

А. М. ВАССЕРМАН, Л. И. АНЦИФЕРОВА, Е. С. ОСИПОВА,
А. Л. БУЧАЧЕНКО

НОВЫЙ ПАРАМАГНИТНЫЙ ЗОНД ДЛЯ ЖЕСТКИХ ПОЛИМЕРОВ

(Представлено академиком Н. М. Эмануэлем 4 II 1975)

Метод парамагнитного зонда получил в последнее время широкое распространение и популярность (^{1, 2}). Для исследования молекулярных движений и структуры полимеров в качестве зонда обычно используются стабильные нитроксильные радикалы, устойчивые в широком интервале температур. С их помощью можно измерять времена корреляции вращательной диффузии в интервале $5 \cdot 10^{-11} - 1 \cdot 10^{-7}$ сек. При меньших временах корреляции спектры э.п.р. радикалов-зондов не зависят от вращательной диффузии. По этой причине нитроксильные радикалы не могут зондировать структуру и молекулярные движения при температурах существенно ниже температуры стеклования, а также в сильно сшитых полимерах, полимерах с жесткой структурой и т. д.

Для исследования полимеров с плотной упаковкой и ограниченной молекулярной подвижностью необходимо использовать радикалы-зонды малых размеров. В настоящей работе для оценки молекулярной подвижности в полимерах предлагается использовать радикалы NO_2 , молекулярные размеры которых меньше, чем обычно используемых нитроксильных радикалов (в NO_2 длина NO связи 1,24 Å, угол ONO равен 132° (³)).

Спектр э.п.р. NO_2 изучен достаточно подробно (⁴). В различных органических растворителях при температуре выше 0° обычно наблюдается одиночная синглетная линия почти лоренцевой формы с шириной ~ 150 э и g -фактором равным $\sim 2,00$. Сверхтонкую структуру спектра не удается разрешить даже при уменьшении концентрации NO_2 до минимально обнаруживаемой. По мнению авторов работы (⁴), большая ширина линии поглощения обусловлена, во-первых, быстрой и обратимой реакцией димеризации радикалов в жидкости и, во-вторых, спин-вращательной релаксацией. В быстро замороженных растворах спектр э.п.р. NO_2 наблюдать не удается, что связано, по-видимому, с димеризацией (известно, что ниже 0° NO_2 существует исключительно в виде димера; степень диссоциации N_2O_4 возрастает с ростом температуры и составляет 19% при 26° , 40% при 49° , 89% при 100° и 98,7% при 135°C (⁵)).

Параметры спектров э.п.р. радикала NO_2 в монокристалле NaNO_2 равны: $g_{xx}=2,0057$, $g_{yy}=1,9910$, $g_{zz}=2,0015$, $B_{xx}=-5,27$, $B_{yy}=-7,95$, $B_{zz}=13,27$ э, $A_{\text{азо}}=54,7$ э (⁴). (Система координат выбрана таким образом, что ось z направлена по биссектрисе угла ONO и лежит в плоскости радикала, ось x — перпендикулярна плоскости радикала). Близкие значения параметров получены при исследовании хаотически ориентированных радикалов, замороженных во льду при 77°K ; в последнем случае радикалы получались фотоллизом замороженных водных растворов N_2O_4 (⁴). Из анализа спектров э.п.р. следует, что NO_2 — σ -электронный радикал, в котором значительная часть спиновой плотности находится на $2s$ -орбитали азота.

В наших экспериментах двуокись азота получалась разложением азотнокислого свинца по методике, описанной в работе (³); давление газа в ампуле при 20°C составляло ~ 500 мм рт. ст. Спектры э.п.р. записывались на спектрометре Varian E-4.

При исследовании спектров э.п.р. двуокиси азота в жидкости — вазелиновом масле — получены результаты, аналогичные результатам работы (4). При 20° С наблюдается синглет с шириной ~150 э, интенсивность которого возрастает с ростом температуры. При замораживании раствора сигнал э.п.р. исчезает.

Иная картина наблюдается при исследовании спектров э.п.р. двуокиси азота в жестких полимерах. В качестве жестких полимерных матриц были взяты ненасыщенные полиэфирные смолы — продукты поликонденсации этиленгликоля и малеинового и хлорэндикового ангидридов. Отверждение

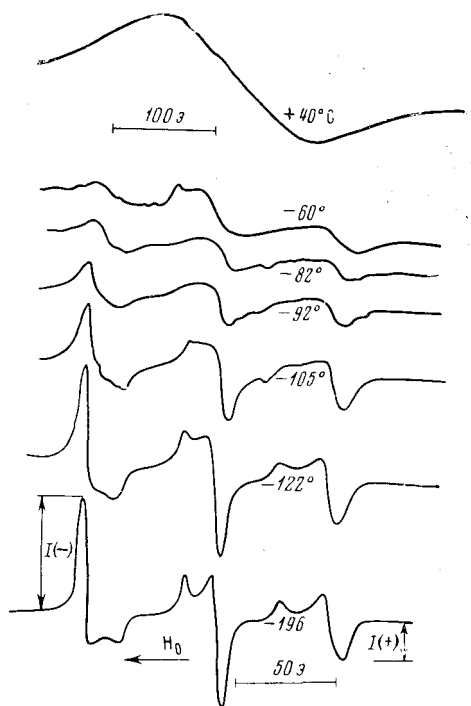


Рис. 1

Рис. 1. Спектры э.п.р. двуокиси азота в полимере I при разных температурах

Рис. 2. Теоретические спектры э.п.р. двуокиси азота при разных временах корреляции

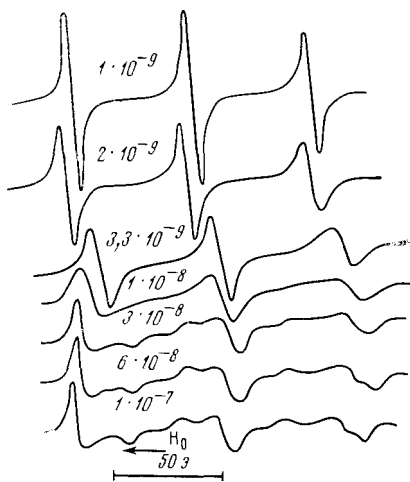


Рис. 2

смола проводилось диметакрилатом триэтиленгликоля (полимер I) или диакрилатом диэтиленгликоля (полимер II). В результате отверждения получены аморфные сетчатые полимеры с температурой стеклования около 80° С.

При температуре -196° в полимерах I и II наблюдается спектр э.п.р., идентичный спектру э.п.р. двуокиси азота в замороженном льду, (см. (4)). При повышении температуры вид спектра изменяется (рис. 1) и при температуре выше -60° сигнал, состоящий из трех линий, настолько уширяется, что практически исчезает. При дальнейшем повышении температуры (при -10°) появляется синглет с шириной 150 э, интенсивность которого возрастает с ростом температуры. Для того чтобы из спектров, приведенных на рис. 1, определить времена корреляции вращательной диффузии радикала, были проведены теоретические расчеты спектров э.п.р. по методу, изложенному в работе (6). Принималось, что радикал изменяет свою ориентацию скачком на произвольный угол со средним временем жизни между скачками τ_c , которое является временем корреляции вращательной диффузии. При расчете использовались параметры радикала NO_2 , приведенные выше. Ширина линии, обусловленная перазрешенной с.т.с., принималась равной 2,3 э. На рис. 2 приведены спектры э.п.р. двуокиси азота, рассчитанные при различных временах корреляции.

Сопоставление теоретических спектров с экспериментальными показывает, что имеет место качественное соответствие теории и эксперимента при температуре ниже -60° . При более высоких температурах ширина линии спектра э.п.р. двуокиси азота в исследованных полимерах, по-видимому, определяется главным образом не анизотропией g - и A -тензоров, а другими факторами, в частности, спин-вращательной релаксацией.

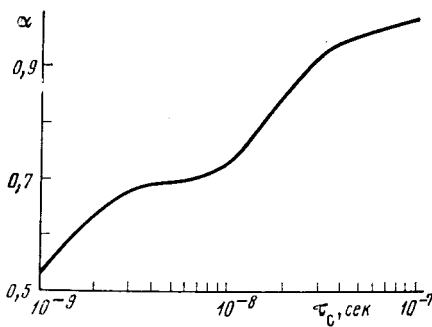


Рис. 3

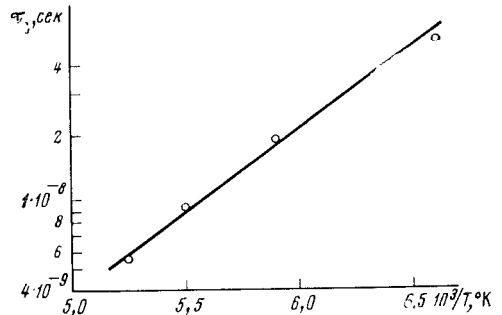


Рис. 4

Рис. 3. Теоретическая зависимость параметра α от времени корреляции

Рис. 4. Температурная зависимость времени корреляции вращения двуокиси азота в полимере I

Был выбран параметр, позволяющий сравнивать экспериментальные спектры с теоретическими. Проведенный анализ показал, что наиболее удобным параметром (α) является отношение интенсивностей линий спектра, лежащих в высоких и низких полях, к апалогичному отношению при времени корреляции $\tau_c = 1 \cdot 10^{-7}$ сек.

$$\alpha = \frac{I(-)/I(+)}{I_0(-)/I_0(+)}.$$

Здесь $I(\mp)$ — интенсивности линий в высоком и низком полях при времени корреляции τ_c , $I_0(\mp)$ — те же интенсивности при $\tau_c = 1 \cdot 10^{-7}$ сек. Зависимость параметра α от времени корреляции приведена на рис. 3. Из экспериментальных спектров рис. 1 с использованием параметра α были определены времена корреляции вращения двуокиси азота при разных температурах.

Значения времени корреляции в полимерах I и II практически совпадают, поэтому на рис. 4 приведены данные только для полимера I. В интервале температур от -120 до -80° температурная зависимость времени корреляции определяется выражением

$$\tau_c = 1,2 \cdot 10^{-12} \exp(3200/RT).$$

Сопоставим полученные значения энергии активации вращательной диффузии с энергией активации поступательной диффузии двуокиси азота или близких к ней по размерам молекул. Данные по поступательной диффузии газов в исследованных нами полимерах отсутствуют. Известно, однако, что при температурах ниже температуры стеклования в разных полимерах энергии активации поступательной диффузии молекул CO_2 , размеры которой близки к размерам NO_2 , составляют 6–10 ккал/моль (⁷). Близкие значения имеют энергии активации поступательной диффузии азота в полистироле (5,3 ккал/моль (⁸)), кислорода в поликарбонате (7,7 ккал/моль (⁷)), воды в поливинилацетате (6,4 ккал/моль (⁸)). Из сопоставления с энергией активации вращательной диффузии можно сделать вывод, что для небольших по размерам молекул при температурах ниже

$T_{ст}$ энергия активации вращательной диффузии меньше, чем поступательной.

Следует отметить, что спектры э.п.р. двуокиси азота при температуре -196° удается наблюдать и в других полимерах, таких как ацетат целлюлозы и полистирол. По-видимому, в жестких полимерах, в отличие от жидкостей, при замораживании образца не все радикалы NO_2 успевают рекомбинировать и остается неравновесная концентрация, фиксируемая методом э.п.р

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что для исследования молекулярных движений при температуре значительно ниже температуры стеклования можно успешно использовать двуокись азота в качестве парамагнитного зонда.

Авторы выражают признательность В. В. Ковриге за обсуждение результатов и Н. С. Наземец за помощь в расчетах.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
16 I 1975

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, В сб.: Успехи химии и физики полимеров, «Химия», 1973, стр. 33. ² А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман, Стабильные радикалы, «Химия», 1973. ³ Справочник химика, т. 1, М., Госхимиздат, 1962, стр. 347. ⁴ П. Эткинс, М. Саймонс, Спектры э.п.р. и строение неорганических радикалов, М., «Мир», 1970. ⁵ Ю. В. Карякин, И. И. Ангелов, Чистые химические реактивы М., Госхимиздат, 1955. ⁶ Н. Н. Корст, А. Н. Кузнецов и др., Теоретич. и эксп. хим., т. 8, 63 (1972). ⁷ J. Crank, G. S. Park, Diffusion in Polymers, London — N. Y., 1968. ⁸ В. А. Точин, Д. Н. Сапожников, Высокомолек. соед., т. А16, 605 (1974).