

УДК 541.64.543.422.27.546.174

ОБРАЗОВАНИЕ СПИН-МЕЧЕННЫХ МАКРОМОЛЕКУЛ В РЕАКЦИЯХ ЭЛАСТОМЕРОВ С ДИОКСИДОМ АЗОТА¹

© 1997 г. Т. В. Похолок, Г. Б. Парийский

Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косыгина, 4

Поступила в редакцию 25.12.96 г.

Принята в печать 21.01.97 г.

Предложен простой метод введения спиновой метки – нитроксильного фрагмента – в макромолекулы каучуков по реакции газообразного диоксида азота (NO_2) с двойными связями блочных образцов полимеров: полизопрена марки СКИ-3С и тройного сополимера этилена, пропилена и дициклопентадиена СКЭПТ-40. Методом ЭПР установлено, что в обоих эластомерах происходит образование стабильных до 373 К макромолекулярных нитроксильных радикалов. Для СКИ-3С определены параметры их спектров ЭПР в растворе и в массе образцов в диапазоне 77–373 К. Изучены закономерности накопления нитроксильных макрорадикалов при концентрациях $[\text{NO}_2]_{\text{раz}} = (0.01–2.3) \times 10^{-3}$ моль/л в смеси $\text{NO}_2 + \text{O}_2$. Рассмотрены возможные стадии этого процесса. С помощью полученных спиновых меток оценены времена корреляции вращательной диффузии макромолекул СКИ-3С в разбавленных растворах (293 К) и в массе полимера в интервале 293–373 К. Показано, что полученные величины и их температурная зависимость согласуются с литературными данными по временам корреляции, определенными с помощью спиновых меток и спиновых зондов другой природы.

В исследованиях по физикохимии полимеров широко применяют метод спиновых меток – нитроксильных радикалов, ковалентно связанных с макромолекулами. С их помощью определяют частоты молекулярных движений и их изменения при различных внешних воздействиях в твердых полимерах, изучают динамику и конформацию макромолекул в растворах, исследуют совместимость компонентов сложных полимерных смесей, пластифицированные и набухающие системы и т.д. Спин-меченные макромолекулы эластомеров получают разными методами: например, по реакции эластомера, содержащего 1–2% эпоксидных групп с аминным производным пиперидиноксильного радикала [1]; при взаимодействии макрорадикалов эластомеров со спиновыми ловушками – нитрозосоединениями, нитронами или нитроксильными бирадикалами [2–4]; по реакции двойных связей эластомеров в растворах с 2,6-дихлорнитрозобензолом [5]; при взаимодействии спин-меченных диазосоединений с каучуками в присутствии солей переходных металлов [6] и т.д. Tüdös с сотр. [7] был предложен метод получения спин-меченных макромолекул, содержащих двойные связи эластомеров, действием на их растворы в инертных растворителях газовых смесей оксида азота и кислорода.

Мы предлагаем чрезвычайно простой и быстрый метод синтеза спин-меченных макромолекул

содержащих двойные связи каучуков по реакции блочных полимеров с газообразным диоксидом азота и его смесью с кислородом. Для СКИ-3С и СКЭПТ-40 рассмотрены закономерности накопления нитроксильных макрорадикалов при различных концентрациях NO_2 и смеси $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ в газовой фазе. Для СКИ-3С выбраны оптимальные условия проведения реакции, при которых накапливаются достаточно большие количества нитроксильных макрорадикалов, но еще не происходит существенной модификации макромолекул. С помощью полученных таким способом спиновых меток оценены времена корреляции вращательной диффузии макромолекул СКИ-3С в высокоЭластическом состоянии и в разбавленном растворе.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали невулканизированные 1,4-циклоизопрен марки СКИ-3С с $\bar{M}_n = 1.2 \times 10^6$ и тройной сополимер этилена, пропилена и дициклопентадиена СКЭПТ-40 с массовым соотношением компонентов 0.49: 0.49: 0.02 соответственно. СКИ-3С очищали от примеси мономера переосаждением полимера из 0.5%-ного раствора в хлороформе этанолом с последующим тщательным высушиванием в вакууме. СКЭПТ-40 использовали без дополнительной очистки. Образцы близкой к цилиндрической формой диаметром ~4 мм и высотой 1.5 см помещали в кварцевые ампулы для ЭПР-измерений с внутренним

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 95-03-08116а).

диаметром 5.0–5.5 мм, снабженные вакуумными кранами. Ампулы соединяли со стеклянной емкостью объемом 500–700 см³. Перед проведением опыта образцы прогревали при 413 К в течение 2 ч в вакууме ~10⁻⁴ мм рт. ст. для уменьшения степени кристалличности эластомера и удаления из него растворенных газов и остатков растворителя и осадителя. После откачки кран на ампулу перекрывали, в емкость впускали диоксид азота [NO₂]_{газ} = (0.00001–0.0023) моль/л или смеси диоксида азота [NO₂]_{газ} = (0.0001–0.002) моль/л и кислорода [O₂]_{газ} = (0.002–0.014) моль/л. Сразу после подачи газа при 293 К в ампулу с образцом начинали регистрировать сигналы ЭПР. Измерения проводили на радиоспектрометре типа РА-100 при низких уровнях СВЧ-мощности, исключающих насыщение сигналов. Спектры ЭПР 1%-ного раствора в толуоле нитрованных образцов СКИ-3С регистрировали при 293 К как на воздухе, так и в отсутствие O₂ при амплитуде ВЧ-модуляции 0.03 мТл и уровнях СВЧ-мощности 0.3 мВт. Диоксид азота получали термическим разложением нитрата свинца по методике [8]. Его очистку от возможной примеси NO проводили так же, как и в работе [9]. Концентрацию NO₂ в газовой фазе определяли в кварцевых кюветах толщиной 1–5 см при 298 К по ее оптической плотности на длине волны 400 мкм при значении коэффициента экстинкции ε₄₀₀ = 175 л/моль см [10] на спектрофотометре "Specord M-40".

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При действии газообразного NO₂ на образец СКИ-3С возникает сигнал ЭПР, приведенный на рис. 1а. Он представляет собой характерный анизотропный триплет нитроксильных радикалов в области их медленных движений ($10^{-9} \text{ с} \leq \tau_k \leq 10^{-7} \text{ с}$) с величиной $2A'_{zz} = 6.20 \text{ мТл}$ и $g'_z = 2.0028 \pm 0.0005$. При растворении полимера в бензоле или толуоле наблюдается триплетный сигнал ЭПР с $a^N = 1.53 \pm 0.03$ и $g = 2.0057 \pm 0.0005$ с

соотношением интенсивностей компонент, несколько отличающимся от 1 : 1 : 1, характерный для ди-*трет*-алкилнитроксильных радикалов в области их быстрых движений ($10^{-9} \text{ с} \geq \tau_k \geq 5 \times 10^{-11} \text{ с}$) [11] (рис. 1б). Эти величины в пределах точности измерений совпадают со значениями a^N и g для спектров ЭПР нитроксильных радикалов, полученных при действии на растворы *цикло*-полиизопрена смеси NO + O₂ [7]. Такие же значения этих параметров были получены для блочных образцов СКИ-3С при $T \geq 340$ К (рис. 1в). На рис. 2 приведены типичные кривые изменения количества радикалов n (спин/образец) во времени в образцах СКИ-3С при различных концентрациях NO₂ в газовой фазе.

Начальные "скорости" процесса (dn/dt)₀ пропорциональны концентрации NO₂ в газовой фазе (рис. 3). Максимальное количество накопленных в образцах нитроксильных макрорадикалов при увеличении концентрации NO₂_{газ} вначале возрастает, затем достигает максимума $(4\text{--}5) \times 10^{16}$ спин/образец при [NO₂]_{газ} = $(7\text{--}8) \times 10^{-4}$ моль/л и постепенно уменьшается при более высоких значениях [NO₂]_{газ} (рис. 4). Время накопления максимального количества радикалов уменьшается при повышении концентрации [NO₂]_{газ} от 10 мин до >400 мин при изменении [NO₂]_{газ} от 2.3×10^{-3} до 10^{-5} моль/л.

В СКЭПТ-40, содержащем в 28 раз меньшую, чем СКИ-3С концентрацию двойных связей, под действием NO₂ при 293 К накапливаются нитроксильные макрорадикалы, параметры спектров ЭПР которых ($A'_{||}$ и $g'_{||}$) в пределах точности измерений совпадают с соответствующими величинами для нитроксильных макрорадикалов в СКИ-3С. Характер зависимости n от времени экспонирования такой же, как в СКИ-3С, с той лишь разницей, что при одинаковой [NO₂]_{газ} величины (dn/dt)₀ и n_{\max} меньше в 33 и 11 раз соответственно.

Совершенно другие закономерности наблюдаются при действии на СКИ-3С смесей NO₂ и кислорода. На рис. 5 приведена типичная зависимость количества накопленных радикалов в сме-

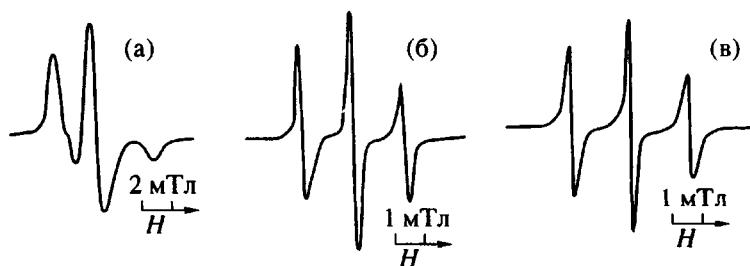


Рис. 1. Спектры ЭПР нитроксильных макрорадикалов, синтезированных в реакции блочного образца СКИ-3С с газообразным NO₂: а, в – блочный образец; б – его 1%-ный раствор в толуоле. Сигналы зарегистрированы при 293 (а, б) и 373 К (в).

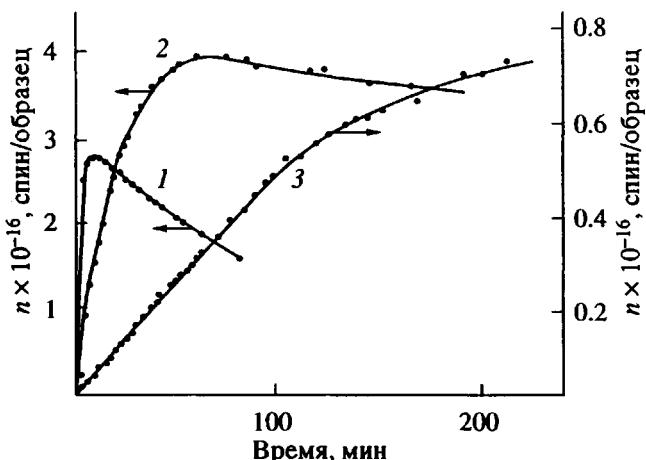


Рис. 2. Кривые изменения во времени количества нитроксильных макрорадикалов, образовавшихся в реакции СКИ-3С с концентрацией $[NO_2]_{\text{раз}} = 2.2 \times 10^{-3}$ (1), 7×10^{-4} (2) и 10^{-5} моль/л (3).

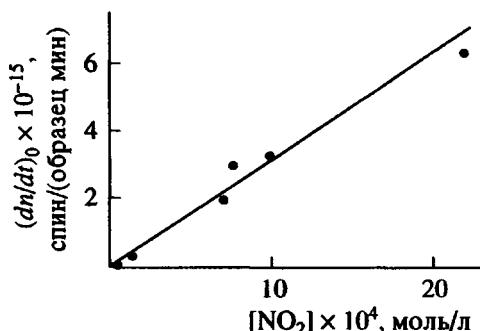


Рис. 3. Зависимость “начальной скорости” накопления нитроксильных макрорадикалов $(dn/dt)_0$ в СКИ-3С от концентрации $[NO_2]_{\text{раз}}$ при 293 К.

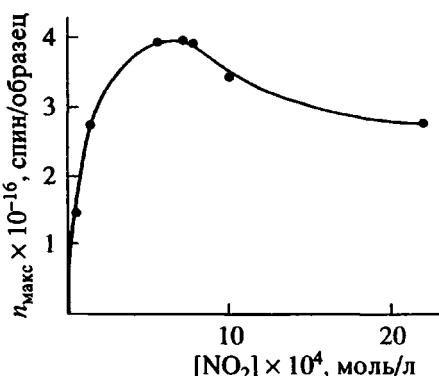


Рис. 4. Зависимость максимального количества нитроксильных макрорадикалов, образовавшихся в СКИ-3С, от концентрации $[NO_2]_{\text{раз}}$.

си $[NO_2]_{\text{раз}} = 0.0007$ моль/л и $[O_2] = 0.012$ моль/л от времени (кривая 1) и ее начальный участок (кривая 2). Сопоставление рис. 5 и рис. 2 (кривая 2) показывает, что наличие O_2 приводит к появлению

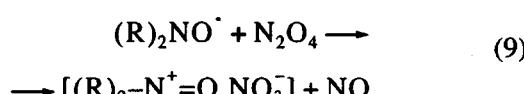
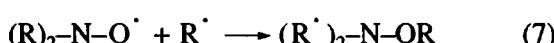
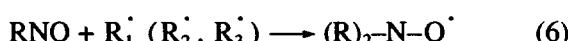
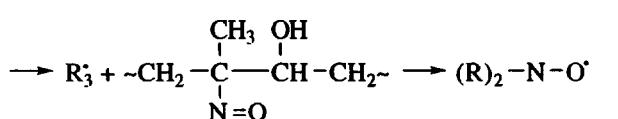
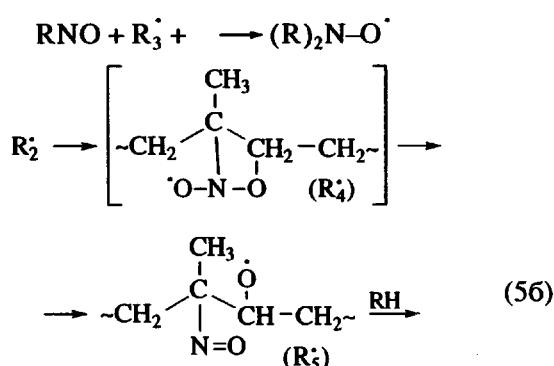
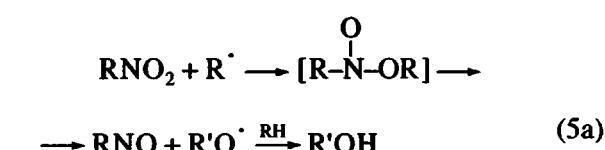
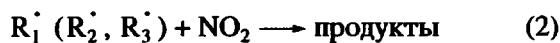
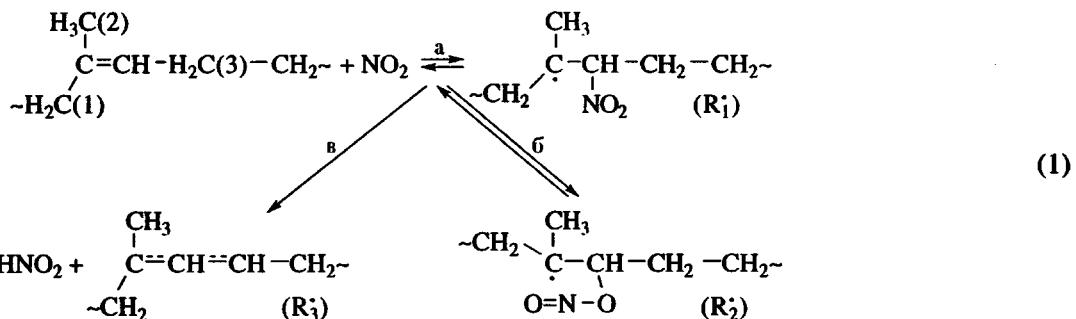
периода индукции процесса, а после выхода из него – к резкому (примерно в 45–50 раз) уменьшению величины (dn/dt) и примерно к трехкратному увеличению значения $n_{\text{макс}}$. Зависимость от времени количества стабилизирующихся в СКИ-3С в атмосфере NO_2 нитроксильных макрорадикалов напоминает кинетику накопления и превращения первого промежуточного продукта в последовательных реакциях, а в смеси $NO_2 + O_2$ – второго промежуточного продукта.

Наблюдавшиеся в смеси NO_2 и O_2 сигналы ЭПР блочных образцов были аналогичны приведенным на рис. 1а, с той лишь разницей, что для полученных в смеси нитроксильных макрорадикалов величина $A'_{zz} = 5.8$ мТл. Причина различия в спектрах ЭПР блочных образцов при 293 К, полученных по реакции СКИ-3С с NO_2 и смесью NO_2 и O_2 , будет обсуждена ниже. Спектры ЭПР разбавленного раствора нитрованного в смеси образца по своим параметрам совпадают с параметрами спектров, приведенных на рис. 1б, что свидетельствует об одинаковой химической природе образующихся в обоих случаях нитроксильных макрорадикалов. В отсутствие NO_2 нитроксильные макрорадикалы стабильны в течение многих месяцев как в инертной атмосфере, так и на воздухе.

К сожалению, приведенные на рис. 2–5 результаты не позволяют использовать их для строгого кинетического обоснования механизма образования нитроксильных макрорадикалов. Это связано с тем, что методом ЭПР определяется лишь суммарное количество спинов, и переход от этой величины к концентрации возможен лишь при знании закона их распределения по образцу. В нашей предыдущей работе [12] методом ЭПР-томографии было показано, что на исследуемых нами образцах ширина зоны реакции при $t > t_{\text{макс}}$ составляет ~1 мм и медленно увеличивается в течение многих десятков часов. Локальная концентрация радикалов максимальна у поверхности образца, а в области, прилежащей к центру образца, радикалы не образуются. Увеличение времени экспозиции в NO_2 способствует постепенному сшиванию каучука. Недостаточная чувствительность и разрешающая способность этого метода не позволили исследовать начальные стадии процесса (до достижения максимума) при различных концентрациях NO_2 , т.е. в условиях, когда происходит наиболее быстрое распространение фронта реакции по образцу, а сам полимер еще сравнительно мало модифицирован. Поэтому мы вынуждены ограничиться рассмотрением лишь возможных основных стадий процесса образования нитроксильных макрорадикалов в исследованных условиях. Совокупность возможных реакций, необходимых для объяснения образования и превращения нитроксильных макрорадикалов на

примере СКИ-3С, можно представить следующим образом. Предлагаемая схема содержит четыре основные стадии: зарождение алкильных макрорадикалов по реакции NO_2 с эластомерами;

синтез третичных макромолекулярных нитрозосоединений; акцептирование ими третичных алкильных или аллильных макрорадикалов и гибель нитроксильных макрорадикалов.



Зарождение радикалов, согласно работе [13], при взаимодействии NO_2 с олефинами может происходить как в результате присоединения NO_2 по двойной связи (реакция (1a)) к более гидрированному атому углерода, так и вследствие отрыва аллильного атома водорода (реакция (1b)). Мы предполагаем, что в первом случае кроме образования нитроксильных макрорадикалов R_1^\cdot образуются нитроксильные радикалы R_2^\cdot . Аллильные макрорадикалы могут возникать при отрыве атомов водорода от атомов углерода C(3), C(2) и C(1). Однако в соответствии с прочностью связей C—H [14] должны образовываться практически только радикалы R_3^\cdot .

Синтез макромолекулярных нитрозосоединений может происходить по крайней мере двумя способами. Во-первых, при присоединении быстро образующегося по реакции (3) оксида азота к радикалам R_1^\cdot , R_2^\cdot , R_3^\cdot – реакция (4). Во-вторых, согласно работе [15], нитросоединения могут восстанавливаться алкильными радикалами в нитрозосоединения через стадию образования алcoxиалкилнитроксильных радикалов (реакция (5a)).

Мы предполагаем, что с малой скоростью нитритная группа радикала R_2^\cdot может превращаться в третичное нитрозосоединение и алcoxильный радикал через промежуточную стадию образования четырехчленного алcoxиалкилнитроксильного радикала R_4^\cdot . Реакция образующегося из него радикала R_5^\cdot с соседней макромолекулой завершается образованием третичного

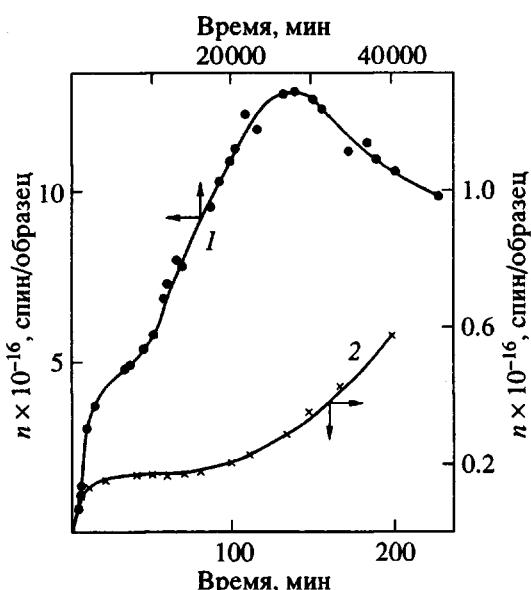


Рис. 5. Кривые изменения во времени количества накопленных в СКИ-3С нитроксильных макрорадикалов в смеси $\text{NO}_2 + \text{O}_2$: 1 – $[\text{NO}_2]_{\text{раз}} = 7 \times 10^{-4}$ моль/л и $[\text{O}_2] = 1.2 \times 10^{-2}$ моль/л; 2 – начальный участок кривой 1.

нитрозосоединения и третичного аллильного радикала R_3^\cdot , взаимодействие которых в “клетке” и приведет к формированию нитроксильных макрорадикалов (реакция (5б)). В пользу этого предположения свидетельствуют длительные участки линейной зависимости количества накопленных нитроксильных макрорадикалов от времени при низких $[\text{NO}_2]_{\text{раз}}$ (рис. 2, кривая 3).

Образование нитроксильных макрорадикалов в последовательности реакций (3), (4), (6) или по реакции (5а), по-видимому, должно характеризоваться начальным ускоренным участком, так как трудно предполагать, что времена достижения стационарных концентраций участвующих в этих стадиях валентнонасыщенных продуктов (HNO_2 , RNO , RNO_2) существенно меньше времени от начала реакции до регистрации первого сигнала ЭПР (2–3 мин). С другой стороны, возможность образования нитроксильных радикалов в реакциях с участием оксида азота следует из опыта, в котором начальная скорость процесса в смеси $[\text{NO}] = 10^{-4}$ моль/л и $[\text{NO}_2] = 7 \times 10^{-4}$ моль/л была вдвое большей, чем при той же концентрации NO_2 . В смесях $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ с большим избытком O_2 (по сравнению с NO_2) происходит интенсивное окисление первично образующихся алкильных и аллильных макрорадикалов в перекисные (реакция (8)), а образующийся по реакции (3) NO также окисляется в высшие оксиды азота. В этих условиях реакция (5б), вероятно, очень сильно подавляется, и нитроксильные макрорадикалы образу-

ются в другой последовательности реакций, например, (3), (4), (6), которые, конечно, протекают с участием неокислившихся алкильных радикалов, но характеризуются значительными периодами индукции, соответствующими выходу на стационарную концентрацию нитрозосоединений.

Уменьшение величины (dn/dt) во времени связано, по-видимому, с акцептированием нитроксильными макрорадикалами алкильных радикалов (реакция (7)). Быстрый спад количества нитроксильных радикалов после достижения $n_{\text{макс}}$ при больших концентрациях NO_2 мы связываем с возможностью окисления их, например, N_2O_4 по реакции (9) в оксаммоний нитрат, который был основным продуктом взаимодействия стабильного нитроксильного радикала темпо с NO_2 [16]. Реакция (10) введена в схему на основании литературных данных [17] для объяснения более высоких значений $n_{\text{макс}}$ нитроксильных радикалов в смеси $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ при существенно меньшей скорости их накопления после выхода из периода индукции. В реакции (5б) и (6) могут вступать как третичные аллильные R_3^\cdot , так и третичные алкильные R_1^\cdot и R_2^\cdot макрорадикалы.

В образующихся в результате спинового акцептирования нитроксильных макрорадикалах $\text{R}-\overset{\cdot}{\text{N}}-\text{R}_3$ спиновая плотность у атома углерода при $\overset{\cdot}{\text{O}}$

двойной связи практически равна нулю, и параметры их спектров ЭПР будут такими же, как у дигидро-алкилнитроксильных радикалов [18]. Конечно, приведенная схема реакций является гипотетической и отражает лишь возможные пути образования нитроксильных макрорадикалов. Экспериментальные данные показывают, что при комнатной температуре, действуя газообразным NO_2 на содержащие двойные связи эластомеры, можно получить очень просто и быстро в достаточном количестве стабильные нитроксильные макрорадикалы. Установлены оптимальные условия проведения этой реакции. Ниже на примере СКИ-3С будет показана возможность применения полученных таким способом спиновых меток для изучения вращательной динамики макромолекул в растворах и в массе эластомера.

Предваряя эту часть работы, следует отметить, что исследование спектров ЭПР разбавленных растворов нитрованных различное время образцов СКИ-3С показало, что при временах $t \geq t_{\text{макс}}$ наблюдаемый сигнал представляет собой суперпозицию спектров нитроксильных радикалов в области их быстрого и медленного вращений. По-видимому, это связано с существенным сшиванием эластомера при больших временах экспозиции. При $t \leq t_{\text{макс}}$ в спектре ЭПР даже при

больших усилениях радиоспектрометра наблюдаются лишь сигналы нитроксильных радикалов в области их быстрого вращения. По этой причине для изучения молекулярной динамики использовали только образцы, экспонировавшиеся в NO_2 в течение времени, меньшего или равного времени достижения максимального количества нитроксильных макрорадикалов.

Согласно рассмотренной выше схеме, образование макромолекулярных нитроксильных радикалов может приводить либо к циклизации, либо к сшиванию макромолекул в зависимости от того, находятся ли нитрозосоединение и акцептируемый радикал на одной или на разных макромолекулах. Поэтому естественно возникает вопрос о том, в какой мере полученные таким методом спин-меченные макромолекулы можно использовать для исследования вращательной динамики макромолекул в растворах и в блочных образцах при разных температурах.

Для этого были сопоставлены оцененные нами времена корреляции вращения τ_k с литературными данными, полученными в полизопрене методом спиновых меток и зондов. В этих опытах мы использовали СКИ-3С, нитрованный при $[\text{NO}_2]_{\text{раз}} = 7 \times 10^{-4}$ моль/л и временах экспозиции $t < t_{\text{макс}}$. При таком времени t сшивание полимера незначительно [12]. Из этого образца был приготовлен 1%-ный раствор в толуоле, и после растворения его в течение 3–10 суток был зафиксирован спектр ЭПР, приведенный на рис. 1б. Времена корреляции рассчитывали в рамках простейшей модели изотропного вращения по формуле

$$\tau_k = 6.5 \times 10^{-10} \Delta H_0 \{ [I_0/I_{-1}]^{1/2} - [I_0/I_{+1}]^{-1/2} \}, \quad (11)$$

где ΔH_0 – расстояние в (Γ с) между экстремумами первой производной центральной компоненты спектра, а $I(0, \pm)$ – интенсивности компонент в слабом (+), среднем (0) и сильном (–) магнитных полях [19].

Рассчитанные значения $\tau_k = 1.3 \times 10^{-10}$ с отличаются в 2 раза от величины 0.6×10^{-10} с, полученной для 0.5%-ного раствора в толуоле полизопрена, в котором спиновая метка была пришита к макромолекуле в виде боковой группы [11]. Следует, однако, отметить, что величина $\tau_k = 0.6 \times 10^{-10}$ с была получена для менее вязкого раствора, так как для его приготовления использовали спин-меченный полимер с существенно меньшей ММ. Поэтому согласие между величинами τ_k вращательной подвижности в растворе примыкающих к нитроксильному фрагменту участков цепи макромолекул *цис*-полизопрена, в которые спиновые метки введены различными способами, можно считать удовлетворительным.

С помощью полученных нами спиновых меток была исследована температурная зависимость вращательной подвижности макромолекул в блочном

образце СКИ-3С. Для этого были зарегистрированы спектры ЭПР образцов при 77, 293, 340, 358, 363 и 373 К. При 77 и 293 К наблюдавшиеся сигналы были характерны для спектров ЭПР нитроксильных радикалов в области их медленных движений, а в диапазоне 340–373 К – в области их быстрых вращений. Величина a^N в блочном образце: при 340–373 К равнялась 1.52 мТл и практически совпадала со значением, полученным для этого образца в разбавленном растворе.

Дальнейший анализ был проведен во всей исследованной температурной области в рамках модели изотропного вращения, хотя полученные таким способом данные являются сугубо оценочными. В области быстрых вращений времена корреляции рассчитывали по формуле (11). В области медленных движений оценку τ_k проводили с использованием параметра S [11]:

$$\tau = a(1-S)^b(32/A_{zz}), \quad (12)$$

где $S = 2A'_{zz}/2A_{zz}$. Здесь $2A_{zz}$ и $2A'_{zz}$ – расстояния между внешними экстремумами спектра при предельно большом ($\tau \gg 10^{-7}$ с, $T = 77$ К) и произвольным ($T_{\text{изм}}$) временах корреляции. Параметры a и b зависят от модели движения и вклада в ширину линии δ от неразрешенного сверхтонкого взаимодействия. Оценка значения τ_k при 293 К в рамках модели броуновской диффузии, свободной диффузии и свободной диффузии на большие углы дала значение $\tau_k = 1.38 \times 10^{-8}$, 1.2×10^{-8} и 1.07×10^{-8} с соответственно.

Температурная зависимость времени корреляции вращения описывается уравнением $\tau_T = \tau_0 \exp(E/RT)$ [11]. Зависимость $\lg \tau_k$ от $1/T$ приведена на рис. 6. Видно, что в области быстрых вращений значения τ_k хорошо описываются величинами $E = 34.7$ кДж/моль и $\lg \tau_0 = -14.2$. Экстраполированная к комнатной температуре величина τ_k равна 0.82×10^{-8} с, что на 20–50% меньше, чем величина τ_k , оцененная по различным моделям из спектров ЭПР в области медленных вращений. Такое согласие, безусловно, является удовлетворительным, так как для разработанного нами метода получения спин-меченных макромолекул модель изотропного вращения в области медленных движений достаточно грубая. На самом деле это движение анизотропно, и полученная величина $\tau_{\text{изо}}$ должна лежать в интервале $\tau_{||} < \tau_{\text{изо}} > \tau_{\perp}$.

В области быстрых движений величина сверхтонкого расщепления в азотном триплете в синтезированных нами спиновых метках составляет 1.52 мТл, т.е. практически совпадает с изотропным значением a^N для третичных диалкилнитроксильных радикалов. Точно также анизотропный g тензор усредняется до изотропного значения. Для

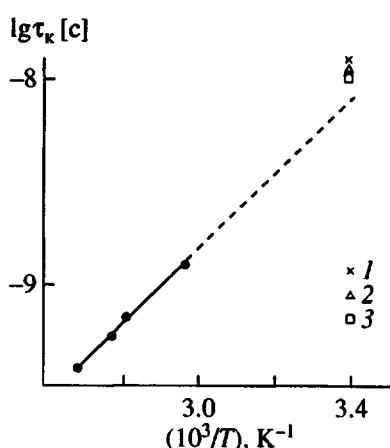
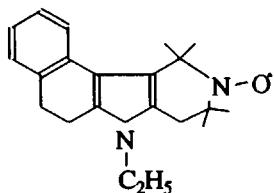


Рис. 6. Температурная зависимость времени корреляции τ_k вращательной диффузии макромолекул СКИ-3С, измеренной с помощью синтезированных в реакции с NO_2 спиновых меток. Оценка величины τ_k при 293 К проведена в рамках моделей броуновской диффузии (1), свободной диффузии (2) и свободной диффузии на большие углы (3).

предложенной нами структуры спиновой метки естественным является быстрое вращение фрагмента $>\text{N}-\text{O}$ вокруг оси, проходящей через связанные с азотом атомы углерода. Но только такое движение привело бы к эффективному усреднению X - и Z -компонент A - и g -тензоров, и расщепления в наблюдающемся триплете было бы равно ~ 1.9 мТл [20]. По-видимому, нитроксильный фрагмент участвует также в достаточно быстром кооперативном движении нитроксильной группы и нескольких атомов С, соединенных ею основных цепей макромолекул, которое и приводит к дополнительному усреднению $\bar{A}_{||}^b$ и \bar{A}_{\perp}^b , а также $\bar{g}_{||}^b$ и \bar{g}_{\perp}^b практически до изотропных значений. Поэтому оцененные нами времена корреляции τ_k должны быть близки значениям τ_k вращения объемных спиновых зондов, определяющихся движением сегментов макромолекул.

Полученные нами значения τ_0 и E сопоставимы с соответствующими величинами для спинового зонда



в натуральном каучуке: $\tau_k = 10^{-16.2} \exp(46000/RT)$ [21].

Если учесть, что эти значения определены в различных образцах по молекулярному движе-

нию в общем-то разных объектов (спиновые метки и спиновые зонды), то совпадение и самих величин τ_k и их температурных зависимостей можно считать весьма удовлетворительным. Для СКИ-3С, обработанного смесью $\text{NO}_2 + \text{O}_2$, величины τ_k , определенные при 293 К по параметру S в рамках различных моделей, равны $(8-9) \times 10^{-9}$ с, что несколько меньше значений τ_k для образцов, обработанных только NO_2 при той же ее концентрации в газовой фазе. Это различие, по-видимому, связано с тем, что сшивание полимера перекисными радикалами (смесь $\text{NO}_2 + \text{O}_2$) происходит в меньшей степени, чем алкильными макрорадикалами.

Таким образом, предложен очень простой метод получения спин-меченых молекул, содержащих двойные связи эластомеров в их реакции с газообразным диоксидом азота. Установлено, что образующиеся нитроксильные макрорадикалы стабильны как в растворах, так и в массе полимера до 373 К. Выбраны оптимальные условия проведения реакции, при которых, с одной стороны, накапливается достаточное для регистрации методом ЭПР количество спин-меченых макромолекул, а с другой стороны, не происходит существенного изменения свойств эластомеров. Об этом свидетельствует удовлетворительное совпадение на примере СКИ-3С вычисленных нами и литературных значений времен корреляции вращения и их температурной зависимости с помощью синтезированных нами спиновых меток. Мы полагаем, что такой метод получения спин-меченых макромолекул может оказаться полезным в исследованиях молекулярной динамики различных эластомеров и влияния на нее внешних воздействий.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александрова Т.А. Дис. ...канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1979.
2. Zander P., Karl Friedrich A. // Plaste Kautsch. 1986. В. 33. № 8. S. 288.
3. Илиева Т.Г. Дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1989.
4. Каплунова А.Я., Федосеева Т.С., Вассерман А.М. // Докл. АН СССР. 1972. Т. 204. № 5. С. 1151.
5. Miclos G., Rockenbauer A., Tüdös F. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 12. P. 3083.
6. Дмитриев П.И., Шапиро А.Б. // Тез. докл. IV. Всесоюз. конф. по нитроксильным радикалам. Черноголовка, 1982. С. 20.
7. Györ M., Rockenbauer A., Tüdös F. // Tetrahedron Lett. 1986. V. 27. № 39. P. 4795.
8. Addison C.C., Thompson R. // J. Chem. Soc. 1949. № 1. P. 218.
9. Gaponova I.S., Pariiskii G.B. // J. Chem. and Biochem. Kinetics. 1991. V. 1. № 1. P. 349.
10. Hall T.C., Blacet F.J. // J. Chem. Phys. 1952. V. 20. № 11. P. 1745.

11. *Вассерман А.М., Коварский А.Л.* Спиновые метки и зонды в физикохимии полимеров. М.: Наука, 1986.
12. *Дегтярев Е.Н., Похолок Т.В., Парицкий Г.Б., Якимченко О.Е.* // Журн. физ. химии. 1994. Т. 68. № 3. С. 461.
13. *Glamalka D.H., Kenion G.B., Church D.F., Pryor W.A.* // J. Am. Chem. Soc. 1987. V. 109. № 23. P. 7059.
14. *Comprehensive Chemical Kinetics*. Amsterdam: Elsevier, 1975. V. 14. P. 425.
15. *Ahrens W., Bernolt A.* // Tetrahedron Lett. 1973. № 43. P. 4281.
16. *Chon S., Nelson J.A., Spencer T.A.* // J. Org. Chem. 1974. V. 39. № 16. P. 2356.
17. *Денисов Е.Т.* Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия, 1990.
18. *Crayaston J.A., Kakouris C., Walton J.C.* // Magnet. Res. 1992. V. 30. № 1. P. 77.
19. *Бучаченко А.Л., Вассерман А.М.* Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973.
20. *Birrell G.B., Van S.P., Griffith O.K.* // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P. 2451.
21. *Лившиц В.А., Кузнецов В.А., Барашкова И.И., Вассерман А.М.* // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 5. С. 1085.

Formation of Spin-Labeled Macromolecules in Reactions of Elastomers with Nitrogen Dioxide

T. V. Pokholok and G. B. Pariiskii

*Emanuel Institute of Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia*

A simple method is suggested for the introduction of spin labels (nitroxyl fragments) into rubber macromolecules via their reaction of gaseous nitrogen dioxide (NO_2) with the double bonds in the block polymer materials including polyisoprene (PI, SKI-3S grade) an ethylene-propylene-dicyclopentadiene terpolymer (EPDT, SKEPT-40 grade). The results of EPR measurements showed that both elastomers formed stable macromolecular nitroxyl radicals stable at temperatures up to 373 K. The parameters of EPR spectra of the PI samples spin-labeled in this way were measured for the polymer in solution and in the bulk in the temperature interval 77–373 K. The laws of nitroxyl radical accumulation in the nitrogen dioxide atmosphere at $[\text{NO}_2]_{\text{gas}} = (0.01–2.3) \times 10^{-3}$ mol/l and in an $\text{NO}_2 + \text{O}_2$ mixture was studied and the possible stages of this process were considered. The spin-labeled samples were used to estimate the correlation times for the rotational diffusion of PI macromolecules in dilute solutions at 293 K and in the bulk polymer at 293–373 K. It is demonstrated that the correlation times and their temperature dependence agree with data reported in the literature on the correlation times determined by spin labels and spin probes of different types.