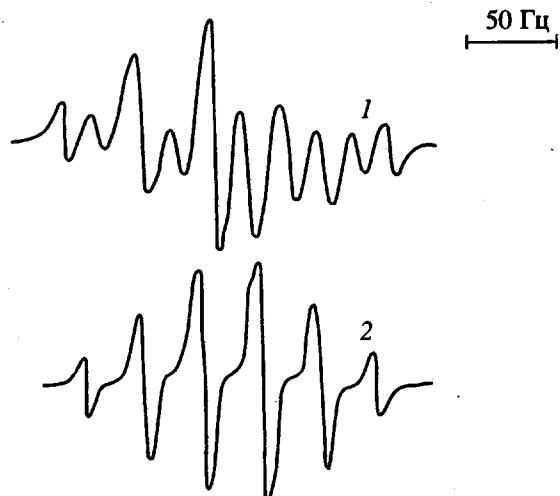


Рис. 1. Спектры ЭПР алкильного макрорадикала в ориентированном ПЭ. Ориентация образца в магнитном поле: 1 – $L \perp H$; 2 – $L \parallel H$.

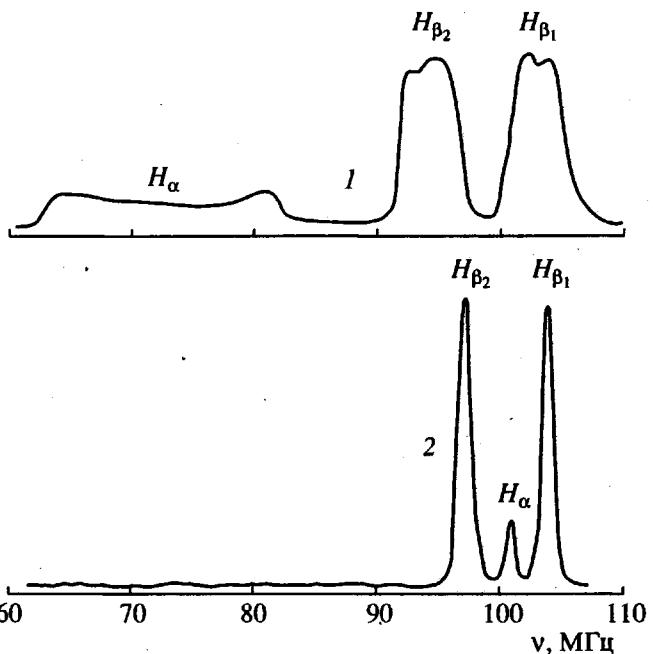


Рис. 2. Спектры ДЭЯР α - и β -протонов макрорадикала в ориентированном ПЭ. Ориентация образца в магнитном поле: 1 – $L \perp H$; 2 – $L \parallel H$.

положение и ширина которых несколько изменяются при изменении ориентации образца в магнитном поле. На основании полученных спектральных данных можно определить изотропные и анизотропные компоненты СТВ.

Анизотропные составляющие b_i СТВ в случае β -протонов невелики. При ориентации образца вдоль поля $b_{\parallel} = +(1-2)$ МГц, при ориентации образца поперек поля $b_{\perp}(1) = +(3-4)$ МГц, $b_{\perp}(2) = -(4-5)$ МГц. Определить главные значения тен-

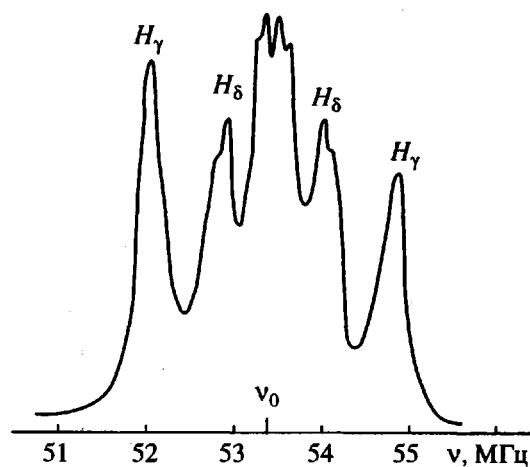


Рис. 3. Спектр ДЭЯР удаленных протонов. Ориентация образца в магнитном поле $L \parallel H$.

зора АСТВ для β -протонов в полимере трудно. Согласно литературным данным, полученным методом ЭПР для обученного органического монокристалла [9], главные значения тензора АСТВ для β -протона равны $B_1(\beta) = +8$, $B_2(\beta) = -1$ и $B_3(\beta) = -7$ МГц. Ось положительного главного значения проходит практически вдоль направления $C_\alpha--H_\beta$. Направление других осей зависит от конформации радикала [10].

Изотропные компоненты СТВ для β -протонов неодинаковы, а их величины зависят от температуры. При -170°C изотропная компонента для одного из β -протонов $a_{\beta_1} = +103.3$ МГц, а для другого $a_{\beta_2} = +84.7$ МГц. Магнитная неэквивалентность β -протонов означает, что срединный радикал в ПЭ не является плоским. Отклонение от конформации идеально плоского *транс*-зигзага можно оценить так же, как в работе [5], исходя из угловой зависимости константы СТВ

$$a(\beta_1, \beta_2) = A_\beta \cos^2(32^\circ \pm \varphi),$$

где φ – изменение угла внутреннего вращения по связи $C_\alpha--C_\beta$. Величинам a_{β_1} и a_{β_2} при -170°C удовлетворяет значение $A_\beta = 130$ МГц и угол закручивания $\varphi = 4^\circ$.

Изменение конформации углеродного скелета связано с изменением электронного строения и локальной геометрии вследствие отрыва атома водорода. При образовании свободного радикала валентный угол $C_\beta C_\alpha C_\beta$ возрастает на 8° , от 112° до 120° , что должно было бы привести к изгибу углеродного остова в плоскости полимерной цепи. Более того, хотя связи $C_\alpha--C_\beta$ в радикале несколько укорачиваются ($r_{C_\alpha-C_\beta} = 1.500$ Å; $r_{C-C} = 1.535$ Å), увеличение валентного угла приводит к удлинению фрагмента $C_\beta--C_\alpha--C_\beta$ на $\sim 2\%$ вдоль

линии $C_{\beta_1}--C_{\beta_2}$. Как компенсацию этой угловой и линейной деформации можно рассматривать возникновение более легкой торсионной деформации, осуществляемой посредством внутреннего вращения по различным связям в макрорадикале.

Иное объяснение конформационного изменения предложено в работе [8]. Ее автор полагал, что конформация срединного радикала определяется действием ближайших соседей в кристаллите ПЭ на атом H_α , смещающим радикальный центр $-C_\alpha H_\alpha-$ из плоскости полимерной цепи.

СТВ с удаленными протонами

Метод ДЭЯР позволяет исследовать слабые магнитные взаимодействия в ориентированных макрорадикалах. На рис. 3 показан участок спектра ДЭЯР, характеризующий СТВ с собственными удаленными протонами макрорадикала и с протонами ближайших соседних молекул.

При анализе спектров было принято во внимание следующее. Изотропная и анизотропные компоненты СТВ уменьшаются с удалением протона от атома C_α . Для γ -протонов в плоском радикале изотропная компонента a_γ невелика и имеет отрицательный знак [11]. Для более удаленных δ - и ϵ -протонов изотропным СТВ можно пренебречь.

Компоненты тензора АСТВ зависят от углового положения протона относительно оси $2p$ -орбитали неспаренного электрона, находящегося на атоме C_α [12]. Величины компонент АСТВ уменьшаются с расстоянием между протоном и атомом C_α как R^{-3} . Для плоского радикала расстояния для γ , δ - и ϵ -протонов таковы: $R_\gamma = 2.74$ Å; $R_\delta = 4.18$ Å; $R_\epsilon = 5.20$ Å. На этих расстояниях находится по четыре протона. Ближайшие протоны соседних цепей, расположенные в плоскости элементарной кристаллической ячейки ПЭ, перпендикулярной оси ориентации полимера, находятся на расстояниях 3.3–3.9 Å от C_α . На несколько больших расстояниях находятся ближайшие протоны, расположенные в плоскостях выше и ниже центральной плоскости радикала. Угловое положение соседних протонов относительно $2p$ -орбитали неспаренного электрона неодинаково. Из-за вариации расстояний и углов протоны соседних молекул должны давать разные линии поглощения, сливающиеся в широкие полосы.

Наличие узких линий в спектре, записанном при $L \parallel H$ (рис. 3), позволяет приписать их протонам γ - и δ -метиленовых групп радикала. Анализ этого спектра и спектра, записанного при $L \perp H$ [4], дал следующие значения констант СТВ для удаленных протонов.

Протоны γ -метиленовых групп. Константа изотропного СТВ $a_{\gamma} = -1.9$ МГц. Константы анизотропного СТВ: $B_x(\gamma) = +6.4$ МГц; $B_y(\gamma) \approx B_z(\gamma) = -3.2$ МГц. Ось x_{γ} проходит вдоль направления $C_{\alpha}-H_{\gamma}$, под углом 24° к оси ориентации полимера.

Протоны δ -метиленовых групп. Константа изотропного СТВ $a_{\delta} = 0$. Константы анизотропного СТВ: $B_x(\delta) = +1.8$ МГц; $B_y(\delta) \approx B_z(\delta) = -0.9$ МГц. Ось x_{δ} проходит вдоль направления $C_{\alpha}-H_{\delta}$, под углом 27° к оси ориентации полимера.

Температурная зависимость констант СТВ

Температура оказывает влияние на спектры ДЭЯР, вызывая смещение отдельных полос по частоте. Наиболее характерные изменения наблюдаются для резонансных линий, принадлежащих β -протонам. Температурная зависимость констант СТВ представлена на рис. 4.

Температурная зависимость констант СТВ с α -протоном слабая, а ее причиной, по-видимому, является изменение конфигурации фрагмента $C_{\beta}-C_{\alpha}H_{\alpha}-C_{\beta}$. Согласно теоретическим расчетам, [13, 14], атом H_{α} может отклоняться от плоскости, проходящей через атомы C_{β_1} , C_{α} , C_{β_2} , в результате чего возникает конфигурация пирамидального вида. Возрастание с температурой амплитуды пирамидальных изгибных колебаний должно оказывать влияние на СТВ неспаренного электрона с α -протоном.

Температурная зависимость констант изотропного СТВ с β -протонами связана с торсионными колебаниями и заторможенным вращением вокруг связей $C_{\alpha}-C_{\beta}$ в радикале. Теоретические расчеты [14] и анализ экспериментальных данных по спектрам ЭПР низкомолекулярных алкильных радикалов в жидких средах [15] показывают, что барьеры внутреннего вращения по связям $C_{\alpha}-C_{\beta}$ малы и оцениваются величинами порядка 1.4 - 1.7 кДж/моль. В твердой фазе возможность внутреннего вращения ограничена межмолекулярными силами и свойствами матрицы, поэтому величина эффективного барьера должна быть больше. Кроме того, эффективная величина барьера может зависеть от теплового расширения матрицы.

Температурная зависимость констант $a_{\beta_1}(T)$ и $a_{\beta_2}(T)$, измеренная в интервале температур $+20 \dots -170^{\circ}\text{C}$, практически линейна. Абсолютное значение температурного коэффициента константы СТВ равно

$$|\Delta a_{\beta}|/\Delta T = (2.3 - 3.5) \times 10^{-2} \text{ МГц/град},$$

а относительное значение

$$(1/a_{\beta}) \times (\Delta a_{\beta}/\Delta T) = (2.5 - 3.7) \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}.$$

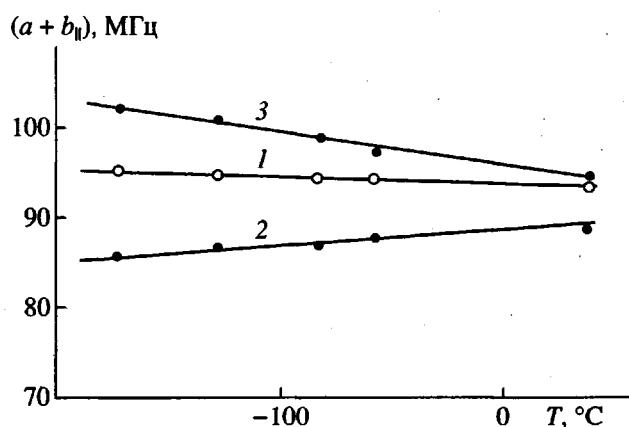


Рис. 4. Температурная зависимость величины сверхтонкого расщепления ($a + b_{\parallel}$) при $L \parallel H$ для α -протона (1) и для β -протонов (2, 3).

Следует отметить, что эта величина оказывается примерно равной объемному коэффициенту теплового расширения ПЭВП $(3.2 - 4.0) \times 10^{-4} \text{ град}^{-1}$ [16]. Можно полагать, что температурная зависимость СТВ с β -протонами в области температур, где β -протоны являются магнитно-неэквивалентными из-за торсионных деформаций макрорадикала, в основном определяется тепловым расширением полимера.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов радиационной химии. М.: Химия, 1972. С. 480.
- Ranby B., Rabek J.F. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin: Springer-Verlag, 1977.
- Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1988. Т. 30. № 6. С. 1859.
- Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 5. С. 1526.
- Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1559.
- Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 6. С. 112.
- Киселев А.Г., Мокульский А.Г., Лазуркин Ю.С. // Высокомолек. соед. 1960. Т. 2. № 11. С. 1678.
- Радиг В.А. Дис. ... д-ра хим. наук. Москва: ИХФ АН СССР, 1985.
- Pooley D., Whiffen D.H. // Mol. Phys. 1961. V. 4. № 1. P. 81.
- Жидомиров Г.М., Счастнев П.В. // Журн. техн. и эксперим. химии. 1967. Т. 3. С. 537.
- Ingold K.V., Nonhebel D.C., Walton J.C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 90. № 13P. 2859.
- Derbyshire W. // Mol. Phys. 1962. V. 5. № 3. P. 225.

13. *Pacansky J., Dupuis M.* // *J. Chem. Phys.* 1980. V. 73. № 4.
P. 1867.
14. *Pacansky J., Schubert W.* // *J. Chem. Phys.* 1982. V. 76.
P. 1459.
15. *Kochi J.K.* // *Adv. Free-Radical Chem.* 1975. V. 5.
P. 189.
16. Энциклопедия полимеров М.: Сов. энциклопедия,
1977. Т. 3.

ENDOR Study of Macroradicals in Irradiated Polyethylene

E. E. Tomashevskii and N. G. Kvachadze

*Ioffe Physico-Technical Institute, Russian Academy of Sciences
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

Abstract – ENDOR spectra of free radicals in irradiated polyethylene were measured in the temperature range +20 – –170°C. The constants of hyperfine interaction between unpaired electron and various protons in the macroradical $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ were determined, and the conformation of radicals was established. The angular misorientation of radicals with respect to the axis of polymer drawing was evaluated.