

УДК 541.64:543.422.25:539.199

## СПЕКТРЫ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРОННО-ЯДЕРНОГО РЕЗОНАНСА И СТЕРЕОКОНФИГУРАЦИЯ МАКРОРАДИКАЛОВ В ОБЛУЧЕННОМ ИЗОТАКТИЧЕСКОМ ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

© 2001 г. Э. Е. Томашевский, Н. Г. Квачадзе

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

Поступила в редакцию 01.08.2000 г.

Принята в печать 08.11.2000 г.

Осуществлена регистрация и проведен анализ спектров двойного электронно-ядерного резонанса макрорадикалов  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$ , созданных облучением в ориентированных образцах изотактического ПП. Определены константы СТВ для протонов  $\alpha$ -метильной и  $\beta$ -метиленовых групп радикала, оценены константы для удаленных протонов. Установлено конформационное строение макрорадикалов. Отщепление атомов водорода в макромолекулах изотактического ПП приводит к увеличению углов внутреннего вращения по связям  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  в транс- и гоши-участках радикала, а также к наклону и внеплоскостной деформации радикального центра  $\text{C}_\beta\dot{\text{C}}_\alpha(\text{C}_{\text{Me}})\text{C}_\beta$ . Методом двойного электронно-ядерного резонанса зафиксировано образование радикалов при облучении не только в кристаллических, но и в нерегулярных областях ПП.

Свободные радикалы, возникающие при радиолизе полипропилена, исследовали в ряде работ методом ЭПР-спектроскопии [1, 2]. Было установлено, что при комнатной и умеренно низких температурах в облученном ПП стабилизируются радикалы срединного типа [3–5]



Макрорадикалы в изотактическом и атактическом ПП различаются по конформационному строению [4, 5]. Спектр ЭПР радикалов в изотактическом ПП состоит из 17 (при плохом разрешении из 9) линий СТС общей протяженностью в 168 Гц. Согласно работам [3, 4], изотропное расщепление на протонах вращающейся метильной группы равно  $a_\beta(\text{CH}_3) = 21$  Гц, расщепления на протонах метиленовых групп попарно равны и составляют  $a_{\beta_1} = a_{\beta_3} = 42$  Гц и  $a_{\beta_2} = a_{\beta_4} = 10$  Гц. Анализ СТС спектров ЭПР, проведенный в работе [5], позволил обнаружить наличие некоторой магнитной неэк-

вивалентности между метиленовыми группами в облученном изотактическом ПП.

В настоящей работе для определения констант СТВ и выяснения пространственного строения макрорадикалов в ориентированном изотактическом ПП использовали метод двойного электронно-ядерного резонанса (ДЭЯР). Опыты проводили на облученных образцах ориентированного полимера с кратностью вытяжки около 11. Облучение образцов осуществляли при комнатной температуре, поглощенная доза не превышала 50 кДж/кг. Спектры ДЭЯР записывали на лабораторном спектрометре [6], работающем на микроволновой частоте 35 ГГц.

### СПЕКТРЫ МАКРОРАДИКАЛОВ

На рис. 1 показаны спектры ЭПР и ДЭЯР срединных радикалов, зарегистрированные при расположении оси вытяжки  $L$  облученного образца вдоль и поперек магнитного поля  $H$ . Спектры ЭПР аналогичны опубликованным в литературе. В спектрах ДЭЯР наблюдается поглощение в области свободного протонного резонанса  $v_0$  и регистрируется ряд полос поглощения, принадлежащих

E-mail: Nina.Kvachadze@pop.ioffe.rssi.ru (Квачадзе Нина Гурамовна)

протонам, находящимся в разных положениях относительно неспаренного электрона. Наиболее интенсивная линия относится к протонам вращающейся метильной группы. Настройка на разные компоненты СТС (рис. 1А, компоненты *a*, *b*, *c*) приводит к изменению интенсивности сигнала двойного резонанса. При настройке на внутреннюю компоненту (*c*) спектре ЭПР в спектре ДЭЯР была обнаружена [7] линия поглощения, расположенная на высокочастотном склоне полосы поглощения протонов метильной группы (рис. 2). Эта дополнительная линия принадлежит радикалу ( $R_2$ ) с меньшей протяженностью спектра ЭПР, чем для основного радикала  $R_1$ .

Чтобы выяснить характер спектра ЭПР второго радикала  $R_2$ , была осуществлена магнитная развертка сигнала ДЭЯР при настройке на частоту двойного резонанса протонов метильной группы  $v_1 = 84.5$  МГц основного радикала и на частоту неизвестной полосы  $v_2 = 90$  МГц. Полученные результаты показаны на рис. 3. Зависимость интенсивности двойного резонанса  $I_1(v_1) = f_1(H)$  от напряженности поля для основной полосы представляет собой спектр из восьми линий, положение которых повторяет восемь из девяти линий спектра ЭПР. Исключение составляет низкополевая линия ЭПР, где сигнал ДЭЯР отсутствует. Качественно аналогичную картину наблюдали при регистрации ДЭЯР от протонов вращающейся метильной группы для радикалов вида  $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-$  в облученных монокристаллах органических соединений [8, 9] и объяснили различием времен кросс-релаксации  $T_x$  и  $T_{xx}$ , определяющих интенсивность сигнала ДЭЯР протонов метильной группы.

Зависимость  $I_2(v_2) = f_2(H)$  для неизвестной полосы ДЭЯР иная, чем  $f_1(H)$  (рис. 3). Здесь наблюдается лишь пять линий, чему в спектре ЭПР должно было бы соответствовать шесть линий с полной протяженностью по полю около 130–140 Гс, принадлежащих радикалу  $R_2$ . По числу компонент СТС и величинам расщеплений в магнитном поле радикал  $R_2$  сходен со средним радикалом в облученном атактическом ПП. Согласно работам [4, 5], спектр срединных радикалов в атактическом ПП состоит из шести компонент СТС общей протяженностью в 130 Гс при величинах расщеплений, равных  $a_\beta(\text{CH}_3) = 23$  Гс;  $a_{\beta 1} = a_{\beta 3} = 30$  Гс;  $a_{\beta 2} = a_{\beta 4} = 2-4$  Гс. Полосу поглощения в спектре ДЭЯР в районе 90 МГц можно приписать протонам вращающейся метильной группы радикала  $R_2$ . Из соотношения интенсивностей сигналов ДЭЯР на частотах 84.5 и 90 МГц следует, что доля радикалов  $R_2$  составляет ~20% от количества радикалов  $R_1$ .

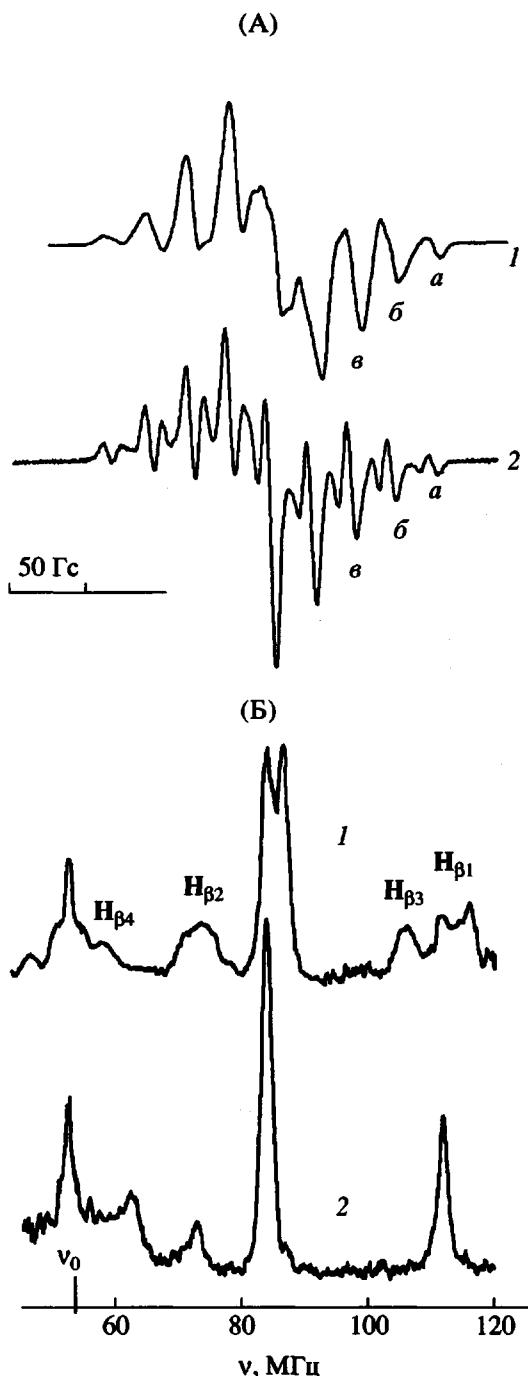


Рис. 1. Спектры ЭПР (А) и ДЭЯР (Б) макрорадикалов в облученном изотактическом ПП при  $-130^\circ\text{C}$ . 1 –  $L \perp H$ , 2 –  $L \parallel H$ . (Спектры ДЭЯР записаны при настройке на линию *b* спектра ЭПР).

## КОНСТАНТЫ СТС

### Протоны $\alpha$ -метильной группы

Регистрация спектров ДЭЯР при различных положениях облученного ориентированного образца в магнитном поле дает возможность оце-

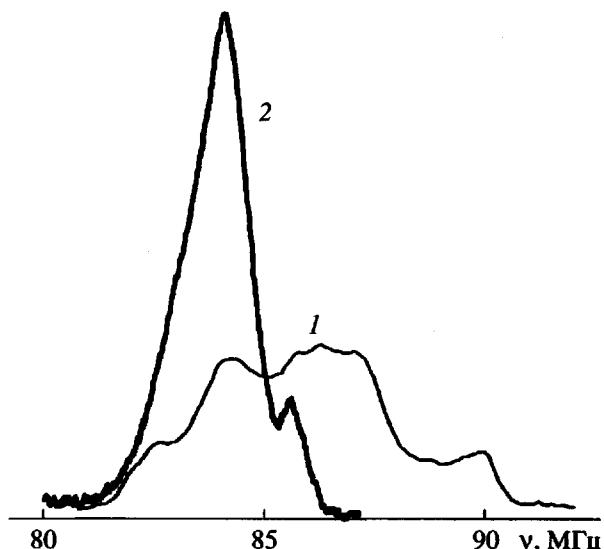


Рис. 2. Спектры ДЭЯР протонов метильных групп при настройке на линии в спектра ЭПР.  $T = -130^{\circ}\text{C}$ .  
1 –  $L \perp H$ , 2 –  $L \parallel H$ .

нить константы СТВ. Тензор анизотропного СТВ с протонами вращающейся метильной группы в радикалах вида  $-\dot{\text{C}}_{\alpha}-\text{CH}_3$  является практически аксиально симметричным, а его главная ось на-

правлена вдоль связи  $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\text{Me}}$  [10]. Для анализа спектров можно воспользоваться приближением точечных магнитных диполей. При расположении образца вдоль поля анизотропная компонента СТВ равна  $b_{\parallel} = B(3\cos^2\alpha_{\parallel} - 1)$ , где  $\alpha_{\parallel}$  – угол между направлением магнитного поля и вектором  $\text{C}_{\alpha}-\text{C}_{\text{Me}}$ . При поперечном расположении образца протяженность полосы двойного резонанса определяется значениями  $b_{\perp}(1) = -B$  и  $b_{\perp}(2) = B(3\sin^2\alpha_{\parallel} - 1)$ .

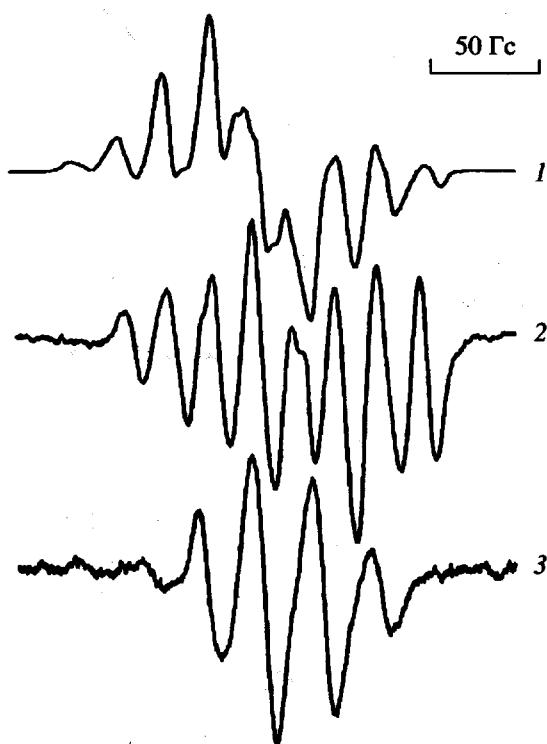


Рис. 3. Магнитная развертка интенсивности сигнала. 1 – ЭПР; 2 и 3 – ДЭЯР на частоте 84.5 (2) и 90 МГц (3).

На рис. 2 показаны спектры ДЭЯР, записанные в частотном диапазоне 80–90 МГц, принадлежащие протонам метильных групп обоих радикалов  $R_1$  и  $R_2$ . Полученные спектры можно рассматривать как наложение центральной более интенсивной полосы и двух менее интенсивных полос, смещенных по частоте. При настройке на линии  $a$  и  $b$  спектра ЭПР полосы радикала  $R_2$  пропадают, а особенности спектров  $R_1$  (наличие низкочастотного крыла на склоне полосы при  $L \perp H$  и асимметрия линии при  $L \parallel H$ ) сохраняются. Для разделения компонент было проведено компьютерное моделирование формы спектров [7], лучшим образом удовлетворяющее эксперименту. По выделенным трем участкам спектра ДЭЯР были определены положения максимумов в линиях поглощения при  $L \parallel H$  и границы полос двойного резонанса  $\nu_{\perp}(1)$  и  $\nu_{\perp}(2)$  при  $L \perp H$ . По значениям  $\nu_{\perp}(1)$ ,  $\nu_{\perp}(2)$  и  $\nu_{\parallel}$  были рассчитаны константы изотропного

$$a_{\text{Me}} = 2(\bar{\nu} - \nu_0), \quad \text{где } \bar{\nu} = [(\nu_{\perp}(1) + \nu_{\perp}(2) + \nu_{\parallel})/3]$$

и анизотропного СТВ

$$B_{Me} = 2(v_{\perp}(1) - \bar{v})$$

для протонов метильной группы, а также углы наклона связи  $C_{\alpha}-C_{Me}$  к оси ориентации полимера  $\alpha_L = \alpha_{\parallel}$ .

Для основного радикала  $R_1$  получены следующие значения констант и углов. Центральный участок спектра протонов  $CH_3$ -группы:  $a_{Me} = 62.5$  МГц,  $B_{Me} = 3.0$  МГц,  $\alpha_L = 70^\circ$ ; низкочастотный участок спектра протонов  $CH_3$ -группы:  $a_{Me} = 60.0$  МГц,  $B_{Me} = 3.0$  МГц,  $\alpha_L = 67^\circ$ .

Для дополнительного радикала  $R_2$  (высокочастотный участок спектра ДЭЯР протонов группы  $CH_3$ ) соответствующие величины равны:  $a_{Me} = 64.4$  МГц,  $B_{Me} = 3.2$  МГц,  $\alpha_L = 75^\circ$ .

Полученные результаты показывают, что стабилизирующиеся в облученном ПП срединные радикалы различаются по ориентации, которая характеризуется углом  $\alpha_L$ , и по величине константы изотропного СТВ метильных протонов. Поскольку химическое строение радикалов одинаково, изменение спиновой плотности на протонах метильной группы радикалов  $R_1$ , по-видимому, вызвано некoplanарным строением радикального центра, возникновением пирамидальной структуры. Согласно квантово-химическим расчетам [11, 12], константа изотропного СТВ с  $\beta$ -протонами зависит от конфигурации радикального центра и понижается с уменьшением валентного угла  $\angle C_{\beta}C_{\alpha}C_{\beta}$ , значение которого для плоской структуры равно  $120^\circ$ .

#### Протоны $\beta$ -метиленовых групп

Интенсивность сигналов двойного резонанса от протонов  $\beta$ -метиленовых групп недостаточно велика, поэтому по спектрам ДЭЯР удалось определить константы СТВ только для радикала  $R_1$ . В спектре ДЭЯР, зарегистрированном при  $L \perp H$ ,  $\beta$ -протонам принадлежат четыре полосы поглощения, при  $L \parallel H$  высокочастотные полосы практически сливаются в одну. Отнесение линий спектра, указанное на рис. 1Б, основано на характере изменения анизотропной компоненты расщепления при изменении ориентации образца в магнитном поле.

Значения констант анизотропного СТВ, определенные по спектрам ДЭЯР, составляют  $b_{\perp}(1) = +8$ ,  $b_{\perp}(2) = -6$  и  $b_{\parallel} = -2$  МГц для  $\beta$ -протонов *транс*-участка радикала и  $b_{\perp}(1) = b_{\perp}(2) = -2.5$  и  $b_{\parallel} = +5$  МГц для  $\beta$ -протонов *гости*-участка радикала. Отметим, что значения констант анизотропного СТВ для *транс*-метиленовой группы оказываются близкими к главным значениям тензора анизотропного СТВ [13]. Следовательно, ось положительного значения  $C_{\alpha}-H_{\beta r}$  в этой группе расположена под углом, близким к прямому по отношению к оси ориентации полимера.

Четыре  $\beta$ -протона имеют разные значения констант изотропного СТВ. Для протонов  $H_{\beta 1}$  и  $H_{\beta 2}$  *транс*-участка радикала они равны  $a_{\beta 1} = 118.6$  и  $a_{\beta 2} = 41$  МГц, для протонов  $H_{\beta 3}$  и  $H_{\beta 4}$  *гости*-участка  $a_{\beta 1} = 106$  и  $a_{\beta 2} = 14.5$  МГц.

Константы изотропного СТВ с  $\beta$ -протонами зависят от конформации радикала [14, 15]. Конформация спиральной молекулы в изотактическом ПП, согласно работе [16], характеризуется углами внутреннего вращения, равными  $\Phi_r = 0^\circ$  и  $\Phi_r = 120^\circ$ . Углы внутреннего вращения по связям  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  в радикале можно оценить так же, как в работе [17], исходя из угловой зависимости констант изотропного СТВ

$$a_{\beta 1, \beta 2} = A_{\beta} \cos^2 \theta_{1,2} = A_{\beta} \cos^2(32^\circ \pm \varphi) \quad (1)$$

Рассчитанные по экспериментальным данным значения величин  $A_{\beta}$  и  $\varphi$  для  $\beta$ -протонов двух метиленовых групп оказались следующими: *транс*-участок радикала  $A_{\beta r} = 122$  МГц,  $\varphi_r = 22^\circ$ ; *гости*-участок радикала  $A_{\beta g} = 107$ ,  $\varphi_g = 144^\circ$ .

Значение  $A_{\beta r}$  совпало со средним значением  $A_{\beta}(Me) = 2a_{\beta}(Me) = 122.5$  МГц для протонов свободно вращающейся метильной группы. Величина  $A_{\beta g}$  оказалась меньше, чем  $A_{\beta r}$ . Причиной расхождения между  $A_{\beta r}$  и  $A_{\beta g}$ , по-видимому, является возникновение деформации валентных углов в *гости*-участке радикала в связи с ограниченной возможностью внутреннего вращения по связи  $C_{\alpha}-C_{\beta g}$ .

Другим существенным обстоятельством могло быть влияние теплового движения, приводящее к усреднению констант изотропного СТВ. Усредненные значения  $a_{\beta 1, \beta 2}$  описываются уравнением [18]

$$a_{\beta 1, \beta 2} = A_1 + A_2 \cos^2 \theta_{01, 02}, \quad (2)$$

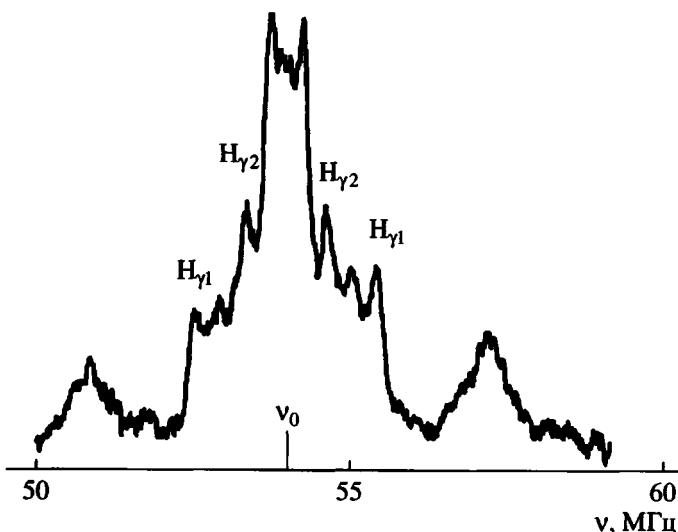
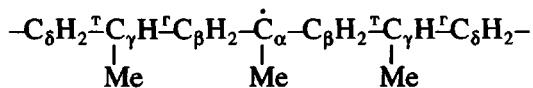


Рис. 4. Спектр ДЭЯР удаленных протонов при  $18^{\circ}\text{C}$  и  $L \parallel H$ .

где  $\theta_0$  – равновесная величина угла между осью  $\pi$ -орбитали неспаренного электрона и плоскостью  $C_\alpha C_\beta H_\beta$ . Коэффициенты  $A_1$  и  $A_2$  зависят от амплитуды крутых колебаний. В случае свободного вращения вокруг связи  $C_\alpha-C_\beta$  константа  $a_\beta = A_\beta/2$ . Постоянное слагаемое  $A_1$  не должно превышать разность между  $A_\beta$  и максимальным значением  $a_{\beta\max}$ , тогда угол  $\theta_0 = 0^\circ$ . В наших опытах  $A_1 < 6$  МГц. Формально можно описать экспериментальные данные с единными значениями величин  $A_1$  и  $A_2$ . Однако расчет по формуле (2) приводит к различиям в величине двугранных углов между плоскостями  $C_\alpha C_\beta H_\beta$  и  $C_\alpha C_\beta H_\beta$  для *транс*- и *гоши*-метиленовых групп, т.е. к различию валентных углов  $\angle H_\beta C_\beta H_\beta$ . В предельном случае при  $A_1 = 6$  МГц и  $A_2 = a_{\beta\max} - 2A_1 = 113$  МГц оба значения двугранного угла оказываются завышенными ( $126^\circ$  вместо  $116^\circ$ ). Эти противоречия указывают на то, что стереоконфигурация макрорадикала в ПП является достаточно сложной и не сводится только к изменению углов внутреннего вращения.

#### Удаленные протоны

Стереоструктура макрорадикалов в изотактическом ПП проявляется также в спектрах дальнего СТВ. Удаленные протоны *транс*- и *гоши*-конформеров радикала



по-разному расположены относительно радиального центра, что приводит к различиям в значениях констант СТВ. Спектры ДЭЯР удаленных протонов в ПП оказываются более сложными, чем для радикалов в облученном ПЭ [19, 20] или ПА-6 [7].

На рис. 4 показан спектр ДЭЯР в частотной области удаленных протонов, записанный при расположении образца вдоль магнитного поля и настройке на линию  $b$  спектра ЭПР. В спектре можно выделить пять пар линий, расщепления между которыми  $\Delta\nu = \nu_+ + \nu_-$  составляют 6.7; 3.0; 2.1; 1.3 и 0.5 МГц. При настройке на линию  $a$  спектра ЭПР в спектре ДЭЯР наблюдалась дополнительно еще одна пара линий с расщеплением 9 МГц.

Зарегистрированный спектр ДЭЯР можно интерпретировать, используя результаты, полученные для ПЭ. В облученном ПЭ срединный радикал сохраняет практически неизменной конформацию *транс*-зигзага. Константы СТВ для  $\gamma$ -протонов равны:  $a_\gamma = (-) 1.9$  МГц и  $B_\gamma = 3.2$  МГц [19], а расщепление в спектре ДЭЯР при  $L \parallel H$  составляет 2.85 МГц.

По аналогии с ПЭ линии с расщеплением 3.0 МГц в спектре ДЭЯР облученного ПП следует приписать  $\gamma$ -протону *транс*-участка макрорадикала. Линии другого  $\gamma$ -протона должны иметь меньшее расщепление. Расположенный в *гоши*-участке радикала  $\gamma$ -протон находится под большим углом к оси ориентации  $\alpha_L = 50^\circ$ , а компонента анизотроп-

ногого СТВ равняется  $b_{\gamma}^{\parallel} = B_{\gamma}(3\cos^2\alpha_L - 1) = 0.8$  МГц. Этому значению удовлетворяет линия в спектре ДЭЯР с расщеплением  $(-)a_{\gamma} + b_{\gamma}^{\parallel} = (-)1.3$  МГц. Константа изотропного СТВ для  $\gamma$ -протона *гош*-участка  $a_{\gamma}$  оказывается равной  $(-)2.1$  МГц.

Расщепления на  $\delta$ -протонах в срединных радикалах со структурой *транс*-зигзага невелики [7, 19]. Нами был выполнен ориентировочный расчет констант анизотропного СТВ для протонов  $\delta$ -метиленовых групп и вращающихся  $\delta$ -метильных групп радикалов изотактического ПП с использованием кристаллографических данных [16] о геометрии расположения атомов в кристаллитах полимера. Результаты расчетов показали, что значения  $b_{\delta}^{\parallel}$  при  $L \parallel H$  лежат в пределах 0.3–2.0 МГц, и лишь для одного из  $\delta$ -протонов анизотропная компонента расщепления оказалась сравнимой с  $b_{\delta}^{\parallel}$  (max) = 4.8 МГц.

На опыте были зарегистрированы линии с расщеплением 6.7 МГц, превосходящим величину  $b_{\delta}^{\parallel}$  (max). Появление линий с таким расщеплением связано со стереоспецифическим характером изотропного СТВ [21]. В ПП три из четырех протонов  $\delta$ -метиленовых групп находятся в *гош*- и один – в *транс*-положении к углеродному остову радикала. В последнем случае изотропное СТВ может вносить заметный вклад в величину расщепления на  $\delta$ -протоне:  $a_{\delta} + b_{\delta}$ .

#### Геометрия радикала

Полимерные цепи в кристаллитах изотактического ПП образуют спиральную структуру типа 3<sub>1</sub> [16, 22, 23]. Углы внутреннего вращения по связям C–C равны  $\varphi_r = 0^\circ$  и  $\varphi_t = 120^\circ$ , валентный угол между атомами углерода полимерной цепи  $\angle CCC = 114^\circ$ , длина связей  $R_{C-C} = 1.54$  Å,  $R_{C-H} = 1.09$  Å. Каждая вторая из скелетных связей C–C расположена вдоль оси ориентации.

Отщепление атома водорода приводит к изменению локальной геометрии. Валентный угол  $\angle C_{\beta}C_{\alpha}C_{\beta}$  в  $\pi$ -электронном радикале увеличивается до  $120^\circ$ , длина связей  $C_{\alpha}-C_{\beta}$  и  $C_{\alpha}-C_{Me}$  уменьшается, а  $\alpha$ -метильная группа смещается из начального положения. Предположительно, образовавшийся срединный радикал мог бы приобрести конфигурацию плоского центра с неискаженными *транс*- и *гош*-участками  $-TRG-$ , такими же, как в исходной структуре изотактического ПП, и  $\alpha$ -метильной группой, расположенной под углом

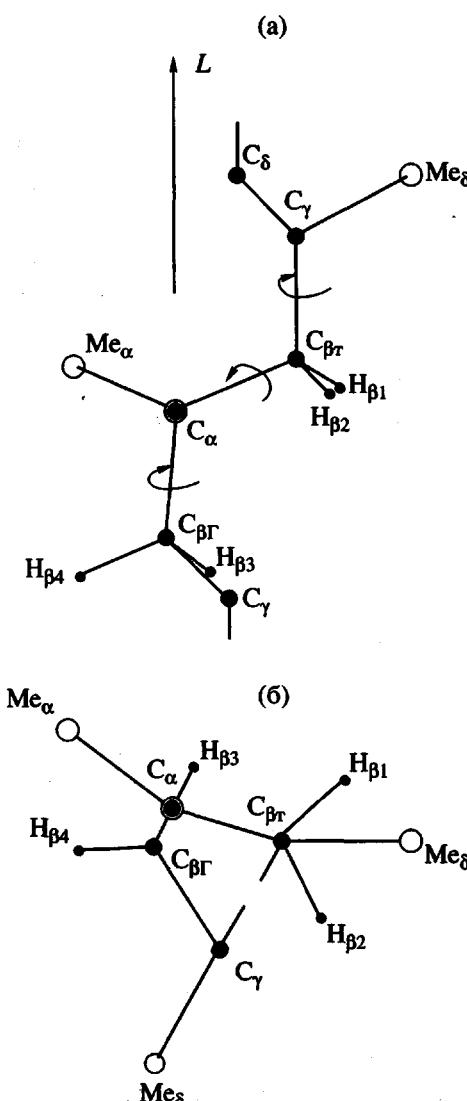


Рис. 5. Геометрия радикала в проекциях на плоскость параллельную (а) и перпендикулярную оси  $L$  (б).

$\alpha_L = 54^\circ - 60^\circ$  к оси ориентации полимера. Полученные нами данные показывают, что радикал находится в измененном ориентационном и конформационном состояниях, причем наблюдаемые отклонения взаимосвязаны.

Конформационные изменения в радикалах изотактического ПП оказываются довольно значительными, что обусловлено особенностями молекулярной структуры и стерическими препятствиями для смещения громоздкой метильной группы. Конформация радикала  $-T^*RG^*$  характеризуется углами внутреннего вращения на  $\sim 20^\circ$ , превышающими первоначальные значения для макромолекулы.

Угол наклона  $\alpha$ -метильной группы увеличивается и достигает  $\alpha_L = 67^\circ - 70^\circ$ . Результатом внутреннего вращения по связи  $C_{\beta\Gamma}-C_\alpha$  в *транс*-участке радикала при фиксированном положении атома  $C_{\beta\Gamma}$  является наклон плоскости  $C_\beta C_\alpha C_\beta$  относительно оси спиральной молекулы (рис. 5). Наклон этой плоскости и некопланарное расположение атома углерода  $\alpha$ -метильной группы приводят к увеличению угла  $\alpha_L$ . Наклон плоскости  $C_\beta C_\alpha C_\beta$  является также причиной деформации валентного угла  $C_\alpha C_\beta C_\gamma$  в *гош*-участке радикала. Изменение конформационных углов  $\varphi_t$  и  $\varphi_r$  должно сопровождаться вращением по связям  $C_\beta-C_\gamma$  или  $C_\gamma-C_\delta$ , компенсирующим деформацию скелета макрорадикала.

Методом ДЭЯР в облученном ПП был обнаружен второй срединный радикал  $R_2$ , образование которого могло иметь место в нерегулярных областях полимера. СТС спектра радикала  $R_2$  удовлетворяет конфигурация, в которой обе  $\beta$ -метиленовые группы находятся в *гош*-конформациях:  $-GRG-$ . Формально допустимы разные комбинации углов внутреннего вращения:  $\varphi_1 = \varphi_2 = 120^\circ$ ;  $\varphi_1 = 60^\circ$ ,  $\varphi_2 = 120^\circ$ ;  $\varphi_1 = \varphi_2 = 60^\circ$ . Происхождение радикала  $R_2$  связано с наличием в полимере фрагментов макромолекул, конформация которых отличается от спирали типа 3<sub>1</sub>. Источником образования радикала  $R_2$  могли быть, в частности, включения синдиотактических форм ПП, в которых возможно существование устойчивых конформаций вида *TTGG* с углами внутреннего вращения  $0^\circ$ ,  $0^\circ$ ,  $-120^\circ$ ,  $-120^\circ$  [23].

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Милинчук В.К., Клинишонт Э.Р., Пшежецкий С.Я. Макрорадикалы. М.: Химия, 1980.
2. Ranby B., Rabek J.F. ESR Spectroscopy in Polymer Research. Berlin; Heidelberg; New York: Springer-Verlag, 1977.
3. Ayscough P.B., Munari S. // J. Polym. Sci. B. 1966. V. 4. № 7. P. 503.
4. Радциг В.А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 154.
5. Ooi T., Shiotsubo M., Hama Y., Shinohara K. // Polymer. 1975. V. 16. P. 510.
6. Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Приборы и техника эксперимента. 1988. № 6. С. 112.
7. Квачадзе Н.Г. Дис. ...канд. физ.-мат. наук СПб: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН, 1998.
8. Read S.F., Whiffen D.H. // Molec. Phys. 1967. V. 12. № 2. P. 159.
9. Matsuki K., Miyagawa I. // J. Chem. Phys. 1982. V. 76. № 8. P. 3945.
10. Morton J.R., Horsefield A. // J. Chem. Phys. 1961. V. 35. № 3. P. 1142.
11. Абронин И.А., Жидомиров Г.М. // Физика молекул. Киев: Наукова думка, 1975. Вып. 1. С. 47.
12. Ellinger Y., Subra R., Levy B., Millie P., Barthier G. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 1. P. 10.
13. Pooley D., Whiffen D.H. // Molec. Phys. 1961. V. 4. № 1. P. 81.
14. Heller C., MacConnel H.H. // J. Chem. Phys. 1960. V. 32. P. 1535.
15. Бутягин П.Ю., Дубинская А.М., Радциг В.А. // Успехи химии. 1969. Т. 38. № 4. С. 593.
16. Natta G., Corradini P. // Nuovo Cimento 1960 Suppl. V. 15. Ser. 10. № 1. P. 40.
17. Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Высокомолек. соед. Б. 1994. Т. 36. № 9. С. 1559.
18. Stone E.W., Maki A.H. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 1326.
19. Квачадзе Н.Г., Томашевский Э.Е. // Физика твердого тела. 1994. Т. 36. № 5. С. 1526.
20. Томашевский Э.Е., Квачадзе Н.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 10. С. 1788.
21. Ingold K.V., Nonhebel D.C., Walton J.C. // J. Chem. Phys. 1986. V. 90. № 13. P. 2859.
22. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.: Химия, 1965. Т. 1.
23. Бирштейн Т.М., Птицын О.Б. Конформации макромолекул. М.: Наука, 1964.

## Electron Nuclear Double Resonance Spectra and Stereoconfiguration of Macroradicals in Irradiated Isotactic Polypropylene

E. E. Tomashevskii and N. G. Kvachadze

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

**Abstract**—Electron nuclear double resonance spectra of the macroradicals  $-\text{CH}_2-\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-$  produced by irradiation in oriented samples of isotactic PP were recorded and analyzed. The HFC constants were measured for the  $\alpha$ -methyl and  $\beta$ -methylene protons of the radical and estimated for remote protons. The conformational structure of the macroradicals was established. The abstraction of hydrogen atoms from isotactic PP macromolecules leads to an increase in the internal rotation angles about  $\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$  bonds in the *trans*- and *gauche*-segments of the radical, as well to tilting and out-of-plane bending of the radical center  $\text{C}_\beta\dot{\text{C}}_\alpha(\text{C}_{\text{Me}})\text{C}_\beta$ . By the electron nuclear double resonance technique, the formation of radicals upon irradiation is detected not only in crystalline but also in irregular regions of PP.